

Direction des bibliothèques

AVIS

Ce document a été numérisé par la Division de la gestion des documents et des archives de l'Université de Montréal.

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

This document was digitized by the Records Management & Archives Division of Université de Montréal.

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Complexes Indényle Ni^{II} Sans Phosphine Portant un Substituant

Hémilabile Amine et Pinceurs NC_{sp²}N Indène de Pd^{II} et de Pt^{II}

présenté par:

Jason A. Vachon

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
Maîtrise en Sciences
en Chimie

Août 2007

© Jason A. Vachon, 2007



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé:

**Complexes Indényle Ni^{II} Sans Phosphine Portant un Substituant Hémilabile
Amine et Pinceurs NC_{sp²}N Indène de Pd^{II} et de Pt^{II}**

présenté par:

Jason A. Vachon

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Dr. Garry S. Hanan

Président-rapporteur

Dr. Davit Zargarian

Directeur de recherche

Dr. Frank Schaper

Membre du jury

Sommaire

Une série de nouveaux complexes, $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{X})$ (Ind= indényle; R= H, Me, *i*-Pr, TMS; X= Cl, Br), a été préparée dans le cadre de ce projet de recherche par une réaction de métathèse entre des ligands organiques de lithium et des précurseurs métalliques de type $\text{Ni}(\text{L})_2\text{X}_2$ (L= THF, PPh_3 ; X= Br, Cl). L'intérêt pour ces complexes est créé par l'absence du ligand de phosphine neutre, qui autrefois était considérée essentiel pour leur stabilité.

Les particularités des ligands indényle de lithium disubstitués utilisés sont qu'ils permettent à la fois d'exercer une pression stérique sur la phosphine, par l'entremise du substituant R, et de stabiliser le métal grâce à un donneur hémilabile intramoléculaire. Cette combinaison permet d'obtenir un contrôle précis sur la phosphine lorsque les ligands sont coordonnés auprès du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour produire le complexe $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-}i\text{-Pr-Ind})\text{Ni}(\text{Cl})$ ou les complexes $(\eta^3:\eta^0-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (R= H, Me, *i*-Pr). D'un autre côté, l'utilisation du précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ en présence de ces mêmes ligands, a permis d'obtenir la série de complexes $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{Br})$ (R= H, Me, *i*-Pr, TMS).

L'étude des complexes à l'état solide et en solution a permis de constater qu'ils sont plus riches en électrons comparativement aux complexes avec phosphine. D'un autre côté, il n'a pas été possible d'observer un très grand effet *trans* provenant de l'amine en comparaison avec la phosphine. Enfin, les contraintes et les déformations produites par la formation de l'hétérométallacycle semblent minimales sur l'ensemble des complexes.

L'observation d'un produit rouge au point de contact du ligand organique de lithium et du précurseur métallique a incité à faire une étude mécanistique de formation. Des essais à basse température ont permis d'isoler l'intermédiaire rouge, le $(\eta^5\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)_2\text{Ni}$. L'ajout d'une source d'halogène à ce dernier permet d'obtenir le complexe $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{X})$ correspondant. Autrement, une série d'expériences a permis d'établir : l'importance de la présence d'un donneur neutre au sein du réacteur, que celui-ci soit lié de façon intramoléculaire à l'indène et qu'il soit suffisamment basique pour stabiliser le métal.

D'autre part, l'ionisation du complexe neutre a été possible par l'abstraction de l'halogène en ajoutant du NaBPh₄ ou de l'AgBPh₄. Ceci a permis de former les complexes cationiques, $[(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3-i\text{-Pr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ et $[(\eta^3:\eta^1-1-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)-3-R\text{-Ind})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$. L'analyse cristallographique a permis de constater que le substituant *i*-Pr n'est pas suffisamment encombrant pour empêcher la coordination de la phosphine sur l'espèce électroniquement insaturée. Toutefois, la formation du complexe de bis phosphine est évitée par la présence du bras intramoléculaire. Lorsqu'il n'y a pas de phosphine, une molécule de solvant stabilise le complexe.

La préparation et l'isolement d'intermédiaires catalytiques, *e.g.* les espèces présents lors de l'hydrosilylation du styrène, est un objectif important pour étudier les mécanismes de catalyse. Quelques essais pour former les cations en présence de styrène et de PhSiH₃ ont été entrepris et les résultats préliminaires seront également abordés dans cette thèse.

Celle-ci décrit également la synthèse et la caractérisation de la première série de complexes de type pinceurs de Pt^{II} et de Pd^{II} basée sur un ligand 1,3-((CH₂)₂NMe₂)₂-Ind. La réaction du ligand avec PtCl₂ ou K₂PdCl₄ permet d'obtenir les complexes $(\eta^3-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{M}(\text{Cl})$ (M= Pt, Pd), respectivement. Ceci est possible par une réaction de métallation du C₂ de l'indène.

Ce travail comprend l'optimisation des conditions de réactions, ainsi qu'une considération sur le mécanisme de formation. Il est observé que la synthèse du complexe $\eta^3\text{-NCN-Pt}^{\text{II}}$ procède moins rapidement que le $\eta^3\text{-NCN-Pd}^{\text{II}}$ mais que, toutefois, les rendements et la stabilité du premier sont largement supérieurs. L'utilisation d'une base non-nucléophile, tel de Hüngis (*i*-Pr₂EtN) ou de bicarbonate de soude, permet d'augmenter considérablement le rendement, *e.g.* de 30% à 80% pour le complexe de $\eta^3\text{-NCN-Pt}^{\text{II}}$.

L'étude des complexes à l'état solide a permis d'observer une différence de conformation entre les deux complexes et, possiblement, le réarrangement d'un proton avec le complexe de $\eta^3\text{-NCN-Pd}^{\text{II}}$.

Mots clés : catalyse, nickel, indényle, phosphine, ligand hémilabile, ligand pinceurs, NCN, platine, palladium, métaux du groupe platine, cyclométtallation, diffraction des rayons X

Summary

A series of complexes, $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{X})$ (Ind= indényle; R= H, Me, *i*-Pr, TMS; X= Cl, Br), was prepared within the framework of this research project by a metathesis reaction between organolithium ligands and metal precursors of the type $\text{Ni}(\text{L})_2\text{X}_2$ (L= THF, PPh_3 ; X= Br, Cl). The interest for obtaining these complexes is generated by the absence of the neutral phosphine ligand, which formerly was considered essential for their stability.

The defining characteristics of the disubstituted lithium indenyl ligands prepared are that they can exert steric hindrance on the phosphine, through the R substituent, and stabilize the metal thanks to an intramolecular hemilabile donor. This combination makes it possible to accurately control the phosphine once these ligands are reacted with $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ to produce the $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-}i\text{-Pr-Ind})\text{Ni}(\text{Cl})$ or $(\eta^3:\eta^0-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (R= H, Me, *i*-Pr) complexes. On the other hand, the use of the $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ precursor in the presence of these same ligands made it possible to prepare the $(\eta^3:\eta^0-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{Br})$ (R = H, Me, *i*-Pr, TMS) series.

The solid and solution state studies made it possible to observe that these complexes are more electron rich when compared to those with phosphine ligands. However, it wasn't possible to observe much *trans* effect with the amine in comparison with the phosphine. Lastly, the constraints and deformations produced by the formation of the heterometallic cycles are negligible.

The appearance of a red product at the point of contact between the organolithium ligands and the metal precursor encouraged us to pursue a mechanistic formation study. Low temperature tests allowed us to isolate a red intermediate, $(\eta^5\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)_2\text{Ni}$. The addition of an halogen source renders the corresponding $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{X})$ complex. Otherwise, a series of experiments made it possible to establish the importance : of the presence of a neutral donor, that this one must be bound to the indene and that it must be sufficiently basic to produce the complexes.

In addition, the ionization of the neutral complex was made possible by the abstraction of the halogen by adding NaBPh_4 or AgBPh_4 . This forms the cationic species;

$[(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3-i\text{-Pr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ and $[(\eta^3:\eta^1-1-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$. The crystallographic analysis made it possible to conclude that the *i*-Pr substituent is not sufficiently cumbersome to prevent phosphine coordination on this otherwise electronically unsaturated specie. The formation of the cationic bis phosphine complex is avoided by the presence of the intramolecular arm. Otherwise, a solvent molecule stabilizes the complex when no phosphine is present.

The preparation and isolation of catalytic intermediates, *i.e.* the species present at the time of the hydrosilylation of styrene, is an important objective to study the mechanisms of catalysis. Attempts to produce the cations in the presence of styrene and PhSiH_3 were undertaken and the preliminary results will be also covered within this thesis.

Herein will also be discussed the synthesis and characterization of the very first pincer type complexes of Pt^{II} and Pd^{II} based on a $1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind}$ ligand. When this ligand is reacted with PtCl_2 or K_2PdCl_4 we obtain the $(\eta^3-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{M}(\text{Cl})$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) complexes, respectively. This is possible through the metallation of the C_2 of the indene.

This work is comprised of the optimization of the synthesis as well as mechanistic formation considerations. It is observed that the synthesis of the $\eta^3\text{-NCN-Pt}^{\text{II}}$ complex is slower than the $\eta^3\text{-NCN-Pd}^{\text{II}}$, although the yields and the overall stability of the former are much higher. The use of a non nucleophile bases, such as Hünig's (*i*- Pr_2EtN) or sodium bicarbonate, makes it possible to increase the yield considerably, *e.g.* from 30% to 80% for the $\eta^3\text{-NCN-Pt}^{\text{II}}$ complex.

The study of the complexes in a solid state made it possible to observe conformation differences between the two complexes and, possibly, the rearrangement of a proton on the $\eta^3\text{-NCN-Pd}^{\text{II}}$ complex.

Key words: catalysis, nickel, indenyl, phosphine, hemilabile ligand, pincer ligand, NCN, platinum, palladium, group platinum metals, cyclometallation, X-ray diffraction.

Table des matières

Sommaire.....	iii
Summary.....	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux.....	ix
Liste des schémas	xi
Liste des figures.....	xiii
1. Introduction générale	1
2. Synthèse et Caractérisation des Complexes Indényle Nickel ^{II} Neutres Portant un Substituant Hénilabile Amine	6
2.1. Introduction	6
2.2. Résultats et discussion.....	21
2.2.1. Préparation du ($\eta^3:\eta^0$ -3- <i>i</i> -Pr-Ind~NMe ₂)Ni(PPh ₃)Cl (9a) et du ($\eta^3:\eta^1$ -3- <i>i</i> -Pr-Ind~NMe ₂)Ni(Cl) (9b)	25
2.2.2. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -3- <i>i</i> -Pr-Ind~NMe ₂)Ni(Br) (9c).....	31
2.2.3. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -Ind~NMe ₂)Ni(Br) (7b)	33
2.2.4. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -3-Me-Ind~NMe ₂)Ni(Cl) (8a).....	36
2.2.5. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -3-Me-Ind~NMe ₂)Ni(Br) (8b)	37
2.2.6. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -3-TMS-Ind~NMe ₂)Ni(Br) (10).....	39
2.2.7. L'étude de la diffraction des rayons X	43
2.2.8. Mécanisme de formation	51
2.3. Conclusion.....	58
2.4. Section expérimentale.....	62
3. Synthèse, Caractérisation et Réactivité des Complexes Indényle Nickel ^{II} Cationiques Portant un Substituant Hénilabile Amine.....	70
3.1. Introduction	70
3.2. Résultats et discussion.....	78
3.2.1. Préparation du [$(\eta^3:\eta^1$ -3- <i>i</i> -Pr-Ind~NMe ₂)Ni(PPh ₃)] ⁺ BPh ₄ ⁻ (12).....	80
3.2.2. Préparation du [$(\eta^3:\eta^1$ -3-R-Ind~NMe ₂)Ni(NCCH ₃)] ⁺ BPh ₄ ⁻ (13-16)...	83

3.2.3. Préparation du $[(\eta^3:\eta^1:\eta^1-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{IndNi}]^+\text{BPh}_4^-$ (17).....	86
3.2.4. Réactivité des complexes cationiques de Ni^{II} avec le PhH_3Si et le styrène.....	87
3.2.5. L'étude de la diffraction des rayons X	89
3.3. Conclusion.....	93
3.4. Section expérimentale.....	95
4. Synthèse et Caractérisation de Complexes Pinceurs $\text{NC}_{\text{sp}^2}\text{N}$ Indène de Palladium^{II} et de Platine^{II}	98
4.1. Introduction	98
4.2. Résultats et discussion.....	113
4.2.1. Préparation du $(\eta^3-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pt}(\text{Cl})$ (19)	113
4.2.2. Préparation du $(\eta^3-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pd}(\text{Cl})$ (20).....	119
4.2.3. L'étude de la diffraction des rayons X	122
4.2.4. Mécanisme de formation	128
4.3. Conclusion.....	130
4.4. Section expérimentale.....	135
5. Conclusion générale et perspectives	138
6. Annexe	148

Liste des tableaux

Tableau 2.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 7b , 8b , 9b , 9c et 10	47
Tableau 2.2. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 7a¹ , 7a² et (2-Me-Ind)₂Ni	48
Tableau 2.3. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 7a , 7b , 8b , et 9b	49
Tableau 2.4. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 9c , 10 et (2-Me-Ind)₂Ni	50
Tableau 3.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 12 et 13	90
Tableau 3.2. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 12 et 13	92
Tableau 4.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 19 et 20	122
Tableau 4.2. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 19 et 20	127
Tableau 6.1. Coordonnés atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni	148
Tableau 6.2. Coordonnés atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni	148
Tableau 6.3. Paramètres anisotropiques (Å^2) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni	149
Tableau 6.4. Longueurs des liaisons (Å^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni	149
Tableau 6.5. Coordonnés atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour le complexe 7b	150
Tableau 6.6. Coordonnés atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{Å}^2 \times 10^3$) pour le complexe 7b	150
Tableau 6.7. Paramètres anisotropiques (Å^2) pour le complexe 7b	151

Tableau 6.8. Longueurs des liaisons (\AA^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe 7b	152
Tableau 6.9. Coordonnés atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 8b	153
Tableau 6.10. Coordonnés atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 8b	153
Tableau 6.11. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 8b	154
Tableau 6.12. Longueurs des liaisons (\AA^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe 8b	155
Tableau 6.13. Coordonnés atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 12	156
Tableau 6.14. Coordonnés atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 12	157
Tableau 6.15. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 12	158
Tableau 6.16. Longueurs des liaisons (\AA^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe 12	159
Tableau 6.17. Coordonnés atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 20	160
Tableau 6.18. Coordonnés atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 20	161
Tableau 6.19. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 20	162
Tableau 6.20. Longueurs des liaisons (\AA^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe 20	163

Liste des schémas

Schéma 2.1. Les complexes indényle de Ni ^{II}	6
Schéma 2.2. Les complexes indényle de Ni ^{II} portant un bras hémilabile.....	9
Schéma 2.3. Réaction d'attaque associative et de migration.....	13
Schéma 2.4. Mécanisme de substitution dissociatif.....	14
Schéma 2.5. Modes de coordination du ligand indényle.....	15
Schéma 2.6. Numérotation du ligand indényle portant un bras amine hémilabile.....	17
Schéma 2.7. Mécanisme de formation précatalytique du Ni(PPh ₃) ₄	19
Schéma 2.8. Une nouvelle stratégie.....	20
Schéma 2.9. Préparation des ligands 4 et 5.....	21
Schéma 2.10. Préparation du ligand 6.....	22
Schéma 2.11. Mécanisme de transmétallation.....	23
Schéma 2.12. Préparation des complexes 9a, 9b, 9c et 12.....	26
Schéma 2.13. Préparation des complexes 7a, 7b et du cation 7a.....	34
Schéma 2.14. Préparation des complexes 8a et 8b.....	37
Schéma 2.15. Préparation des complexes 7a et 10.....	39
Schéma 2.16. Formation du Ni ^I (PPh ₃) ₃ Cl.....	51
Schéma 2.17. Formation du complexe 7b.....	52
Schéma 2.18. Formation du complexe 7c.....	54
Schéma 2.19. Réactivité des ligands indényle sans amine avec Ni(THF) ₂ Br ₂	55
Schéma 2.20. Représentation du complexe (η ³ -1-R-Ind)Ni(pyr)Cl.....	55
Schéma 2.21. Réactivité du ligand 1-Si(Me) ₂ allyl-3- <i>i</i> -Pr-Ind.....	58
Schéma 3.1. Formation du complexe cationique.....	70
Schéma 3.2. Mécanisme proposé impliqué pour l'hydrosilylation du styrène.....	71
Schéma 3.3. Mécanisme proposé impliqué pour l'oligomérisation de PhSiH ₃	73
Schéma 3.4. Formation des complexes <i>chélates</i> et de <i>bis phosphine</i>	74
Schéma 3.5. Préparation du ligand 11.....	78
Schéma 3.6. Préparation du complexe cationique 12.....	80
Schéma 3.7. Préparation des complexes cationiques 13, 14, 15 et 16.....	83

Schéma 3.8. Représentation de la formation du complexe cationique 17	86
Schéma 3.9. Formation des complexes cationiques en présence de PhH ₃ Si et de styrène	87
Schéma 4.1. Complexes pinceurs PC _{sp2} P (gauche) et PC _{sp3} P (droite).....	99
Schéma 4.2. Métallation directe des dérivés NCN aryles.....	102
Schéma 4.3. Complexes pinceurs NMN avec pyridine.	104
Schéma 4.4. Diverses méthodes de préparation des complexes pinceurs.....	105
Schéma 4.5. Méthode par transmétallation.....	106
Schéma 4.6. Formation du η^3 -SCS(Pd)Cl par la méthode de transcyclométallation.....	107
Schéma 4.7. Mécanisme de réaction du couplage de Heck.	109
Schéma 4.8. Mécanisme proposé pour le couplage de Heck.....	110
Schéma 4.9. Formations proposées des complexes 19a et 19	113
Schéma 4.10. Mécanisme de formation électrophile.....	128
Schéma 4.11. Mécanisme de formation par métathèse.....	129
Schéma 4.12. Mécanisme de formation nucléophile.	130

Liste des figures

Figure 2.1. Spectroscopie RMN ^1H des composés 9a et 9b	27
Figure 2.2. Spectroscopie RMN ^1H des composés 9b et 9c	29
Figure 2.3. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ (9b).	30
Figure 2.4. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (9c).....	33
Figure 2.5. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ (7b).	35
Figure 2.6. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (8b).....	38
Figure 2.7. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (7a ¹).	41
Figure 2.8. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (7a ²).	42
Figure 2.9. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-TMS-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (10).	43
Figure 2.10. Dessin ORTEP du composé $(\eta^5\text{-2-Me-Ind})_2\text{Ni}$	56
Figure 3.1. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (12).	82
Figure 3.2. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^1\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$ (13).	85
Figure 4.1. Multispectre RMN ^1H de formation du complexe 19	114
Figure 4.2. Spectroscopie RMN ^{13}C (haut) et ^1H (bas) du complexe 19	116
Figure 4.3. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3\text{-1,3-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pt}(\text{Cl})$ (19).	117
Figure 4.4. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3\text{-1,3-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pd}(\text{Cl})$ (20).	121
Figure 4.5. Représentation des angles de torsion du complexe 19	125
Figure 4.6. Représentation des angles de torsion du complexe 20	126

1. Introduction générale

Les composés organométalliques sont définis comme des matériaux qui possèdent des liens directs, plus ou moins polaires, entre le métal et les atomes de carbone. Depuis que Zeise a synthétisé le premier composé,¹ le $K[PtCl_3(CH_2=CH_2)]$, en 1827, la chimie organométallique s'est énormément développée. Toutefois, l'expansion rapide de la chimie organométallique ne s'est pas faite avant la découverte des réactifs de Grignard vers la fin du 19^e siècle² et la plupart de ses applications ont été développées lors des récentes décennies. L'intérêt académique pour cette chimie s'est fait avec la découverte et la caractérisation du ferrocène, un complexe sandwich de fer composé de deux ligands de cyclopentadiène (Cp), dans les années 50.³

Une des choses les plus intéressantes au sujet des composés organométalliques de transition est qu'ils peuvent être employés en tant que catalyseurs homogènes (impliquant que les substrats et le catalyseur sont dans la même phase). Ceux-ci agissent de différentes façons dans le cycle catalytique, ce qui contribue à les rendre particulièrement intéressants d'un point de vue fondamental. Par exemple, ils rapprochent les substrats ensemble près du métal; ils les activent par l'entremise de liens de coordination; et ils réduisent la barrière d'énergie d'activation des réactions les impliquant. Donc, des réactions qui nécessitent beaucoup de temps et d'énergie peuvent à présent atteindre l'équilibre très rapidement et ceci avec des conditions de synthèse plus douces.

¹ Elschenbroich, Ch.; Salzer, A. *Organometallics*, VCH, Germany, 1992.

² a) Negishi, E. I. *Organometallics in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1980. b) Beller, M.; Bolm, C. *Transitions Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

³ T. J. Kealy, P. L. Pauson *Nature* 1951, 168, 1039.

Toutefois, si la catalyse hétérogène est déjà lourdement employée, surtout dans le domaine de la pétrochimie, les catalyseurs homogènes, quant à eux, sont de plus en plus en demande dans le domaine de la production des produits chimiques fins et des polymères.⁴ La catalyse asymétrique l'est plus spécialement, étant donné qu'elle permet la synthèse (plutôt que la résolution racémique ou l'extraction naturelle) d'énantiomères purs.⁵ Il n'est alors pas utopique de croire qu'une molécule organométallique soit capable de générer *plusieurs millions* de molécules chirales tout en nécessitant, pour y parvenir, moins d'énergie et de temps que des réactions plus classiques, et ceci, tout en produisant moins de déchets chimiques.

Tout de même, à moins de travailler avec l'heureux hasard, le développement de tels catalyseurs, spécifiques à une réaction chimique, requiert beaucoup d'effort. Le succès des catalyseurs organométalliques provient de la facilité avec laquelle l'environnement du métal peut être modifié. D'un côté, la conception et la préparation de la partie organique n'a que l'imagination comme limite. Une fois que ces ligands sont coordonnés aux métaux de transition, les propriétés ainsi que la réactivité de ceux-ci sont dramatiquement altérées. Toutefois, le savoir fondamental associé aux mécanismes des systèmes catalytiques nécessite l'accumulation de plusieurs évidences expérimentales ou encore l'isolation et la caractérisation des intermédiaires de réaction. Ces derniers sont souvent très réactifs et, par conséquent, possèdent une durée de vie limitée. Pour cette raison, il est fréquent en chimie organométallique de préparer une vaste série de complexes afin de vérifier un paramètre particulier. Autrement, des études sur la cinétique ou sur des réactions stoechiométriques impliquant des métaux de transition

⁴ van Santen, R. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Moulijn, J. A.; Averill, B. A. *Catalysis: An Integrated Approach*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1999.

⁵ Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1999.

ainsi que l'utilisation de marqueurs isotopiques permettent d'obtenir une certaine introspection mécanistique.

Le palladium est le métal le plus fréquemment étudié en chimie organométallique. Ceci est dû au fait qu'il est très versatile et qu'il catalyse une grande quantité de réactions organiques. Les plus importantes réactions impliquent la formation des liens C-C tels que l'oligomérisation et la polymérisation des alcènes, le couplage de Heck, le procédé Wacker, l'alkylation allylique, la réaction de Suzuki, les réactions de couplage croisé, la synthèse des polyamides, etc.⁶

Le nickel est un métal de la 1^{re} rangée des éléments de transition. Il se trouve parmi le groupe 10, avec palladium et platine, 2^e et 3^e rangées respectivement. Tout comme ces derniers, le nickel est un faible oxophile, il possède une grande tolérance envers les groupes fonctionnels et il favorise également la réaction d'élimination bêta-hydrure. Toutefois, ce métal est moins fréquemment employé en catalyse, et ceci malgré le fait qu'il soit plus réactif et beaucoup moins dispendieux. En fait, on doit probablement à la forte réactivité du nickel le fait que plusieurs produits et sous-produits sont observables lorsqu'il est employé comme catalyseur. Par conséquent, peu de groupes de recherche l'ont adopté. De ce fait, la chimie du nickel demeure relativement nouvelle et encore potentiellement intéressante. À présent, on retrouve le nickel comme catalyseur pour le procédé de SHOP,⁷ ceux de Brookhart⁸ et de Grubbs,⁹ parmi d'autres moins reconnus. Toutefois, son utilisation est beaucoup moins répandue que celle du palladium.

⁶ Negishi, E. *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*, Wiley, 2002.

⁷ Keim, W et al. (Shell Dev.) *US patents* 3 635 937, 3 686 159, 3 644 563 et 3 647 914, 1972.

⁸ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414.

⁹ a) Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T.R.; Li, R. T.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; Day, M. W. *Organometallics*, 1998, 17, 3149.

b) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A. *Science*, 2000, 287, 460.

À partir de 1995, le groupe recherche du professeur Zargarian a ouvert la voie à une étude complète des composés de nickel^{II} à base d'indényle. Depuis, ce champ de recherche s'est élargi et couvre également les complexes PCP de type pinceur de nickel^{II}.

Description des travaux

Le travail rapporté ci-dessous a été effectué au cours de mes études de deuxième cycle au sein du groupe de recherche du professeur Zargarian. Le contenu se divise en cinq chapitres et couvre les deux champs de recherche énoncés au paragraphe précédent.

Le premier chapitre de ce mémoire comprend une introduction générale et tente de décrire de façon concise ce qu'est ce que le domaine de la chimie organométallique. De plus, la division des cinq chapitres y sera énoncée. Pour simplifier la lecture et éviter de confondre les sujets de recherche, des sections introductive et conclusive propres à chacun se retrouvent parmi les 2^e, 3^e et 4^e chapitres.

Le deuxième chapitre comprend la synthèse des complexes indényle de nickel^{II} portant un substituant hémilabile amine. Il rapporte la formation d'une série de nouveaux complexes de type $(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{X})$ (Ind= indényle; R= substituant électronique/stérique; X= halogène) qui ont pour centre d'intérêt l'absence du ligand de phosphine neutre, qui autrefois était considéré essentiel pour leur stabilité. La partie organique de ces complexes a comme particularité de pouvoir à la fois exercer une pression stérique sur la phosphine, par l'entremise du substituant R, et de stabiliser le métal grâce à un donneur hémilabile intramoléculaire, permettant un contrôle précis sur la phosphine lorsque les ligands sont coordonnés auprès du métal. De plus, on y retrouve l'étude de la diffraction des rayons-X ainsi que les considérations portant sur le mécanisme de formation de ces complexes.

Le troisième chapitre se consacre à l'ionisation du complexe neutre par l'abstraction de l'halogène. Il rapport, entre autres, la formation des complexes cationiques, $[(\eta^3:\eta^1-1-(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2-3-i\text{-Pr-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ et $[(\eta^3:\eta^1-1-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)-3\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$. L'analyse cristallographique permet de constater que le substituant *i*-Pr n'est pas suffisamment encombrant pour empêcher la coordination de la phosphine sur l'espèce électroniquement insaturée, mais que la formation du complexe de bis phosphine est évitée par la présence du bras intramoléculaire.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation des complexes pinceurs $\text{NC}_{\text{sp}^2}\text{N}$ indène de palladium^{II} et de platine^{II}. La réaction du ligand 1,3- $((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind}$ avec PtCl_2 ou K_2PdCl_4 permet d'obtenir les complexes $(\eta^3-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{M}(\text{Cl})$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$) respectivement. Ceci est possible par une réaction de métallation du C_2 de l'indène. L'optimisation des conditions de réactions, ainsi qu'une considération sur le mécanisme de formation s'y retrouvent.

Enfin, le cinquième chapitre comprend la conclusion générale des travaux et comporte également des perspectives et des considérations pour des travaux futurs.

2. Synthèse et Caractérisation des Complexes Indényle Nickel^{II} Neutres Portant un Substituant Hémilabile Amine

2.1. Introduction

Les complexes indényles de Ni^{II}

De nombreuses études ont démontré le potentiel pour employer les complexes organométalliques de type IndNi(L)X (Ind= Indényle, L= ligand neutre, X= ligand anionique) et leurs dérivés substitués (Schéma 2.1) comme catalyseurs ou précatalyseurs dans une variété de synthèses organiques. Plus particulièrement, les travaux de recherche du groupe Zargarian ont permis d'entrevoir la possibilité que ce type de complexe, muni du ligand méthyle anionique (X= Me) ou de chlore (X= Cl) combiné *in-situ* avec méthylaluminoxanes (MAO), puisse promouvoir la polymérisation d'éthylène,^{10 11} d'alcyne¹² et de PhSiH₃.¹³ D'un autre côté, l'ionisation du complexe d'halogénure pour former une espèce cationique et électroniquement insaturée permet l'oligomérisation d'oléfinés^{14 15} ainsi que l'hydrosilylation d'oléfinés et de cétones.¹⁶

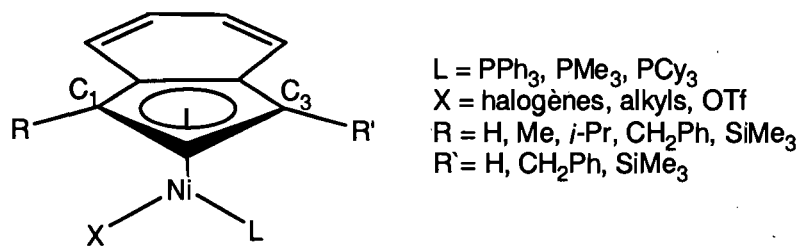


Schéma 2.1. Les complexes indényle de Ni^{II}.

¹⁰ Dubois, M.-A.; Wang, R.; Zargarian, D.; Tian, J.; Vollmerhaus, R.; Li, Z.; Collins, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 663.

¹¹ Groux, L. F.; Zargarian, D.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *193*, 51.

¹² a) Wang, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548. b) Wang, R.; Groux, L.F.; Zargarian, D.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 98. c) Rivera, E.; Wang, R.; Zhu, X. X.; Zargarian, D.; Giasson, R. *J. Mol. Catal. A:* **2003**, *204*, 325.

¹³ Fontaine, F.G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **1998**, 1253.

¹⁴ Dubois, M.-A. *M. Sc. Thesis, Université de Montréal, 2000.*

¹⁵ Sun, H.-M.; Li, W.-F.; Han, X.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Yu, K.-B. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1473.

¹⁶ Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299.

Les substitutions sur l'indène

Parmi nos recherches, certaines évidences expérimentales ont démontré que la dissociation de la phosphine est impliquée dans la réaction catalytique d'hydrosilylation du styrène avec le catalyseur 1-R-IndNi(L)Cl. Par exemple, la conversion d'une quantité équivalente de styrène et de PhSiH₃ en un produit d'hydrosilylation, utilisant 1% molaire d'un catalyseur dont R= Me et L= PMe₃, s'établit à 36%.¹⁷ Dans des conditions similaires, le même complexe avec une phosphine beaucoup plus labile, soit PPh₃ au lieu de PMe₃, donne un rendement presque deux fois supérieur (69%). Il est en outre intéressant de noter que la tendance opposée en réactivité s'établit au sein de la réaction de polymérisation des silanes, de telle sorte qu'on peut penser qu'un mécanisme différent est en jeu.¹⁰

La substitution préalable sur l'indène non coordonné peut se faire sélectivement sur les carbones en position 1 et 3, voir Schéma 2.1, en contrôlant les conditions lors de la synthèse du ligand. Une fois coordonnés sur le métal, ces indènes modifiés permettent d'exercer, à des endroits très appropriés d'un côté ou de l'autre du noyau, une influence stérique ou électronique sur les autres ligands présents. Enfin, par le passé une série de composés mono et bis substitués ont été préparés pour vérifier l'assertion selon laquelle une dissociation plus rapide de la phosphine mène à une réactivité rehaussée. Cependant, l'essai initial du complexe substitué avec isopropyle (R= *i*-Pr) a révélé une diminution de l'activité catalytique en hydrosilylation, soit à 61% de conversion, tandis qu'avec triméthylsilyle (R= TMS), l'activité catalytique s'établit à 76%. À ce point, il est toujours difficile de conclure quoi que ce soit quant à la relation exacte entre l'activité catalytique

¹⁷ Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5531.

et la nature des substituants sur l'indène. Selon certaines évidences démontrant que la phosphine s'oriente à l'opposé du monosubstituant sur l'indène, celui-ci n'influençant guères celle-là, l'étude s'est poursuivie avec les ligands bis substitués. Dans cette lignée, les complexes $\eta^3:\eta^0$ -1,3-R₂-IndNi(PPh₃)Cl (R= Bz, TMS) ont été préparés et étudiés dans ce même système catalytique. L'influence de ces ligands sur la phosphine a pu être observée par la diffraction des rayons-X selon une forte distorsion de la structure plane carrée. Les rendements de conversion en catalyse de ces deux complexes étaient d'environ 77% chacun.^{18 19}

Même si la phosphine peut être observée lors des études cristallographiques, la spectroscopie de RMN nous indique que cette association Ni-P n'est pas aussi nette lorsqu'en solution. Pour les complexes mono substitués, les bandes de RMN ³¹P sont bien définies. Cependant, pour les complexes bis substitués, la présence de deux bandes larges, correspondant à la phosphine liée au nickel et libre en solution, laisse croire qu'un processus dynamique est à l'œuvre. D'ailleurs des études de RMN à basse température ont permis d'observer une bande plus acérée, correspondant à la phosphine liée, et la disparition de la bande associée à la phosphine libre.

Les ligands hémilabiles

L'intérêt porté à l'influence de la phosphine en catalyse a dirigé la recherche de notre groupe vers la synthèse de nouveaux ligands bidentates hémilabiles, c'est-à-dire de ligands comportant deux sites de coordination uniques : d'abord l'anion indényle, reconnu pour avoir une forte interaction avec le nickel, puis une seconde beaucoup moins favorisée de sorte à assurer sa labilité auprès du métal, Schéma 2.2.

¹⁸ Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 149.

¹⁹ Boucher, S. *M.Sc. Thesis*, Université de Montréal, **2005**.

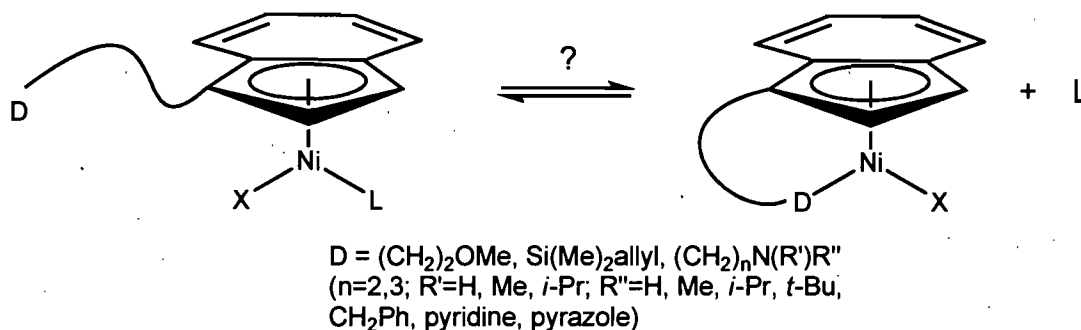


Schéma 2.2. Les complexes indényle de Ni^{II} portant un bras hémilabile.

Pour mieux comprendre les concepts de fortes ou de faibles interactions, il est utile de se rapporter à la théorie des acides et des bases durs et mous introduite par Pearson,²⁰ lequel explique que « *les acides durs préfèrent se lier aux bases dures, et les acides mous préfèrent se lier aux bases molles* ». Il était anticipé que, malgré la faiblesse de ce second donneur en comparaison avec la phosphine déjà présente, l'*effet chélate* serait suffisant pour favoriser une certaine interaction (stabilisation entropique). Or, les ligands préparés au sein de notre groupe incluent des indènes munis d'un chélate avec une fonction terminale donneuse de deux électrons, soit : un groupe éther, allyle,²¹ amine secondaire ou tertiaire, pyridine et pyrazole.²² De façon générale, lorsque ces complexes sont en solution, un phénomène dynamique similaire impliquant la dissociation de la phosphine est observable. Cependant, à l'état solide il est toujours possible d'observer que la phosphine est coordonnée auprès du métal.

Ces complexes peuvent être d'un grand intérêt pour la recherche fondamentale en chimie. Par exemple, il est simple de concevoir comment la dissociation facile d'un ligand neutre, en libérant un site sur le métal, peut accélérer la coordination d'un tiers substrat. À son tour, le départ de ce substrat auprès du métal serait stabilisé rapidement

²⁰ Pearson, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.

²¹ Gareau, D. *M. Sc. Thesis*, Université de Montréal, **2005**.

²² Groux, L. F., *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2003**.

par l'approche de ce ligand chélate. L'intérêt qu'il y a à stabiliser certains intermédiaires réactionnels pour augmenter leur durée de vie, voire pour permettre de les isoler, pourrait révéler des informations importantes sur le mécanisme catalytique d'une réaction. Cependant, il ne faut pas négliger de prendre en considération le fait que ces fonctions hémilabiles puissent aussi agir à titre de spectateurs, n'ayant alors aucune interaction directe avec le métal. Il est également connu que ces ligands peuvent se coordonner sur d'autres métaux pour former des composés polymétalliques ou hétérométalliques, ou encore s'encrer à un support solide pour former un catalyseur hétérogène.

D'après les études sur les complexes de Ni^{II} à 16 électrons, il a été démontré que la réaction de substitution de la phosphine procède via un mécanisme associatif.²³ L'encombrement généré par les substituants sur la phosphine joue ainsi un rôle important dans la stabilité de l'intermédiaire à 18 électrons, alors un ligand neutre peu encombré ou accepteur devrait favoriser la réaction de substitution. Pour cette étude, le choix de la fonction labile s'est arrêté sur le *N,N*-diméthyleaminoéthyle entre autres raisons pour la simplicité de sa synthèse et de sa manipulation, pour sa disponibilité commerciale et surtout pour sa faible compatibilité avec le nickel. Cette amine tertiaire possède une paire libre d'électrons très basique, qui est à l'abri de l'encombrement pouvant être généré par des substituants trop volumineux sur l'amine.

Le cyclopentadiène et l'effet indényle

Les plus proches homologues des complexes organométalliques de transition portant des ligands indényles sont ceux avec des ligands cyclopentadiényles (Cp). Le domaine de la chimie organométallique a d'ailleurs été largement initié dans les années 50 à la suite

²³ Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *Organometallics* 2002, 21, 401.

de la découverte et la caractérisation du ferrocène, un complexe sandwich de fer composé de deux ligands Cp. Il est important de discuter de ce ligand à ce point-ci de la thèse car presque toutes les études portant sur les complexes munis de fonctions amines ou amides sont consacrées à ce type de systèmes. De plus, ceux-ci ont été appliqués presque exclusivement à des métaux de transition des groupes 3 à 6. Néanmoins, ce type de ligand hemilabile permet une bonne stabilisation à la fois des métaux avec un degré d'oxydation bas et des métaux avec un degré d'oxydation élevé. Par contre, un survol de la littérature nous révèle très peu d'exemples employant les métaux du groupe 10. Ceux-ci se répartissent en seulement deux groupes de recherche : d'abord les complexes de Fischer²⁴; ($\eta^5:\eta^0$ -Cp~NMe₂)Ni(CO)SnMe₃, ($\eta^5:\eta^0$ -Cp~NMe₂)Ni(PPh₃)Si(SiMe₃)₃, ($\eta^5:\eta^1$ -Cp~NMe₂)Ni(I); ensuite ceux de Jutzi²⁵; ($\eta^5:\eta^0$ -Cp~NMe₂)Ni(PMe₃)I, ($\eta^5:\eta^0$ -Cp~NMe₂)Pd(η^3 -allyl) et ($\eta^5:\eta^0$ -Cp~NH₂)PtMe₃. Par convention, le symbol tilde (~) représentera l'unité chimique (CH₂)₂ substitué sur le C₁ de l'indène ou du cyclopentadiène. Donc, la formule conventionnelle $\eta^3:\eta^0$ -1-(CH₂)₂NMe₂-Ind(Ni)PPh₃(Cl), se lira ($\eta^3:\eta^0$ -Ind~NMe₂)Ni(PPh₃)Cl.

Exception faite des récentes contributions provenant du groupe Zargarian, aucun complexe indényle avec des fonctions amines ou phosphine chélatées provenant du groupe 10 n'a été rapporté. En fait, dans l'ensemble très peu de composés de indényle de Ni avaient été rapportés avant 1995. Parmi ceux qui ont fait objet de publications scientifiques ou de brevets légaux avant cette date, on compte le Ni(Ind)₂^{26 27}

²⁴ a) Fischer, R. A.; Nlate, S.; Hoffman, H.; Herdtweck, E.; Blümel, J. *Organometallics*, 1996, 15, 5746. b) Nlate, S.; Herdtweck, E.; Fischer, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1861. c) Weiss, L.; Herdtweck, E.; Nlate, S.; Mattner, M.; Fischer, R. A. *Chem. Ber.* 1996, 129, 297.

²⁵ Jutzi, P.; Redeker, T.; Stämmler, H.-G.; Neumann, B. *J. Organomet. Chem.* 1995, 298, 127.

²⁶ Fritschr, H. P.; Köhler, K. E.; Schwarzhans, K. E. *J. Organomet. Chem.* 1969, 449.

²⁷ Westcoll, S. A.; Kakkar, A. K.; Stringer, G.; Taylor, N. J.; Marder, T. B. *J. Organomet. Chem.* 1990, 394, 777.

Ni(Ind)allyle,²⁶ (Ind)Ni(P(C₁₀H₂₁)₃)Br et (Ind)Ni(PBu₃)I.²⁸ D'un autre coté, quelques complexes allyles de Ni^{II} sont connus. Le mode de coordination η^3 de l'anion indényle et allyle, pour les complexes du groupe 10, est comparable.

Un premier motif de préférence pour l'indène plutôt que son analogue Cp est la régiospécificité avec laquelle les substitutions s'effectuent sur les carbones en positions 1 et 3 uniquement. La réaction de *n*-BuLi avec le proton allylique sur l'indène ($pK_a=20.1$)²⁹ produit l'anion indényle. La délocalisation de la charge sur les positions 1 ou 3 permet d'obtenir deux mésomères dégénérés de basse énergie, dirigeant ainsi la substitution. La substitution en position 2 de l'indène est rendue difficile, voire impossible dans des conditions normales, en raison du bris dans l'aromaticité du cycle nécessaire à l'obtention d'un mésomère de trop haute énergie.

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs complexes employant des ligands Cp ont été étudiés, mais c'est seulement récemment qu'une variété importante de complexes homologues a été préparée à partir de l'indène. Le parallèle entre ces ligands se fait au niveau de leur nature anionique : chaque donneur a six électrons et leurs points d'attaches avec le centre métallique est à la hauteur du cycle à cinq membres. Malgré l'évidente similarité structurale et électronique de ces ligands non coordonnés, lorsqu'ils sont complexés à un centre métallique cette similitude prend la dérive. Ceci nous amène donc à introduire le second motif à vouloir travailler avec l'indène plutôt que le Cp, soit l'influence du ligand indényle sur la cinétique réactionnelle. Par exemple, en 1969, Hart-Davis et Mawby ont trouvé que la migration méthylique en présence du ligand PPh₃ dans le complexe

²⁸ Schroll, G.E. U.S. patent-3 054 815, 1962.

²⁹ Bordwell, F. G.; Harrelson Jr., J. A.; Satish, A. V. *J. Org. Chem.* 1989, 54, 3101.

IndMo(CO)₃Me était assisté par le ligand indényle, Schéma 2.3.³⁰ La nature S_N2 (associatif) de cette réaction est attribuée à l'habilité au ligand indényle à subir un réarrangement haptotropique de η⁵ à η³. Ils proposèrent que le cycle benzyle de l'indène stabilise l'intermédiaire η³-allylique permettant d'augmenter sa réactivité 10 fois par rapport au complexe analogue avec le Cp. Des valeurs presque identiques de $\nu(\text{CO})$ pour les complexes indényle et Cp ont permis aux auteurs d'avancer que l'influence du ligand indényle n'est pas dû à la stabilisation de l'état fondamental.

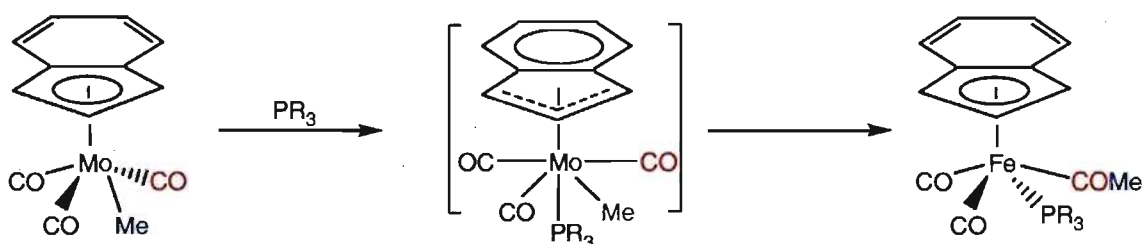


Schéma 2.3. Réaction d'attaque associative et de migration.

D'un autre ordre, mais s'appuyant toujours sur le même raisonnement, Basolo et *al.* ont observé une augmentation (allant jusqu'à approximativement 10⁸) de la vitesse de substitution du ligand CO par une variété de phosphines sur le complexe Mn(η⁵-C₉H₇)(CO)₃ par rapport au complexe Mn(η⁵-C₅H₅)(CO)₃.³¹ Une augmentation de la vitesse de substitution encore plus grande est observé avec le complexe fluorenyl, Mn(η⁵-C₁₃H₉)(CO)₃. De nature différente, il été démontré, par Mawby et Jones, que le complexe IndFe(CO)₂I effectue une substitution similaire de ses ligands neutres, mais cette fois-ci en employant un mécanisme S_N1 (dissociatif), Schéma 2.4. En comparaison avec son homologue Cp, l'ordre de cette réaction est environ 600 fois supérieur.³² Pour démontrer que l'influence électronique (et non stérique) du ligand indényle est

³⁰ Hart-Davis, A. J.; Mawby, R. J. *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2403.

³¹ Ji, L.-N.; Rerek, M. E.; Basolo, F. *Organometallics* 1984, 3, 740.

³² Jones, D. J.; Mawby, R.J. *Inorg. Chim. Acta* 6, 1972, 157.

responsable pour cette hausse de réactivité, les auteurs ont hydrogéné le cycle arène et ont observé une diminution de réactivité de ~50% en comparaison avec le composé Cp.

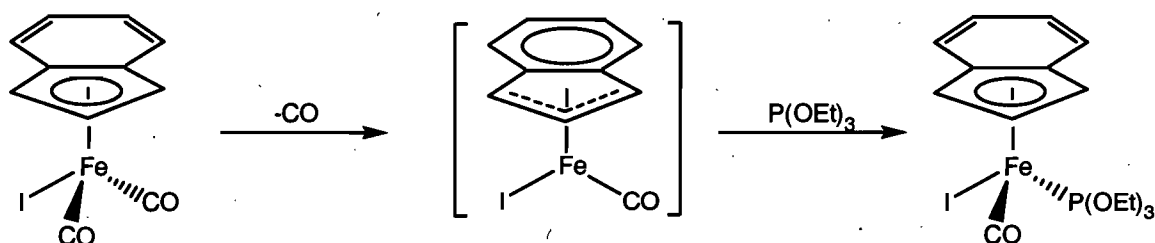


Schéma 2.4. Mécanisme de substitution dissociatif.

White, Mawby et Hart-Davis ont trouvé que la substitution du ligand CO par les phosphines parmi le complexe $\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) procède par un mécanisme purement dissociatif, tandis que le composé indényle substituait à la fois par un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ et $\text{S}_{\text{N}}2$.³³ Le taux du mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ est 6000 fois supérieur à ce qui est observé avec le complexe Cp.

D'après ces exemples, et selon de nombreuses autres études concordantes, il est possible d'inférer que le ligand indényle favorise un taux d'échange plus rapide à la fois pour les systèmes impliquant une voie associative et pour les systèmes impliquant une voie dissociative. Pour expliquer cela, il a été proposé que le cycle benzo permet la stabilisation des complexes intermédiaires pour lesquels le ligand indényle devra subir, selon la situation, un glissement $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1$ ou $\eta^3 \leftrightarrow \eta^5$, Schéma 2.5. Ces glissements réversibles permettent soit de diminuer la contribution électronique sur le métal et de créer une orbitale vacante, de manière à faciliter l'approche d'un nucléophile (favorable au mécanisme associatif), soit d'augmenter la contribution électronique afin de stabiliser les intermédiaires électroniquement et coordinativement insaturés (favorable au mécanisme dissociatif). Il est proposé que lorsqu'une réduction du degré d'hapticité

³³ a) White, C.; Mawby, R. *J. Inorg. Chim. Acta* 1970, 4, 261. b) White, C.; Mawby, R.; Hart-Davis, A. J. *Ibid.* 1970, 4, 441.

survient, la re-aromatisation du cycle benzo contribue à stabiliser cet intermédiaire. Puisque cette stabilisation particulière n'est pas disponible pour le système Cp, la vitesse du changement d'hapticité est grandement diminuée. Par ailleurs, certains ont proposé une autre explication, selon laquelle l'interaction du cycle benzo du ligand sur le métal permettrait la stabilisation des espèces insaturées en adoptant un mode de coordination η^7 ou η^9 .³²

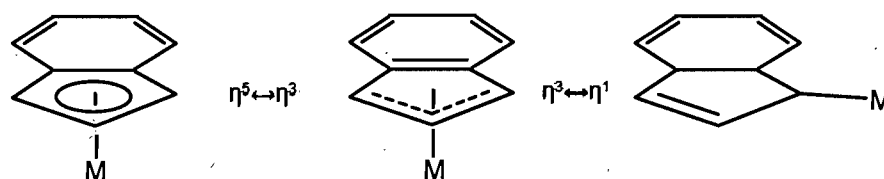


Schéma 2.5. Modes de coordination du ligand indényle.

Finalement, il a été mentionné que l'augmentation de la réactivité peut aussi être causée par la déstabilisation thermodynamique du complexe indényle. Par exemple, la décoordination du ligand indényle appartenant au complexe $\text{IndW}(\text{CO})_3\text{H}$ a été observé en présence de certains solvants. Cette décomposition n'a pas été observée avec le complexe homologue de Cp. On estime à 10-15 kcal mol⁻¹ la différence d'énergie entre ces deux complexes pouvant justifier leur stabilité relative.³⁴

La majorité des études ont démontré une vitesse de substitution accrue avec les complexes employant le ligand indényle, mais le contraire est observé avec le complexe $\text{IndFe}(\text{CO})_3$. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs ont invoqué la présence d'une orbitale moléculaire LUMO π^* accessible sur l'indényle, ce qui aurait pour effet de répartir la contribution du 19^e électron, diminuant ainsi sa contribution au lien Fe-CO. Ceci a pour conséquence la réduction de la vitesse de dissociation du ligand CO.³⁵

³⁴ Kubas, G. J.; Kiss, G.; Hoff, C. D. *Organometallics* **1991**, *10*, 2870.

³⁵ Pevear, K. A.; Banaszak Holl, M.M.; Carpenter, A. L.; Rieger, P. H.; Sweigart, D. A. *Organometallics*, **1995**, *14*, 212.

La géométrie pseudo plan carré du complexe indényle de Ni^{II} comporte l'équivalent d'un ligand neutre (L) et deux ligands anioniques (X et LX). Celui-ci est un complexe stable à 16 électrons. Rappelons que l'anion indényle occupe deux sites de coordination, ne possède qu'une charge anionique et sa contribution est nominalement 4 électrons. La déformation provient majoritairement du petit angle formé par les liens hypothétiques, C₁-Ni et C₃-Ni, et l'indène. Bien entendu, la nature des autres ligands et l'espace qu'ils occupent peuvent également contribuer à cette déformation, tout comme la formation d'un hétérométallacycle tendu pour les ligands indényles bidentates. Lorsqu'il n'y a pas trop de tension, la couleur caractéristique des complexes Ni^{II} plan carré est rouge. De leurs cotés, les complexes tétraédriques de Ni^{II} sont généralement verts et parfois bleus, comme par exemple le Ni(PPh₃)₂Cl₂ (vert) ou le [NiCl₄]²⁻ (bleu). La déformation de la géométrie plane carrée du complexe Ni(PPh₃)₂Cl₂ provient de la présence de PPh₃, ligand très volumineux. De son coté, le complexe plan carré de Ni(PMe₃)₂Cl₂ est intensément rouge. Les couleurs observées lors de cette étude seront importantes pour comprendre certains phénomènes d'équilibre en cours au moment de la synthèse. Ceux-ci seront énoncés en détails dans la section 2.2, résultats et discussion.

Une convention de numérotation des atomes sera employée dans ce mémoire afin de simplifier la comparaison avec d'autres études lors de la discussion qui suivra, Schéma 2.6. La numérotation des substituants R sera indiquée au moment de la discussion de ceux-ci.

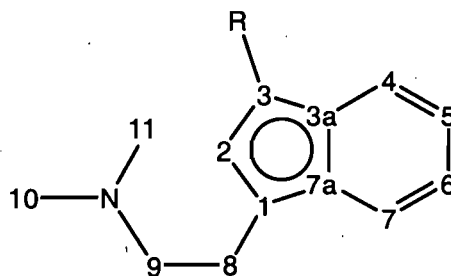


Schéma 2.6. Numérotation du ligand indényle portant un bras amine hemilabile.

Objectifs et stratégies

Jusqu'à présent, le cation a été considéré comme l'espèce active la plus probable au sein du système catalytique avant la coordination et l'insertion des substrats sur le complexe. Celui-ci peut être obtenu par l'abstraction du ligand halogène, puis par l'introduction d'un contre ion large et non-nucléophile, tels que BF_4^- ou BPh_4^- . La discussion détaillée des complexes cationiques sera abordée au chapitre suivant. Appuyé par certaines preuves expérimentales, il a été porté à notre attention récemment que les complexes indényles de Ni^{II} neutres ou cationiques pourraient ne pas être les véritables catalyseurs responsables de la catalyse, mais qu'une autre espèce active, encore inconnue, serait présente. De ce fait, l'activité catalytique du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ et du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ ont été considérés parmi nos systèmes. Le premier peut être formé *in situ* par l'élimination réductrice des ligands anioniques du complexe de Ni^{II} . La PPh_3 permet le don axial de deux électrons (base σ) vers le métal et, parallèlement, une redistribution des électrons du métal vers la phosphine (acide π). En raison de cette acidité particulière, le PPh_3 peut stabiliser les métaux lorsqu'ils sont dans un état d'oxydation bas, résultant en de bons agents réducteurs. La présence d'un excès de phosphine facilite davantage cette réduction. Le deuxième, soit le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, est pour sa part un sous-produit souvent observable lors de la synthèse des complexes et peut être formé par la comproportionation des complexes $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ et $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$. Ce complexe jaune et

paramagnétique hante trop souvent nos espoirs de résolution de structures cristallographiques, mais malgré son abondance et sa ressemblance avec le populaire catalyseur de Wilkinson, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$, ce produit est totalement inactif lors d'essais catalytiques. D'un autre côté, le complexe paramagnétique $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, quoique jamais observé directement dans nos synthèses, est actif en catalyse. D'ailleurs, les taux de conversion pour la réaction d'hydrosilylation obtenus en utilisant $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ sont comparables avec ceux mentionnés plus haut pour les complexes de Ni^{II} , soit autour de 70%. Autrement, lors des études précédentes utilisant PMe_3 au lieu de PPh_3 , il a été possible de constater par résonance magnétique nucléaire (RMN) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ la formation de $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$.²¹

Appuyant l'hypothèse selon laquelle le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ serait le catalyseur actif, il a été noté que le temps d'induction de la catalyse avec celui-ci est grandement réduit en comparaison avec les complexes de Ni^{II} indényle. Ce temps représente la période morte ou lente, mesurable par une fréquence de roulement (*turnover frequency*) catalytique basse, en début de la réaction de catalyse. Il est probable que cette période d'induction soit causée par une étape limitante obligeant la transformation du catalyseur en une véritable espèce active. Autrement dit, un temps d'induction très court ou nul suggère que l'espèce considérée est celle qui est active au sein du cycle.

Le Schéma 2.7 représente, de manière simplifiée, le mécanisme hypothétique qui mène le complexe neutre à la formation du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$. Le temps d'induction représente approximativement le temps, suivant l'activation du complexe neutre par le NaBPh_4 , nécessaire pour produire l'espèce active en suffisamment grande quantité pour voir la fréquence de roulement catalytique augmenter.

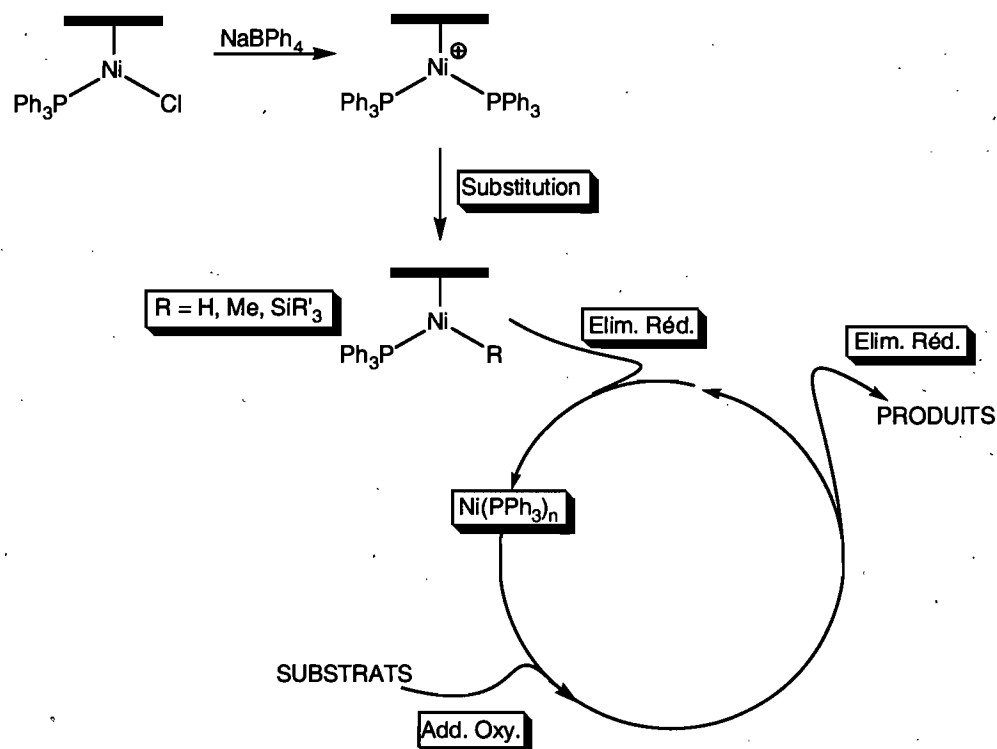


Schéma 2.7. Mécanisme de formation précatalytique du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$.

L'éminente question en catalyse devient alors : comment savoir si les différents taux de conversion de chacun des catalyseurs étudiés jusqu'à ce jour sont véritablement dus aux fruits de notre conception et de nos efforts, et non pas seulement à leur propension à se décomposer en une véritable espèce active? Cette étude souhaite en partie pouvoir contribuer à répondre à cette question. C'est de la considération de tout l'apprentissage fait auprès des complexes préparés dans notre laboratoire, que ressort la stratégie d'employer à la fois une fonction encombrée et un donneur chélate sur le même ligand indényle. En raison de l'encombrement stérique, celle-ci anticipe la décoordination prolongée de la phosphine. Une fois le site de coordination libéré, le bras indényle disposerait de suffisamment de latitude pour se rabattre sur le nickel et ainsi l'occuper de façon durable. L'absence de phosphine dans le système élimine la possibilité que le

$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ soit formé et diminue les probabilités que le complexe formé soit réduit autrement.

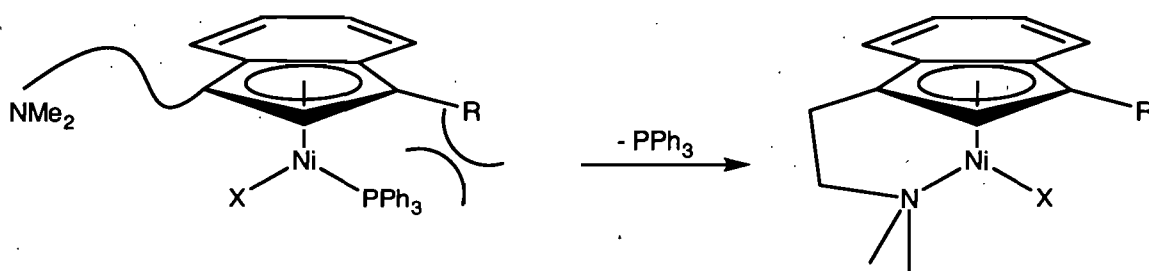


Schéma 2.8. Une nouvelle stratégie.

Cette étude s'inspire donc des travaux de plusieurs étudiants du groupe et s'inscrit dans cette continuité à vouloir mieux comprendre l'influence de la labilité des substituants sur la catalyse. Pour aborder ce sujet, une série de nouveaux ligands indényles comportant un substituant *N,N*-diméthylaminoéthyl hémilabile et un second substituant R non fonctionnalisé de taille variable ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, i\text{-Pr}$ et TMS) a été synthétisé, puis complexé au nickel, Schéma 2.8. Ce chapitre décrit la préparation, purification et caractérisation de ces nouveaux ligands et complexes indényles de Ni^{II} neutre, ainsi que le compte-rendu des difficultés et échecs rencontrés.

2.2. Résultats et discussion

Préparation des ligands

La synthèse des ligands mono substitués 2-(1H-inden-1-yl)-*N,N*-diméthylethanamine (1),³⁶ 1-MeInd (2) et 1-*i*-PrInd (3)³⁷ a déjà été effectuée dans notre laboratoire et aucune modification n'a été apportée aux protocoles depuis. L'ajout d'un équivalent de *n*-BuLi à ces ligands dans Et₂O permet, après 18h d'agitation, d'obtenir les complexes 1•Li, 2•Li ou 3•Li, respectivement.

Pour la préparation des ligands *N,N*-diméthyl-2-(3-méthyl-1H-inden-1-yl)ethanamine (4) et 2-(3-isopropyl-1H-inden-1-yl)-*N,N*-diméthylethanamine (5), l'ajout d'un excès de Cl(CH₂)₂NMe₂ à 2•Li ou 3•Li dans Et₂O à 0C permet d'obtenir les ligands bis substitués respectifs après 18h d'agitation, Schéma 2.9. L'ordre des substitutions est importante. En procédant de cette façon, une extraction facile par transfert de phase acide-base permet d'isoler uniquement le ligand bis substitué désiré. Si l'ordre est inversé, et advenant un couplage incomplet du 1•Li avec le méthyle iode ou le 2-bromoisopropyl, il sera nécessaire d'effectuer une séparation difficile des produits mono et bis substitués, chacun étant porteur d'une fonction amine.

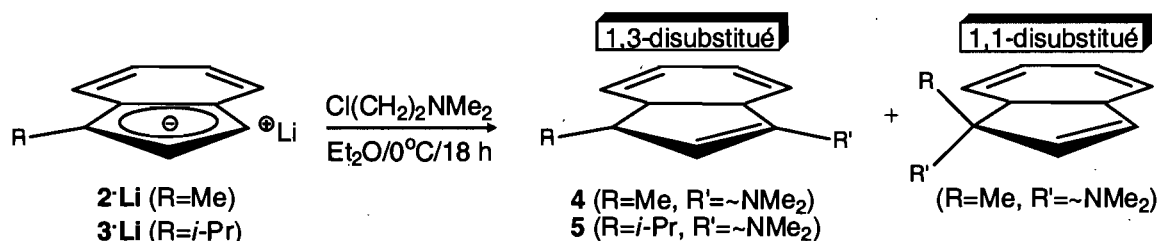


Schéma 2.9. Préparation des ligands 4 et 5.

Malheureusement, lors de la formation du ligand 4 il est possible d'observer les produits de 1,1- et 1,3-disubstitution sur l'indène et ceci dans un rapport de près de 1:1.

³⁶ Groux, L. F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D.; Vollmerhaus, R. *Organometallics* 2000, 19, 1507.

³⁷ Fontaine, F.-G. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 2002.

D'ailleurs, abaisser la température du réacteur lors du couplage ne pallie que médiocrement à ce manque de régiosélectivité. La séparation des espèces 1,1- et 1,3-disubstitués peut être faite par chromatographie sur silice en employant un éluant d'hexane saturé avec 5% de triéthylamine. Par contre, en raison de la polarité des ligands et de leurs fortes adsorptions sur la silice, il n'est pas possible d'identifier facilement les composantes de ce mélange par chromatographie sur couche mince (CCM). Néanmoins, l'utilisation d'un système de chromatographie éclair couplé avec un détecteur de fréquences UV a permis une séparation acceptable. D'un autre côté, pour la synthèse du ligand **5**, aucune formation du produit 1,1-disubstitué n'est observable.

Pour la préparation de *N,N*-diméthyl-2-(3-(triméthylsilyl)-3H-inden-1-yl)éthanamine (**6**), une réaction de 18h avec **1·Li** dans Et₂O et un excès de TMSCl permet d'obtenir le produit désiré, Schéma 2.10. Exceptionnellement, l'ordre de l'ajout des substituants est inversé en rapport avec la préparation des autres ligands mentionnés. La justification est qu'une fois le lien C-Si formé, celui-ci est très sensible aux variations de pH ou à la silice, de sorte qu'il est impossible de faire une extraction ou une séparation par chromatographie. Par chance, l'ajout du TMS sur l'indène monosubstitué se fait quantitativement avec une sélectivité parfaite. Une simple extraction H₂O/DCM est nécessaire pour retirer les sels de lithium formés. Le produit isomérise en présence d'une base forte.

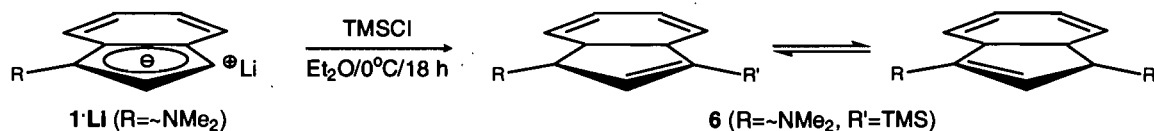


Schéma 2.10. Préparation du ligand 6.

L'abstraction du proton acide H₁ sur l'indène avec un équivalent de *n*-BuLi dans de l'hexane procure les complexes **4·Li**, **5·Li** et **6·Li**. Ceux-ci forment des sels beiges

insolubles dans l'hexane et, lorsque bien secs, peuvent être entreposés très longtemps dans une boîte à gants.

Préparation et caractérisation des complexes

L'approche synthétique commune employée pour préparer les complexes de type indényles nickel est par la transmétallation entre un complexe Ind·M' (M'=métal alcalin ou alcalinoterreux) et un halogénure de nickel, par exemple le Ni(PPh₃)₂Cl₂ (Schéma 2.11), pour former le complexe IndNi(PPh₃)Cl et un sel. En général, lorsque M'=Na, K ou MgX, la métathèse est possible, mais de bons rendements sont moins assurés. Pour la chimie des indényles disubstitués, il est préférable de travailler avec les complexes de Li.



Schéma 2.11. Mécanisme de transmétallation.

La coordination du ligand 1 auprès du précurseur Ni(PPh₃)₂Cl₂, entreprise auparavant par Laurent Groux, a permis d'obtenir le complexe (η³:η⁰-Ind~NMe₂)Ni(PPh₃)Cl (**7a**) sous la forme d'un solide rouge,³⁶ Schéma 2.13 (*vide infra*). Il est intéressant de remarquer que la fonction amine du produit neutre n'est pas coordonnée au nickel en raison de la présence d'une phosphine encore plus nucléophile. À noter également, la couleur rouge est caractéristique des complexes plans carrés de Ni^{II}. Lorsque le complexe **7a** est mis en présence de NaBPh₄, celui-ci forme le complexe cationique dont l'amine est coordonnée.

Le choix du précurseur de nickel, en vue de la préparation des nouveaux complexes de Ni^{II} sans phosphines, repose sur les observations selon lesquelles le complexe 1·Li réagit avec Ni(PPh₃)₂Cl₂, mais non avec NiCl₂ ou NiBr₂. Dans le cas de ces derniers, un

produit beige et insoluble, dont la caractérisation n'a pas été possible, est obtenu. Le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ contient deux molécules de tétrahydrofuran (THF) coordonnées au nickel et constitue un excellent précurseur polyvalent pour la préparation de plusieurs complexes organométalliques. Le THF est un très faible nucléophile en comparaison avec le PPh_3 . La coordination préalable de ceux-ci au nickel peut se faire soit en chauffant à reflux le NiBr_2 dans le THF ou, plus économiquement, par l'oxydation d'une poudre de nickel métallique en présence de brome dans le THF.³⁸ Lorsque bien sec, le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ peut être conservé pendant quelques semaines dans une boîte à gants. Cependant, il a été observé que l'utilisation du précurseur fraîchement préparé permet d'obtenir de meilleurs rendements. D'un autre côté, l'utilisation du $\text{Ni}(\text{THF})_{1.5}\text{Cl}_2$, même frais, n'a pas permis la formation d'un complexe avec les ligands mentionnées précédemment. Ce dernier est préparé selon une procédure de la littérature. Pour établir la formule chimique, le Ni précipitation avec le dimethylglyoxime. Selon les auteurs, le nombre de molécules de THF coordonnées (0.7 à 1.6) dépend du temps de reflux. Toutefois, un temps de réaction de 24 h ou plus reproduit une stœchiométrie de $\text{NiCl}_2\text{THF}_{1.5}$. Retenant mal les molécules de THF, il est possible de suggérer que ce complexe est un électrophile moins fort en comparaison avec le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$. D'autres précurseurs tels que $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Ni}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ (en= éthylènediamine) et $\text{Ni}(\text{acac})_2$ n'ont pas permis l'obtention des complexes désirés.

Chronologiquement, les complexes avec le ligand **5** ont été les premiers à être réalisés et ceux qui ont nécessité une observation plus assidue afin de bien saisir les phénomènes d'équilibre en cours. De ce fait, leur discussion détaillée permettra de mieux comprendre le comportement de l'ensemble de ces nouveaux complexes sans phosphines.

³⁸ Casalnuovo, A. L.; RajanBabu, T. V. Ayers, T. A.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9869.

Ils seront donc présentés en premier, suivis sommairement des autres complexes en ordre croissant du substituant R sur l'indène.

2.2.1. Préparation du $(\eta^3:\eta^0\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**9a**) et du $(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ (**9b**)

La synthèse de **9a** a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe **5**·Li à un excès de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ dans Et_2O à la TA pour donner une solution rouge foncé, Schéma 2.12. Par la suite, celle-ci est filtrée dans un second tube Schlenk afin de retirer l'excès de nickel n'ayant pas réagi, à partir de quoi un solide rouge peut être précipité avec l'ajout d'hexane froid. La masse obtenue correspond à un rendement de 25-35% par rapport à celle qui est attendue. Toutefois, il a été remarqué que lorsque ce solide est ajouté à de l'hexane frais, il paraît moins rouge. En fait, des cristallisations ou lavages répétés avec de l'hexane ont permis d'obtenir un solide gris qui a pu être identifié par spectroscopie de RMN et par la diffraction des rayons X comme étant le complexe **9b**. Il a donc été conclu que la transition entre les espèces **9a** et **9b** dépendait de la présence de PPh_3 libre en solution. De fait, les extraits d'hexane utilisés lors des lavages contenaient surtout du PPh_3 , ainsi que des traces du ligand **5** et de l'oxyde de PPh_3 . L'ajout d'un équivalent de PPh_3 au complexe **9b** ne forme pas de nouveau le **9a**, ce qui a été observé par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Même un large excès de PPh_3 ne contribue pas à obtenir le complexe rouge en masse quantifiable.

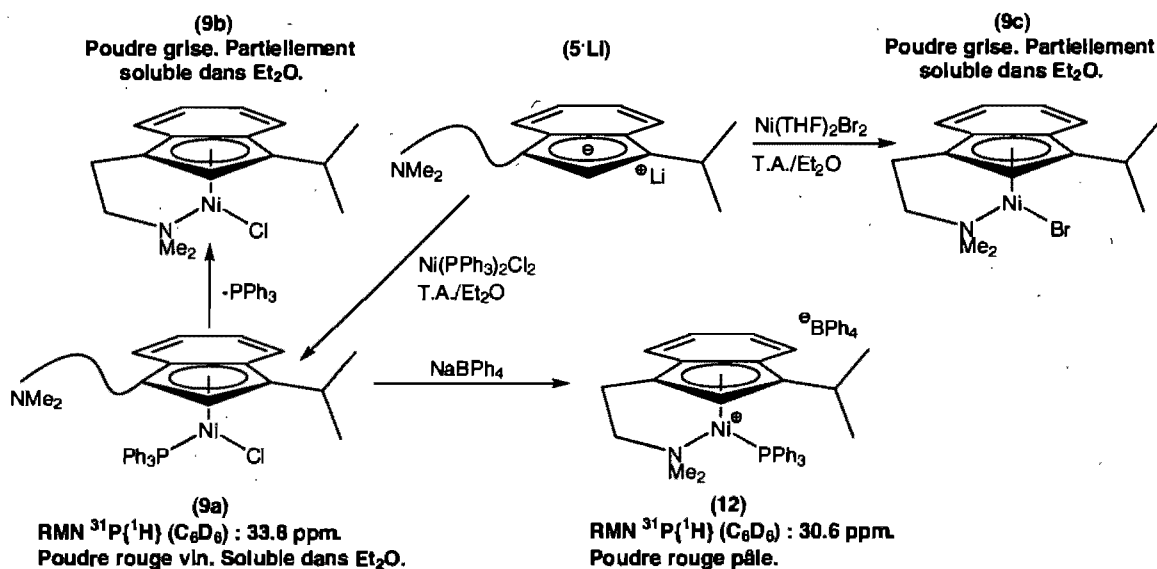


Schéma 2.12. Préparation des complexes 9a, 9b, 9c et 12.

Pour le complexe **9a**, il a été très difficile d'obtenir une caractérisation RMN fine car lorsque remis en solution, il se décomposait lentement pour donner le **9b**, et ce même en présence de PPh₃ ajouté. Néanmoins, une expérience *in situ* en RMN effectuée rapidement a permis d'obtenir un spectre médiocre du composé **9a** sans que celui-ci ait été isolé. Le spectre du noyau ³¹P{¹H} confirme que la phosphine n'est pas libre en solution et qu'elle possède un déplacement chimique de 33.8 ppm. Ceci concorde avec les déplacements ³¹P{¹H} obtenus pour d'autres complexes indényles bis substitués tel que le complexe (η³-1,3-(Bz)₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl à 32.8 ppm.¹⁹ Rappelons que la phosphine libre exprime un déplacement de -4.5 ppm dans C₆D₆ mais aucune trace n'en était observable. Le spectre ¹H du complexe **9a** est disponible à la Figure 2.1, dans la partie du haut.

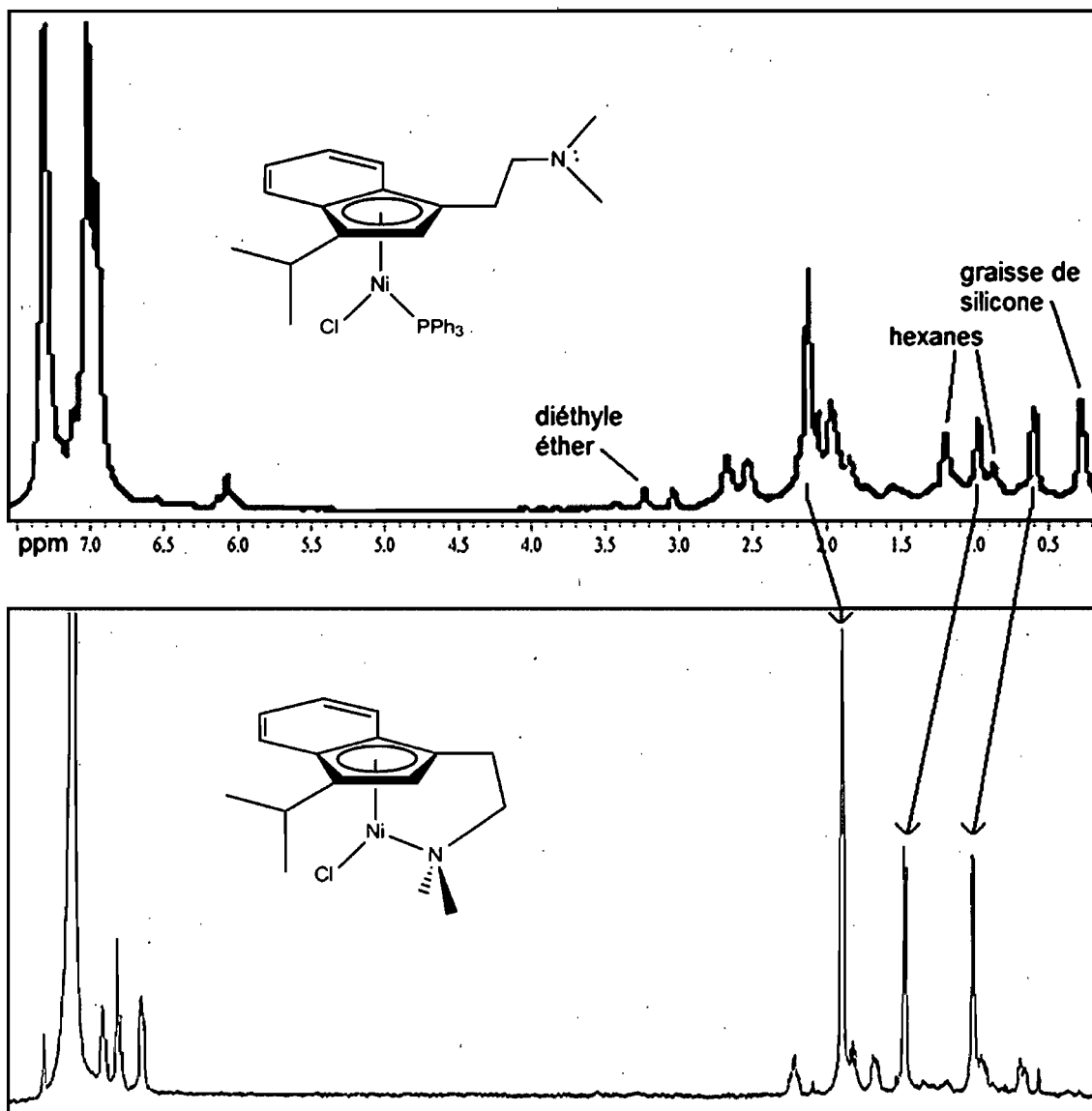


Figure 2.1. Spectroscopie RMN ^1H des composés **9a** et **9b** dans $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}^6$ à 400 MHz.

À fin de comparaison, le ^1H du complexe **9b** est inclus en dessous sur la même échelle. Malgré le manque de résolution, il est possible d'obtenir certaines informations provenant des bandes qui se démarquent nettement au-dessus du bruit de fond. Mentionnons d'abord la valeur du déplacement chimique des méthyles de l'amine de **9a** à 2.21 ppm dans le C_6D_6 . Ceci correspond étroitement avec le déplacement des méthyles de l'amine non coordonnée du ligand **5**, soit 2.10 ppm dans le même solvant. Enfin, le déplacement

pour le complexe **9b** correspondant, dont l'amine est coordonnée au nickel, est à plus haut champ à 1.88 ppm. L'absence d'équivalence en ce qui concerne les deux méthyles de l'amine coordonnée du complexe **9b** est anticipée en raison de la différence de l'environnement chimique de chacun. Cependant, ceci n'est pas observé clairement par RMN avec le complexe de chlore. D'un autre côté, il sera possible de remarquer ce phénomène plus distinctement avec le complexe de brome **9c**, section 2.2.2. Autrement, il est possible de bien reconnaître les bandes correspondant au groupe *i*-Pr. En comparaison, le déplacement de ces bandes est à plus bas champ pour le complexe **9b**.

Un spectre passablement mieux résolu du complexe **9b** est donné à la Figure 2.2, en haut. Une comparaison avec l'analogue de brome (Figure 2.2, bas), dont la synthèse sera présentée dans la prochaine sous-section, permet de constater que le ligand halogéné n'a pas une grande influence sur le déplacement des bandes correspondant aux protons de ces complexes.

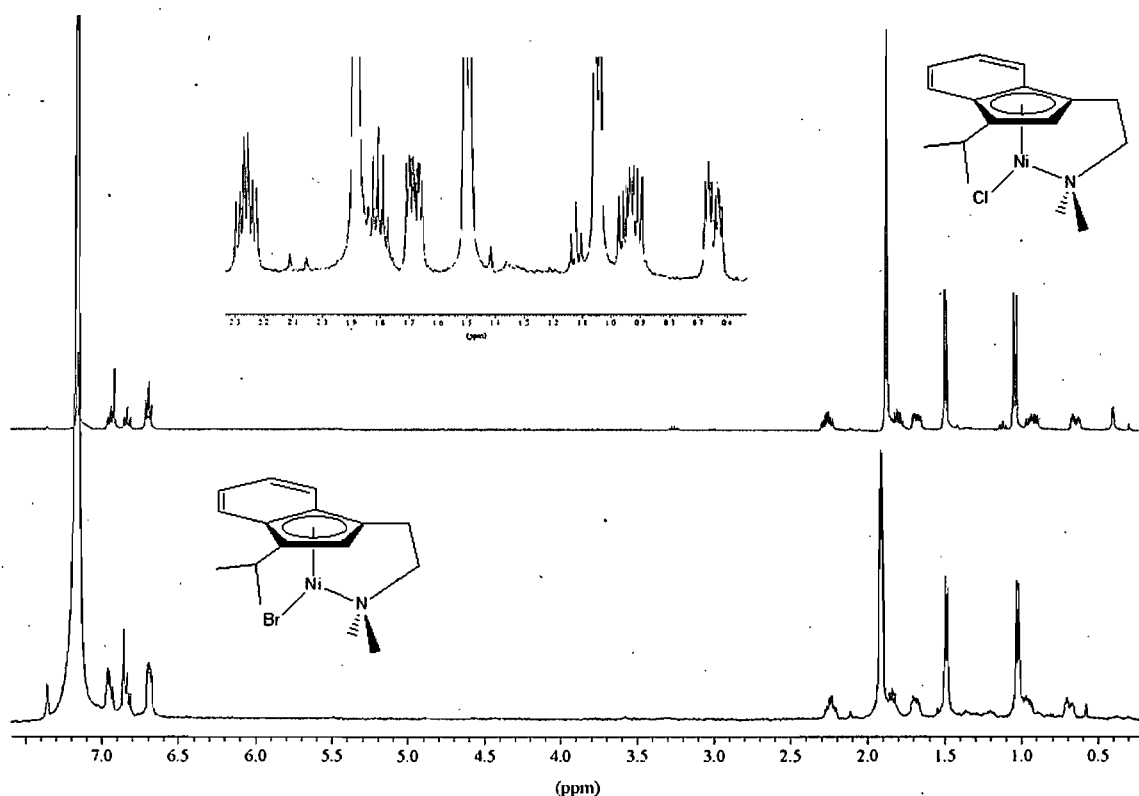


Figure 2.2. Spectroscopie RMN ^1H des composés **9b** et **9c** dans $\text{C}_6\text{D}_6\text{-d}^6$ à 400 MHz.

Des monocristaux uniques, appropriés pour la détermination de la structure du composé à l'état solide par la technique de la diffraction des rayons X, n'ont pas pu être obtenus pour le complexe **9a**. Seuls des cristaux de **9b** et de PPh_3 étaient visibles dans le réacteur de cristallisation. Plus précisément, les cristaux de **9b** ont été obtenus par l'évaporation lente d'une solution concentrée de benzène. La structure ORTEP est représentée à la Figure 2.3. Une discussion comparative de l'ensemble des structures est représentée à la Section 2.2.7. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est listée au Tableau 2.1 de cette section; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques se retrouvent au Tableau 2.3.

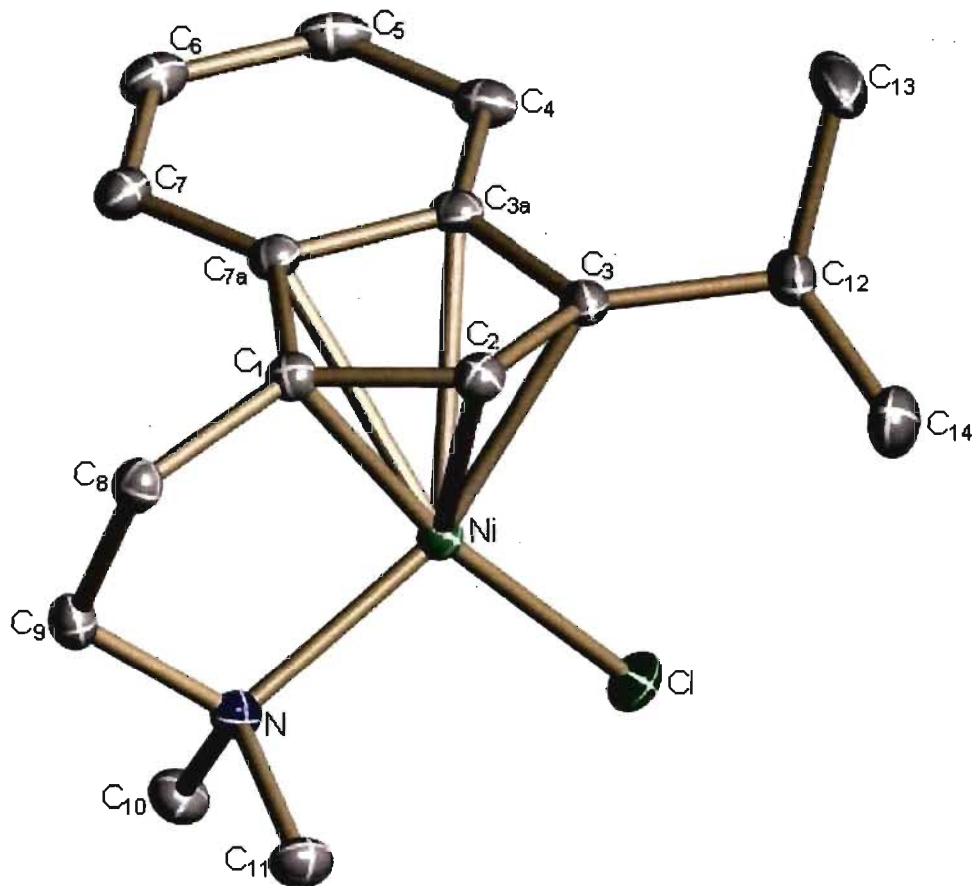


Figure 2.3. Dessin ORTEP du composé ($\eta^3:\eta^1$ -3-*i*-Pr-Ind~NMe₂)Ni(Cl) (9b). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

L'obtention d'une pureté élémentaire nécessite d'effectuer plusieurs recristallisations. Ceci n'est pas possible avec les complexes **9a** et **9b**, car un suivi par spectroscopie de RMN entre chacune des recristallisations a révélé des bandes plus larges et sans attributs. D'ailleurs, la couleur initialement grise des complexes devient progressivement vert pâle et sa solubilité diminue grandement. Il est possible que ce produit soit obtenu par une réaction de polymérisation causé par la chaîne amine. Il n'a toujours pas été possible de confirmer ni par cristallographie, ni par analyse élémentaire la nature du produit de décomposition vert.

Ont également échoué plusieurs essais pour obtenir la masse en haute résolution des complexes neutres **9a** et **9b**. Les raisons invocables sont la sensibilité de ceux-ci à l'acide utilisé pour l'ionisation des complexes et le manque de précautions que cette méthode d'analyse permet de prendre à l'égard de l'oxydation. Pour contourner ce problème, l'ionisation du complexe **9b** a pu être effectuée préalablement à l'analyse avec un sel d'argent AgBPh₄ en présence d'acétonitrile. Ceci a permis de confirmer la masse exacte du cation nu (sans Cl) et du cation avec une molécule d'acétonitrile coordonnée par SM à haute résolution. La préparation des cations fait l'objet du chapitre 3.

2.2.2. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -3-*i*-Pr-Ind~NMe₂)Ni(Br) (**9c**)

La préparation du complexe **9c** a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe **5**·Li à un excès de Ni(THF)₂Br₂ dans Et₂O à la TA, Schéma 2.12. Au point de contact des réactifs, il est possible de brièvement observer la formation d'un produit rouge qui disparaît rapidement dans la solution. La résultante est une solution vert turquoise, laquelle est transférée par canule filtrante dans un second tube Schlenk afin de retirer l'excès de précurseur non réagi. Le solvant doit être évaporé complètement sous pression réduite afin de faire cristalliser les sels de LiBr demeurés solubles dans Et₂O. Par la suite, l'extraction avec dichlorométhane (DCM) permet d'isoler le complexe sous la forme d'un solide gris avec un rendement correspondant à 30-40% de la masse théorique attendue. La couleur de ce complexe paraît vert turquoise en solution, ce qui n'est pas escompté pour un complexe pseudo plan carré.

Le spectre RMN ¹H du complexe de brome, Figure 2.2 (bas), montre que l'amine est coordonnée et possède un déplacement chimique autour de 1.93 ppm (NMe₂). D'ailleurs, les déplacements de chacun des méthyles de l'amine ne sont pas identiques : ils possèdent

une différence de 5.8 Hz. Le brome est plus mou électroniquement et de taille comparable avec le nickel, offrant un meilleur recouvrement orbitalaire avec lui. Ce dernier semble retenir l'amine moins près du noyau métallique. Subtile, cette différence de l'environnement chimique des méthyles de l'amine coordonnée n'est toutefois pas perceptible par RMN ^1H à 400 Mhz chez le complexe qui possède un atome de chlore plus dur (**9b**). Toutefois, il est possible d'observer par RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ à 400 Mhz que les déplacements C_{10} et C_{11} sont 50.1 et 47.7 ppm respectivement pour ce dernier.

Les cristaux de **9c**, appropriés pour une étude par diffraction des rayons X, ont été obtenus par l'évaporation lente d'une solution concentrée de benzène. La structure ORTEP est représentée à la Figure 2.4. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est disponible au Tableau 2.1 de la Section 2.2.7; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques sont disponibles au Tableau 2.4. Une discussion comparative de la structure des complexes sans phosphine suivra leur présentation.

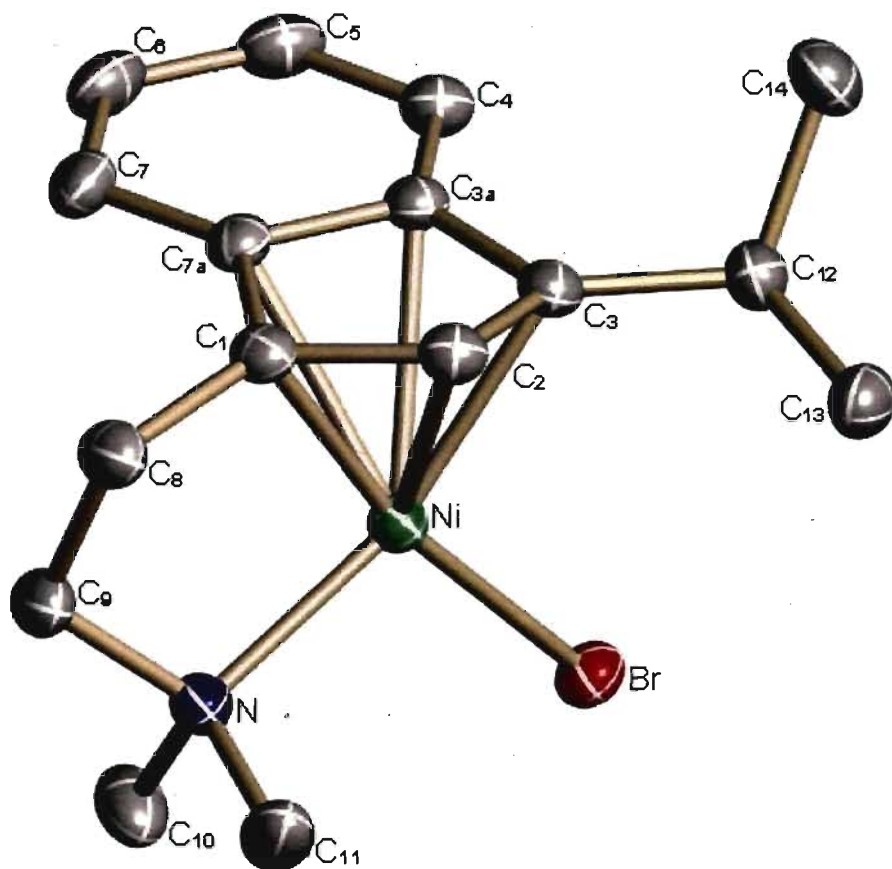


Figure 2.4. Dessin ORTEP du composé ($\eta^3:\eta^1$ -3-*i*-Pr-Ind~NMe₂)Ni(Br) (9c). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

Donc, jusqu'à maintenant, à partir du complexe 5·Li et Ni(PPh₃)₂Cl₂, il a été possible de préparer le complexe 9a puis d'observer sa transformation en 9b, sans l'ajout d'aucun réactif supplémentaire. D'un autre côté, l'utilisation de Ni(THF)₂Br₂ a permis la préparation directe de 9c. Par la suite, l'ajout des sels de Ag ou Na permet la dérivation de complexes 9a, 9b et 9c en complexes ionisés.

2.2.3. Préparation du ($\eta^3:\eta^1$ -Ind~NMe₂)Ni(Br) (7b)

La synthèse du plus simple complexe, c'est-à-dire 7b, a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe 1·Li avec un excès de Ni(THF)₂Br₂ dans Et₂O à la TA, Schéma 2.13. Au point de contact des réactifs, il est possible de brièvement observer la

formation d'un produit rouge, qui disparaît lentement, mais progressivement, dans la solution. La résultante, après 10 minutes d'agitation additionnelle suivant la fin de l'ajout des réactifs, est une solution turquoise pâle avec la présence d'un dépôt gris. La solution surnageante peut être retirée par filtration et jetée. Le dépôt gris est rincé avec de l'Et₂O avant d'être séché sous pression réduite. Une fois sec, l'extraction avec DCM permet d'isoler le complexe sous la forme d'un solide gris avec un rendement correspondant à 40-45% de la masse théorique attendue. La couleur de ce complexe paraît vert turquoise en solution.

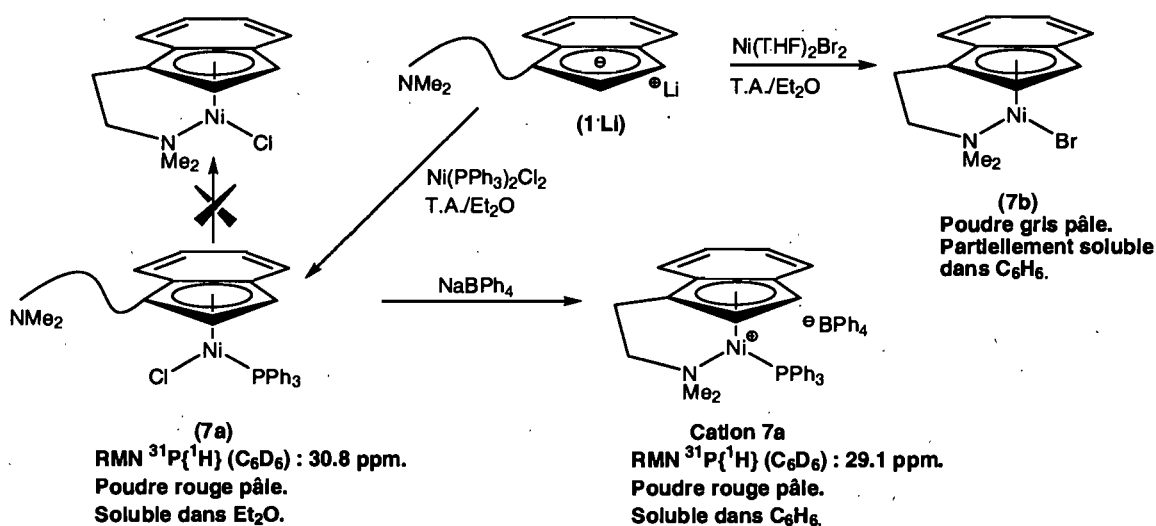


Schéma 2.13. Préparation des complexes 7a, 7b et du cation 7a.

En comparaison avec les complexes mentionnés précédemment, la structure et le mode de coordination de ce complexe en solution ont pu être vérifiés par spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C. Le spectre proton permet de confirmer que le bras amine est coordonné au nickel. Similairement avec le complexe 9c, les déplacements des méthyles de l'amine coordonnée ne sont pas identiques, mais possèdent une différence de 4.7 Hz.

Autrement, des cristaux de 7b, appropriés pour une étude par diffraction des rayons X, ont été obtenus par évaporation lente d'une solution concentrée de benzène. La

structure ORTEP est représentée à la Figure 2.5. Une discussion comparative de la structure à l'état solide des complexes sans phosphine suivra à la Section 2.2.7. Une sélection des longueurs, des angles et des plans intéressants est disponible au Tableau 2.1 de cette section; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques sont disponibles au Tableau 2.3.

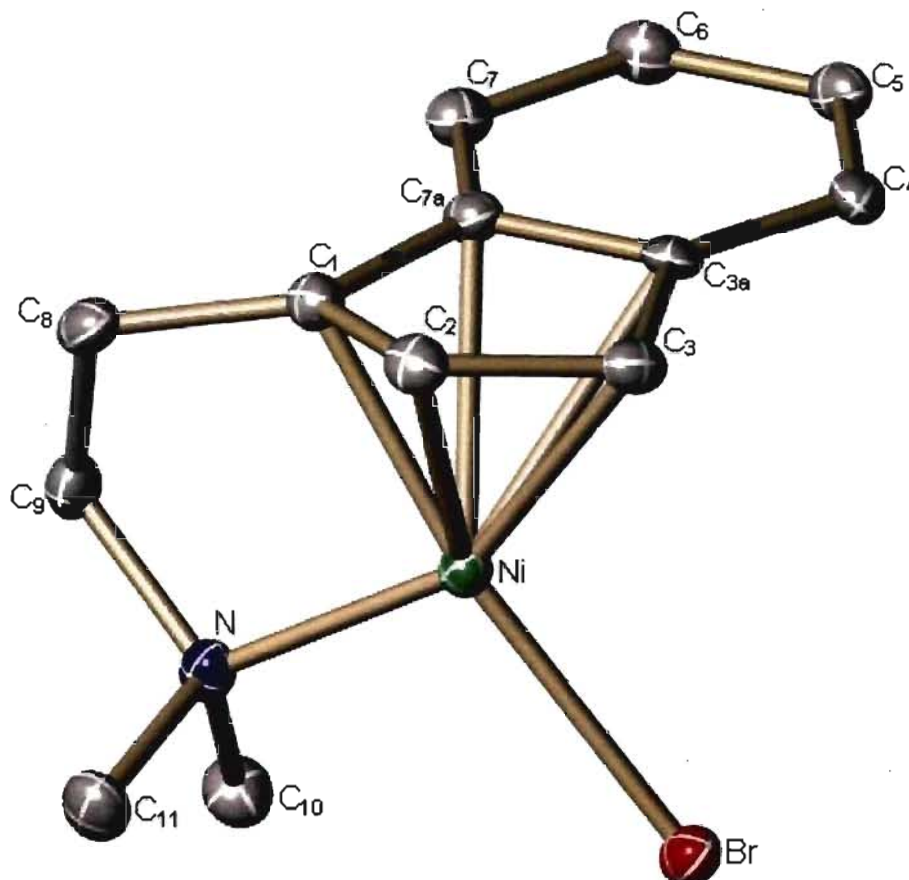


Figure 2.5. Dessin ORTEP du composé ($\eta^3:\eta^1$ -Ind~NMe₂)Ni(Cl) (7b). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

De la même manière qu'avec les complexes **9a** et **9b**, les recristallisations successives du complexe **7b** mènent à un produit de décomposition vert pâle et de solubilité moindre en solvants non polaires. Il n'a pas été possible de confirmer la nature de ce produit de décomposition.

L'ionisation du complexe **7b** avec le sel AgBPh_4 en présence d'acétonitrile a permis de confirmer la masse exacte du cation nu (sans Br) et du cation avec une molécule d'acétonitrile coordonnée par spectrométrie de masse à haute résolution. La préparation et la caractérisation complète de ce cation fait l'objet du chapitre 3.

Donc, pour reprendre, la voie de synthèse connue avec le complexe $\mathbf{1}\cdot\text{Li}$ et $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$ permet la préparation du complexe **7a**.²² Ce ligand, dont $\text{R}=\text{H}$, ne permet pas l'expulsion de la phosphine et la coordination subséquente de l'amine, démontrant ainsi l'importance d'avoir un substituant encombrant sur l'indène, tel *i*-Pr. Ce complexe s'ionise facilement avec un sel de sodium, et donne alors le cation avec une phosphine et une amine coordonnée sur le nickel. Le développement de la voie avec $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ permet d'obtenir le complexe **7b** dont l'amine est déjà coordonnée. La réaction du complexe **7b** avec un sel d'argent permet l'obtention du complexe ionisé sans phosphine.

2.2.4. Préparation du $(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ (**8a**)

La préparation du complexe **8a** a été tentée en ajoutant goutte par goutte le complexe $\mathbf{4}\cdot\text{Li}$ avec un excès de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ dans Et_2O à la TA, Schéma 2.14. Ceci produit une solution rouge foncé à partir de laquelle il a été possible de faire précipiter un solide rouge. Les recristallisations répétées avec de l'hexane à partir d' Et_2O ont permis de conserver le solide rouge. Rappelons que pour cette même étape la perte de la phosphine pour **9a** transformait ce complexe rouge en un complexe gris pâle, le **9b**.

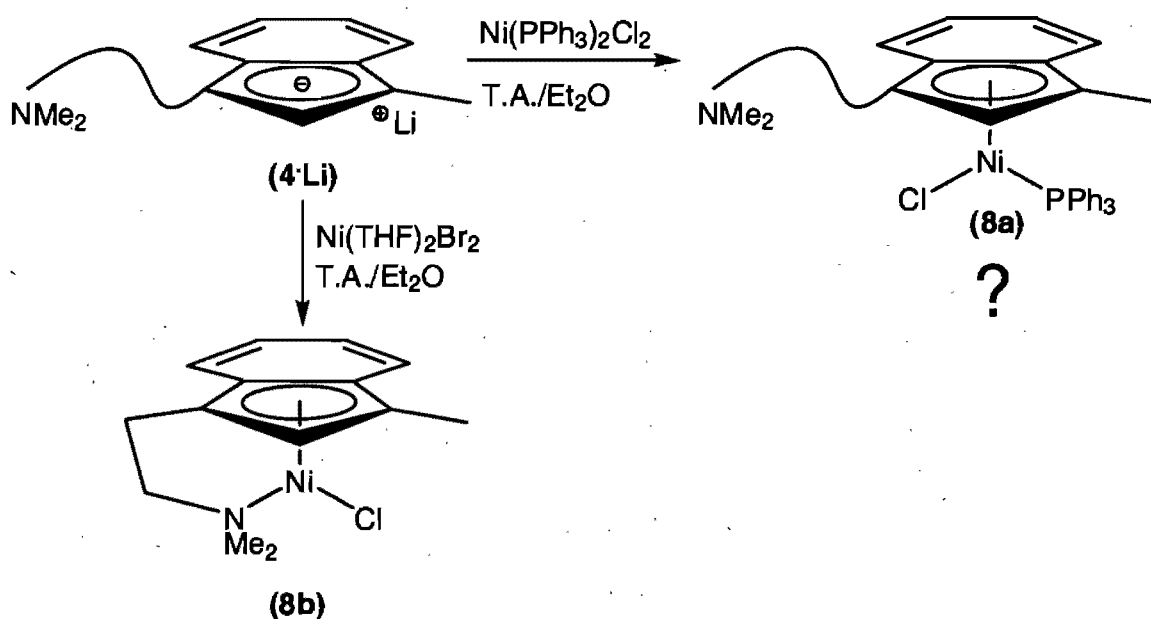


Schéma 2.14. Préparation des complexes 8a et 8b.

La spectroscopie de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a permis d'établir la présence d'une phosphine coordonnée. Il ne s'agit donc pas du complexe **8b**, mais possiblement du complexe $(\eta^3:\eta^0\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni(PPh}_3\text{)Cl}$. Il n'a pas été possible de suffisamment répéter cette expérience pour pouvoir obtenir un échantillon pur et confirmer la structure anticipée. Nos efforts ont par la suite été dirigés vers la préparation des complexes sans phosphine. Cependant, il est de l'opinion de l'auteur que le substituant méthyle sur l'indène n'est pas suffisamment encombrant pour déplacer la phosphine de façon considérable et permettre la coordination de l'amine. Il est possible que la décomposition de ce complexe, lors de la purification, soit causée par un échange rapide et persistant, en solution, entre l'amine du ligand et la phosphine.

2.2.5. Préparation du $(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni(Br)}$ (**8b**)

La préparation du complexe **8b** a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe **4·Li** avec un excès de $\text{Ni(THF)}_2\text{Br}_2$ dans Et_2O à la TA, Schéma 2.14. La procédure pour isoler le complexe est identique à celle employée pour le complexe **7b**.

Le solide gris a pu être obtenu à 25-35% du rendement théorique. La diminution du rendement peut être attribuable à la présence d'une décomposition visible lors des étapes de filtration de même qu'à la plus grande solubilité du produit dans Et₂O.

Faute de temps, une caractérisation par RMN adéquate n'a toujours pas été obtenue. Toutefois, les cristaux de **8b**, appropriés pour une étude par diffraction des rayons X, ont été obtenus par l'évaporation lente d'une solution concentrée de benzène. La structure ORTEP est représentée à la Figure 2.6. Une sélection des longueurs et des angles intéressants se retrouve au Tableau 2.1 de la Section 2.2.7; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques sont disponibles au Tableau 2.3.

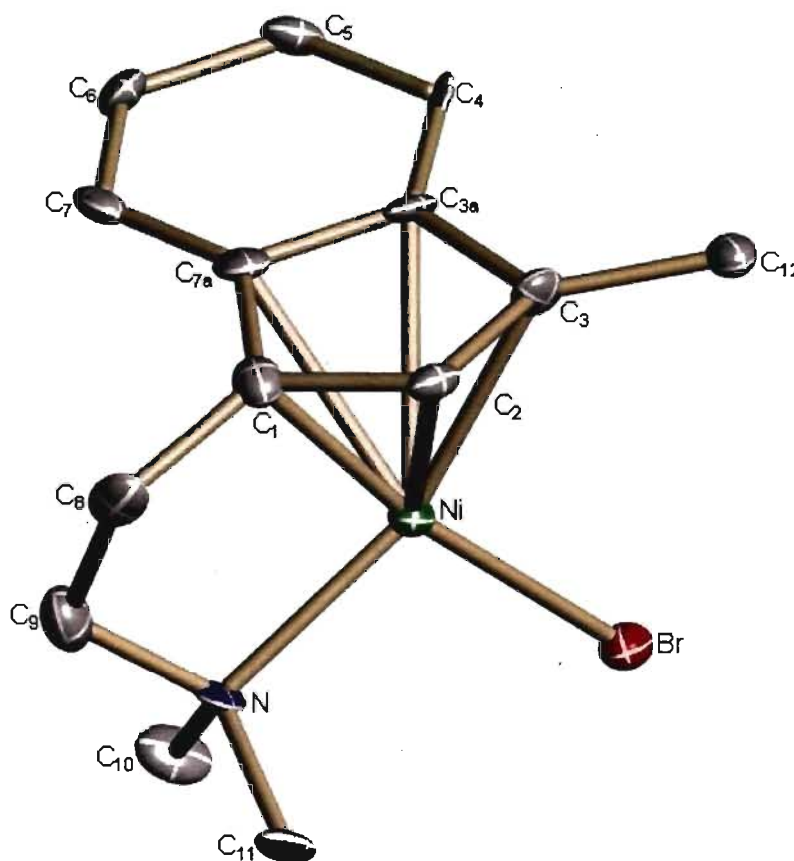


Figure 2.6. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (8b**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.**

La recristallisation de ce complexe mène également à un produit de décomposition vert pâle et de moindre solubilité dont l'identité n'a pu être confirmée. Cependant, l'ionisation du complexe **8b** avec le sel AgBPh_4 en présence d'acétonitrile a permis par spectrométrie de masse à haute résolution de confirmer la masse exacte du cation nu (sans Br) et du cation avec une molécule d'acétonitrile coordonnée. La préparation de ce cation fait l'objet du chapitre 3.

2.2.6. Préparation du $(\eta^3:\eta^1\text{-3-TMS-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (**10**)

La préparation du complexe $(\eta^3:\eta^1\text{-3-TMS-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ a été essayée en ajoutant goutte par goutte le complexe **6·Li** avec un excès de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ dans Et_2O à la TA, Schéma 2.15.

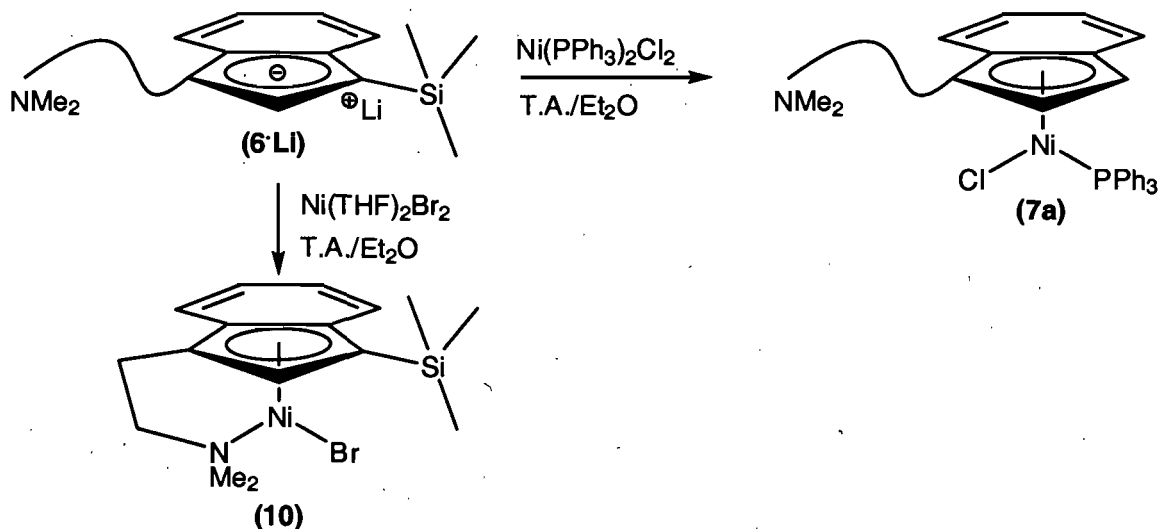


Schéma 2.15. Préparation des complexes **7a** et **10**.

Cependant, le solide rose obtenu selon une procédure d'isolement similaire à celle utilisée pour le complexe **9c** est le $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ (**7a**). Ceci est confirmé par spectroscopie de RMN et par une étude de la diffraction des rayons X. Des cristaux appropriés pour effectuer l'étude de la diffraction des rayons X ont été obtenus par

l'évaporation lente d'une solution d'Et₂O. Le bris impliquant des liens C-Si a été observé plusieurs fois lors de cette étude. Les cristaux du complexe **7a** obtenus par Laurent Groux avaient cristallisé avec une symétrie triclinique dans un groupe d'espace *P*-1.²² Or lors de cette étude, le complexe **7a** a cristallisé avec la même symétrie et dans le même groupe d'espace. Toutefois, deux molécules de **7a** ont co-cristallisées ainsi qu'une molécule d'Et₂O. L'unité asymétrique inclut deux molécules très semblables qui montrent seulement de petites différences de conformation dans la chaîne latérale d'indényle. Pour des raisons de clartés, les structures ORTEP de chacun des conformères sont représentées séparément à la Figure 2.7 et Figure 2.8. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est disponible au Tableau 2.2 de la Section 2.2.7; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques sont disponibles au Tableau 2.3.

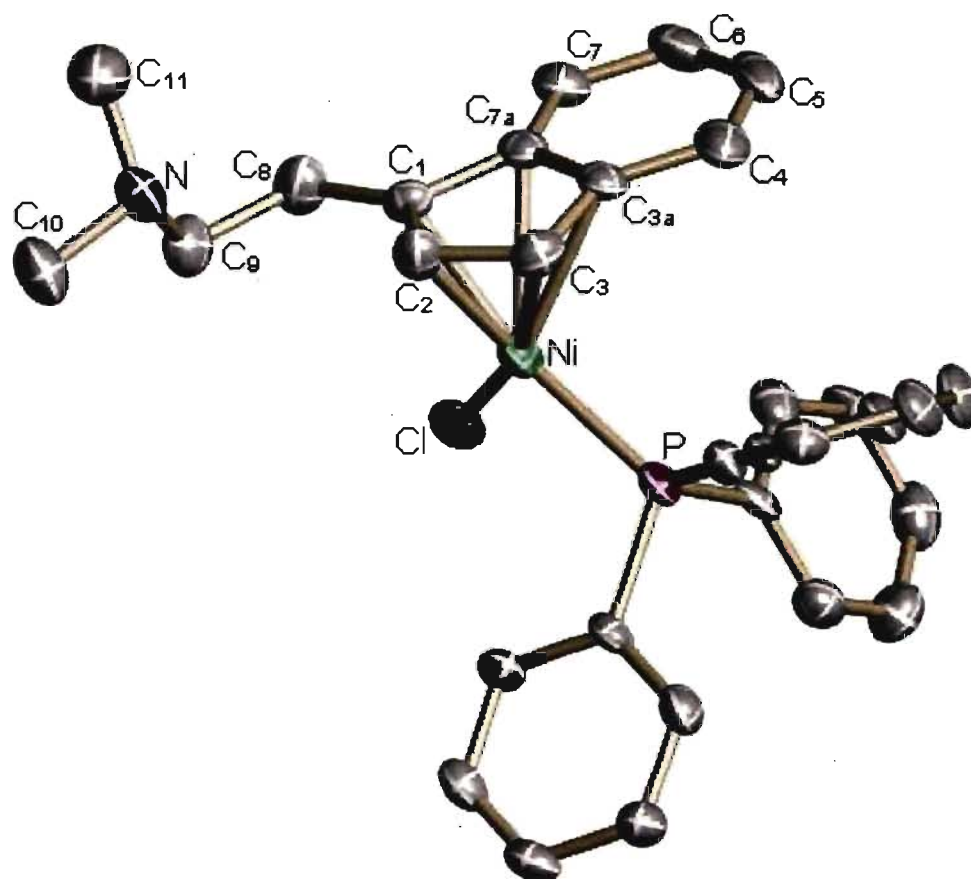


Figure 2.7. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($7a^1$). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

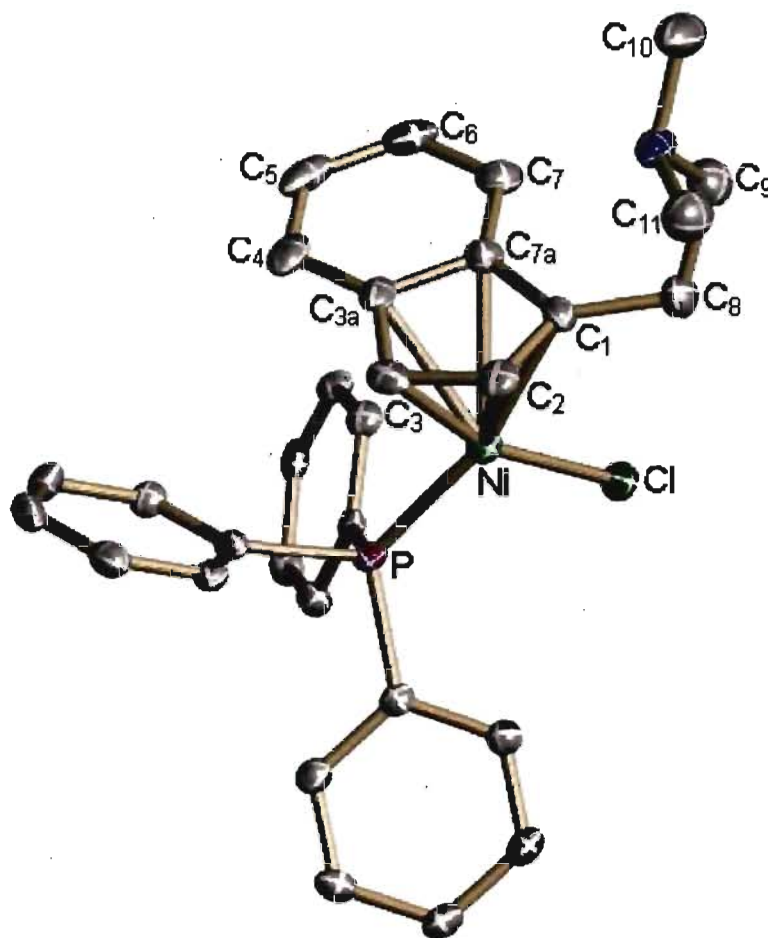


Figure 2.8. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$ ($7a^2$). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

La préparation du complexe **10** a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe **6**·Li avec un excès de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ dans Et_2O à la TA, Schéma 2.15. La procédure pour isoler le complexe est identique à celle employée pour le complexe **9c**. Le solide gris a pu être isolé à 20-30% du rendement théorique. La diminution du rendement, en comparaison avec les autres complexes de cette série, est attribuable à la présence d'une décomposition visible lors des étapes de filtration et à la plus grande solubilité du produit dans Et_2O .

Les cristaux de **10**, appropriés pour une étude par diffraction des rayons X, ont été obtenus par l'évaporation lente d'une solution concentrée de benzène. La structure ORTEP est représentée à la Figure 2.9. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est disponible au Tableau 2.1 de la Section 2.2.7; les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques sont disponibles au Tableau 2.4.

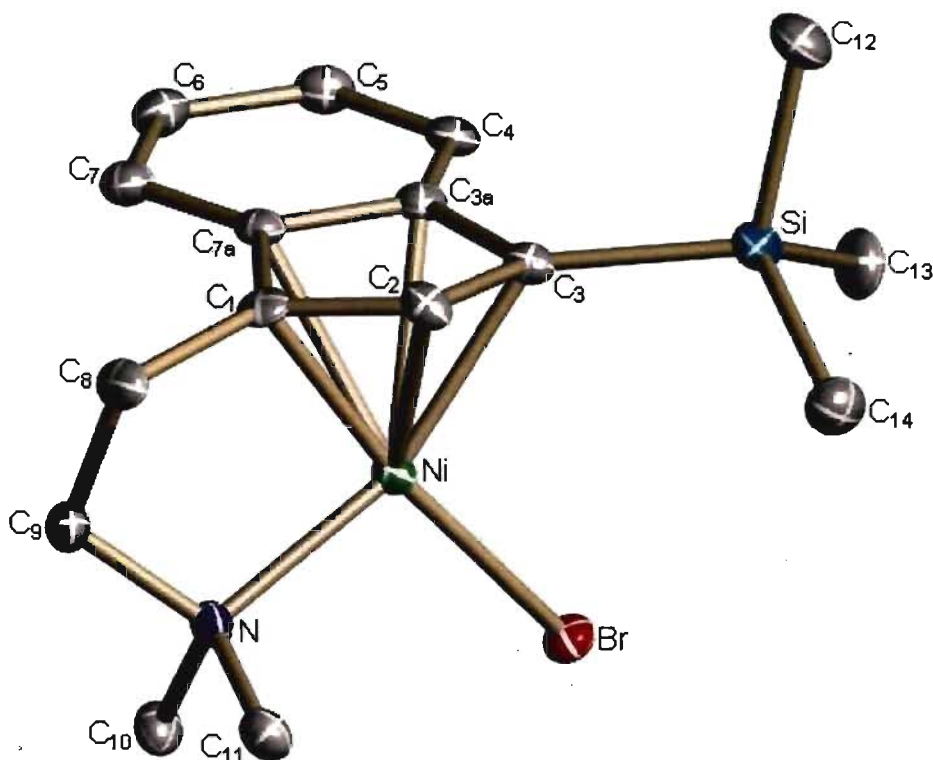


Figure 2.9. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3:\eta^1\text{-3-TMS-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni(Br)}$ (10**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.**

2.2.7. L'étude de la diffraction des rayons X

À présent, l'ensemble des complexes étudiés exprime une hybridation plane carrée déformée autour du métal. Les études cristallographiques ont permis d'évaluer et de représenter ces déformations à des fins de comparaison. Deux types de déformation peuvent être principalement identifiés : d'abord, les changements au degré d'hapticité,

résultant d'une distorsion allylène; ensuite, la déformation engendrée par la localisation des liens C-M au sein du fragment allyle, soit l'équilibre $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1, \eta^2$.

À première vue, le plan formé par les atomes N, Ni et X est presque perpendiculaire avec le plan de l'indène. Il varie entre 84° et 87° selon le substituant. Cependant, le degré d'haptacité adopté par le ligand indényle avec le métal peut mieux être quantifié par le paramètre $\Delta M-C$. Très sommairement, cette expression (en unités Å) représente la différence entre, d'une part, la distance du métal et la jonction des cycles sur l'indène (C_{3a} et C_{7a}) et, d'autre part, la distance entre le métal et le fragment allylique sur l'indène. Il s'agit plus précisément de la différence entre la moyenne des longueurs $M-C_{3a}$ et $M-C_{7a}$ et la moyenne des longueurs $M-C_1$ et $M-C_3$. Lorsque le ligand indényle est pentahapto coordonné avec le métal (η^5 -Ind), cette valeur tend vers 0. Autrement, lorsque le ligand n'est lié que par un carbone (η^1 -Ind), cette valeur ne peut, en théorie, que difficilement dépasser 1,2 Å. Nominale, les complexes indényles de Ni^{II} ont une coordination η^3 et expriment une valeur de $\Delta M-C$ entre 0,2 Å et 0,5 Å. Une valeur élevée indique que le métal est riche en électrons et que le ligand indényle s'éloigne du centre métallique pour réduire la densité électronique. Les valeurs du paramètre structural $\Delta M-C$, pour les complexes sans phosphine, sont de 0,33 Å (**10**) et de 0,35 Å (**7b**, **8b**, **9a** et **9b**), Tableau 2.1. En comparaison, les valeurs pour les complexes indényles monosubstitués de Ni^{II} ($R = H, Me, i-Pr$ et Bz) avec phosphine varient entre 0,25 Å à 0,28 Å et pour le complexe bis substitué du même genre ($R = R' = Bz$), la valeur est 0,22 Å. La richesse électronique des complexes sans phosphine est principalement attribuable à la faible acidité π du ligand amine en comparaison avec celle de la phosphine.

En 1970, Tolman³⁹ a mesuré les effets stériques des phosphines observés dans les systèmes organométalliques en termes d'angles de cône. En raison de sa simplicité et de son utilité, cette méthode est devenue répandue pour mesurer la taille des ligands; elle serait sans doute aussi convenable pour approximer le degré d'encombrement stérique créé par les substituants sur l'indène (R= H, Me, *i*-Pr et Bz). Toutefois, ce modèle ne prend pas en considération les propriétés électroniques d'un substituant. Dans ce cas-ci, il est nécessaire d'effectuer des calculs d'orbitales moléculaires afin d'expliquer l'influence du substituant sur le métal. Par contre, la relation entre la structure et la réactivité d'un complexe est souvent déterminée par les deux effets (stérique et électronique) en même temps et la séparation de ces facteurs n'est pas facile. Le triméthylesilyle (R=TMS) est un exemple d'un substituant qui ne se comporte pas selon la relation de Tolman. La valeur du paramètre structural $\Delta M-C$ du complexe **10** est de 0.33 Å. Comparé aux complexes **7b**, **8b**, **9a** et **9b**, ce complexe est moins riche en électrons.

Les autres paramètres qui décrivent les changements d'haptacité, également tirés des données cristallographiques, incluent l'angle de charnière (HA, *hinge angle*) et l'angle de pli (FA, *fold angle*). Le premier correspond à l'angle formé par les plans C₁-C₃-C_{3a}-C_{7a} et C₁-C₂-C₃. Le second constitue l'angle formé par le plan C₁-C₂-C₃ et par celui du cycle aromatique à six membres. Généralement, plus les angles HA et FA sont grands, plus le glissement est important. Sauf pour un léger écart avec le complexe **10**, les valeurs de HA et FA varient très peu (entre 13.1° et 14.8°) pour l'ensemble des complexes sans phosphine. Pour les complexes indényles monosubstitués avec phosphine, ces valeurs se situent entre 7° et 12°.

³⁹ Tolman, C. A. *J. Chem. Am. Soc.* 1970, 92, 2956.

D'après les valeurs des paramètres $\Delta M-C$, HA et FA de la série des complexes avec ou sans phosphine étudiés à présent, il est possible de constater que la nature du substituant a une petite influence sur l'haptacité. En outre, celle-ci est encore moins importante avec les complexes sans phosphine. Dans le même ordre d'idées, il est possible de remarquer que la nature de l'halogène ($X = Cl, Br$) des complexes **9a** et **9b** n'influence pas le degré d'haptacité de manière considérable.

En ce qui concerne la distorsion résultant du changement entre les modes de coordination $\eta^3 \leftrightarrow \eta^1, \eta^2$, il est nécessaire d'introduire le concept de l'influence *trans*. On entend par là l'étendue avec laquelle un ligand affaiblit le lien d'un second ligand placé à l'opposé de celui-ci. Ceci correspond à une propriété thermodynamique de l'état fondamental. La présence d'une telle influence peut créer une asymétrie dans la longueur des liens Ni-C₁ et Ni-C₃ pour les complexes indényles principalement. Par conséquent, la longueur des liens C₁-C₂ et C₂-C₃ peut également être modifiée. Cependant, l'encombrement généré par les substituants sur l'indène ou la présence de contraintes, telle la coordination intramoléculaire de l'amine sur le métal, peut engendrer des déformations similaires sans qu'il s'agisse nécessairement de l'influence *trans*. En se rapportant au Tableau 2.1 ci-dessous, il est possible de constater que la longueur de Ni-C₁ est inférieure d'environ un dixième d'Ångströms à Ni-C₃ (Ni-C₁ < Ni-C₃) et ceci pour l'ensemble des complexes sans phosphine. De façon générale, les longueurs des liaisons Ni-C₁ < Ni-C₂ < Ni-C₃ < Ni-C_{7a} < Ni-C_{3a}. La contribution stérique ou électronique des différents substituants sur l'indène ne semble pas influencer cette distorsion de manière considérable.

Tableau 2.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 7b, 8b, 9b, 9c et 10.

	7b	8b	9b	9c	10
Longueurs de liaisons (Å)					
Ni-N	1.987(4)	1.993(12)	1.9875(1)	1.9940(1)	1.9780(5)
Ni-X	2.3273(8)	2.366(3)	2.1899(5)	2.3319(4)	2.3289(1)
Ni-C ₁	2.003(4)	2.033(17)	1.9943(1)	1.9997(1)	2.0044(5)
Ni-C ₂	2.005(4)	1.961(13)	2.0007(1)	2.0083(1)	2.0102(6)
Ni-C ₃	2.090(4)	2.045(16)	2.0877(1)	2.0967(1)	2.1024(6)
Ni-C _{3a}	2.418(4)	2.328(13)	2.3885(1)	2.4135(1)	2.4018(6)
Ni-C _{7a}	2.378(4)	2.360(16)	2.4250(1)	2.3771(1)	2.3558(6)
C ₁ -C ₂	1.424(6)	1.45(2)	1.423(2)	1.427(3)	1.4148(9)
C ₂ -C ₃	1.414(6)	1.44(2)	1.419(2)	1.416(3)	1.4362(9)
C ₃ -C _{3a}	1.469(5)	1.52(2)	1.469(2)	1.475(3)	1.4549(9)
C _{7a} -C ₁	1.461(6)	1.44(2)	1.470(2)	1.475(3)	1.4942(9)
ΔM-C	0.35	*	0.35	0.35	0.33
Angles des liens (°)					
C ₁ -Ni-C ₃	67.87(17)	70.3(7)	68.34(6)	68.33(8)	68.71(27)
C ₁ -Ni-N	86.72(16)	83.4(6)	87.03(6)	87.01(7)	86.62(25)
N-Ni-X	102.56(1)	105.1(4)	101.19(4)	103.38(5)	101.47(1)
C ₃ -Ni-X	103.17(1)	100.9(5)	103.40(4)	101.60(5)	103.51(1)
Angle des plans (°)					
HA	13.45	*	14.67	14.01	13.70
FA	13.16	*	13.14	14.79	11.96

* La qualité des données cristallographiques (R= 12.53%) sont trop inférieure pour considérer une comparaison juste avec les autres complexes.

Avec le complexe **7a**, d'après le Tableau 2.2, il est possible d'observer la relation Ni-C₁>Ni-C₃ avec un écart comparable. Les structures **7a**¹ et **7a**¹ représentent deux conformères ayant co-cristallisé. Rappelons que la numérotation de C₁ correspond à l'emplacement du bras amine pour les deux types de complexes. Donc, il ne s'agit pas d'une relation inverse lorsqu'on considère, dans les deux cas, que le lien Ni-C est plus long lorsqu'il y a influence *trans* à l'halogène et plus court lorsqu'il y a influence *trans* à la phosphine ou l'amine. En conclusion, il n'est pas possible d'observer une différence

appréciable entre les influences *trans* provenant de l'amine et de la phosphine. La contrainte additionnelle provenant de la formation de l'hétérométallacycle ne semble également pas très importante.

Tableau 2.2. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes $7a^1$, $7a^2$ et $(2\text{-Me-Ind})_2\text{Ni}$.

	$7a^1$	$7a^2$	$(2\text{-Me-Ind})_2\text{Ni}$
Longueurs de liaisons (Å)			
Ni-P	2.1845(14)	2.1759(14)	N/D
Ni-Cl	2.1927(13)	2.1975(13)	N/D
Ni-C ₁	2.167(4)	2.143(4)	2.046(3)
Ni-C ₂	2.059(5)	2.067(4)	1.999(3)
Ni-C ₃	2.013(4)	2.046(4)	2.054(3)
Ni-C _{3a}	2.307(4)	2.332(5)	2.393(3)
Ni-C _{7a}	2.362(4)	2.365(5)	2.396(3)
C ₁ -C ₂	1.393(6)	1.407(6)	1.424(4)
C ₂ -C ₃	1.415(6)	1.418(6)	1.422(3)
C ₃ -C _{3a}	1.455(6)	1.470(6)	1.458(4)
C _{7a} -C ₁	1.473(6)	1.472(6)	1.454(3)
$\Delta\text{M-C}$	0.24	0.25	0.34
Angles des liens (°)			
C ₁ -Ni-C ₃	66.28(17)	66.20(18)	67.70(9)
C ₁ -Ni-Cl	95.43(12)	97.13(13)	N/D
P-Ni-Cl	98.33(5)	96.07(5)	N/D
C ₃ -Ni-P	100.03(13)	100.45(14)	N/D
Angle des plans (°)			
HA	9.59	9.65	12.28
FA	7.65	8.13	10.21

Les données cristallographiques complètes des structures suivantes ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); les numéros de dépôt CCDC sont HB6236⁴⁰ (**7a**), 658646 (**9b**), 658809 (**9c**) et 658645 (**10**). Ces données peuvent être obtenues gratuitement par l'intermédiaire de www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Les détails de la collecte et les paramètres d'affinement pour l'ensemble des complexes sont

⁴⁰ Castonguay, A.; Beauchamp, A.; Vachon, J.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m1512.

disponibles au Tableau 2.3 et Tableau 2.4. Les données cristallographiques des structures **7b**, **8b** et ((2-Me-Ind)₂Ni) sont disponibles en annexe (Section 6).

Tableau 2.3. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 7a, 7b, 8b, et 9b.

	7a	7b	8b	9b
FC	C ₃₃ H ₃₆ Cl ₁ N ₁ Ni ₁ O _{1/2} P ₁	C ₁₃ H ₁₆ Br ₁ N ₁ Ni ₁	C ₁₄ H ₁₈ Br ₁ N ₁ Ni ₁	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₁ N ₁ Ni ₁
PM	579.86	324.93	338.96	322.51
Couleur	rouge	brun	rouge-brun	rouge-brun
Habitus	bloque	bloque	bloque	aiguille
Volume (mm ³)	3.6*10 ⁻³	3.4*10 ⁻⁴	2.57*10 ⁻³	5*10 ⁻³
Système cristallin	Triclinique	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
Groupe d'espace	P-1	P2 ₁ 2 ₁	Pc	P2 ₁ 2 ₁
a(Å)	12.7839(5)	8.9661(5)	14.8458(6)	5.8727(7)
b(Å)	12.9973(6)	11.5014(6)	6.1251(2)	12.4110(15)
c(Å)	18.0683(8)	12.1226(6)	15.3699(6)	21.365(3)
α(°)	100.725(2)	90.00	90.00	90.00
β(°)	98.363(2)	90.00	103.353(2)	90.00
γ(°)	90.364(2)	90.00	90.00	90.00
Volume(Å ³)	2916.6(2)	1250.1(1)	1359.8(1)	1557.2(3)
Z	4	4	4	4
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.321	1.726	1.656	1.376
Diffractomètre	Bruker/AXS	Bruker/AXS	Bruker/AXS	Bruker/AXS
	SMART 2000 CCD	SMART 2000 CCD	SMART 2000 CCD	SMART 1000 CCD
Temp (K)	100	150	100	125
λ (Å)	1.54178	1.54178	1.54178	0.71073
μ (mm ⁻¹)	2.495	5.731	5.296	1.404
Type de balayage	ω	ω	ω	ω / scan
Θ range (°)	2.52 - 55.16	5.3 - 68.78	3.06 - 74.09	1.9 - 29.15
gamme h	-13 ≤ h ≤ 13	-10 ≤ h ≤ 10	-18 ≤ h ≤ 18	-8 ≤ h ≤ 8
gamme k	-13 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13	-7 ≤ k ≤ 7	-16 ≤ k ≤ 16
gamme l	-19 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ l ≤ 13	-17 ≤ l ≤ 17	-29 ≤ l ≤ 29
R1 (all data)	0.0829	0.0362	0.1333	0.0267
wR2 (all data)	0.1282	0.0787	0.3020	0.0600
R1 [I > 2σ(I)]	0.0475	0.0330	0.1253	0.0241
wR2 [I > 2σ(I)]	0.1126	0.0773	0.2935	0.0586
GoF	0.834	1.016	1.284	1.047

Tableau 2.4. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 9c, 10 et (2-Me-Ind)₂Ni.

	9c	10	(2-Me-Ind)₂Ni
FC	C ₁₆ H ₂₂ Br ₁ N ₁ Ni ₁	C ₁₆ H ₂₄ Br ₁ N ₁ Ni ₁ Si ₁	C ₂₀ H ₁₈ Ni ₁
PM	367.02	397.07	317.09
Couleur	orange	rouge-brun	rouge
Habit	plaque	aiguille	bloque
Dimensions (mm ³)	4.8*10 ⁻⁴	7.5*10 ⁻⁴	1.44*10 ⁻³
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique
Groupe d'espace	Pbca	Fdd2	P2 ₁ /c
a(Å)	16.1199(4)	19.525(4)	8.675(10)
b(Å)	11.6872(3)	57.609(12)	7.555(10)
c(Å)	16.7352(4)	6.1958(13)	11.662(11)
α(°)	90.00	90.00	90.00
β(°)	90.00	90.00	98.81(4)
γ(°)	90.00	90.00	90.00
Volume(Å ³)	3152.9(1)	6969(2)	755(2)
Z	8	16	2
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.546	1.514	2.355
Diffractomètre	Bruker/AXS	Bruker	Bruker/AXS
	SMART 2000 CCD	SMART 1000 CCD	SMART 2000 CCD
Temp (K)	200	125	150
λ (Å)	1.54178	0.71073	1.54178
μ (mm ⁻¹)	4.614	3.466	9.249
Type de balayage	ω	ω / scan	ω
Θ range (°)	5.29 - 68.76	1.41 - 29.24	5.16 - 69.09
gamme h	-16 ≤ h ≤ 18	-26 ≤ h ≤ 26	-10 ≤ h ≤ 10
gamme k	-13 ≤ k ≤ 14	-78 ≤ k ≤ 78	-8 ≤ k ≤ 8
gamme l	-19 ≤ l ≤ 20	-8 ≤ l ≤ 8	-13 ≤ l ≤ 12
R1 (all data)	0.0279	0.0662	0.0504
wR2 (all data)	0.0661	0.1320	0.1302
R1 [I > 2σ(I)]	0.0236	0.0540	0.0447
wR2 [I > 2σ(I)]	0.0637	0.1264	0.1217
GoF	1.025	1.118	0.684

2.2.8. Mécanisme de formation

L'usage d'un excès de précurseur métallique, $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, est suggéré pour éviter la formation du sous-produit $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ lors de la préparation des complexes de Ni^{II} .⁴¹ La voie de formation proposée pour ce sous-produit est initiée par la substitution des deux atomes de chlore par le ligand indényle pour former un complexe de type $(\eta^1\text{-Ind})_2\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2$, Schéma 2.16. Ceci est suivi par le couplage et donc l'élimination des deux ligands indényles présents sur le même métal, ce qui résulte en la formation de $(1\text{-R-Ind})_2$ et $\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_n$. Ce dernier réagit ensuite avec le précurseur $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour former le produit $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$. Rappelons que le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ est inactif en catalyse, mais que le $\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_4$ produit des résultats similaires au complexe $(1\text{-Me-Ind})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$.

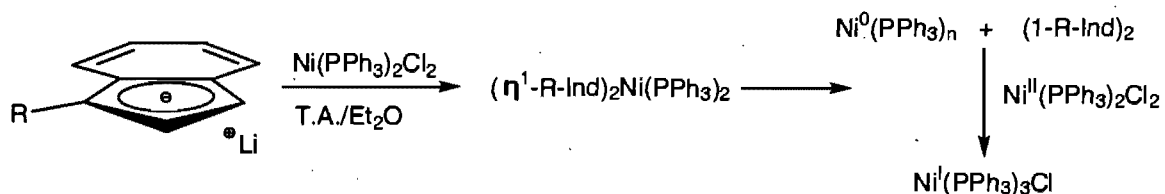


Schéma 2.16. Formation du $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$.

Il a été mentionné auparavant qu'il était possible d'observer la formation d'un intermédiaire rouge lors de la synthèse des complexes formés à partir du $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ (**7b**, **8b**, **9c** et **10**). Celui-ci apparaît rapidement au point de contact du complexe indényle de Li avec le précurseur de Ni^{II} , mais disparaît lentement en solution sous la force d'agitation. Une expérience indépendante, effectuée au moment de la synthèse du complexe **7b**, a permis d'éclairer le mécanisme impliqué lors cette synthèse, Schéma 2.17. Lorsque la température du réacteur est portée et maintenue à -73°C lors de l'ajout du 1-Li , il est possible de conserver une solution rouge vin foncé. Cette solution rouge peut

⁴¹ Huber, T. A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* 1995, 14, 4997.

être retirée de l'excès de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ via une canule filtrante. À ce moment, il est possible d'augmenter la température du réacteur à la température ambiante (TA) et de conserver le produit rouge, ce qui ne serait pas possible en présence de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$. Cet intermédiaire a pu être isolé et identifié par RMN comme étant un complexe sandwich ou de type nickelocène. Lorsque ce nouveau complexe est remis en contact avec le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ à la TA, la réaction procède de nouveau vers la formation du complexe **7b**. Autrement dit, la réaction de 2:1 équivalents de **1**·Li et $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ résulte en la formation rapide du complexe sandwich. Par la suite, un second équivalent de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ servirait de source de brome, permettant la formation du complexe **7b**. L'ajout de LiBr au complexe sandwich ne produit aucun changement. D'un autre côté, l'ajout de Br_2 produit le même résultat que $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$, mais avec de moins bons rendements.

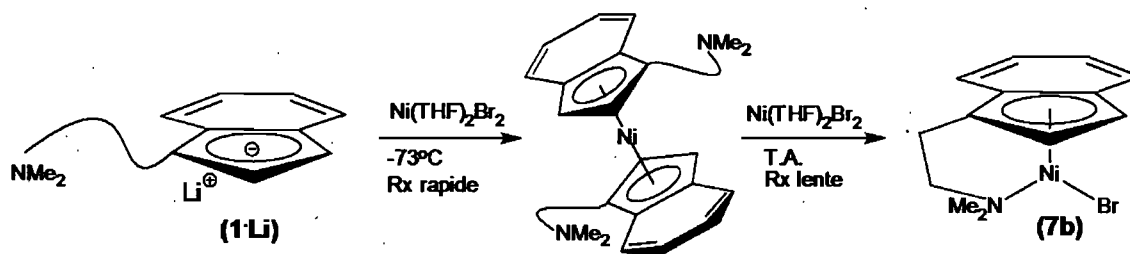


Schéma 2.17. Formation du complexe **7b**.

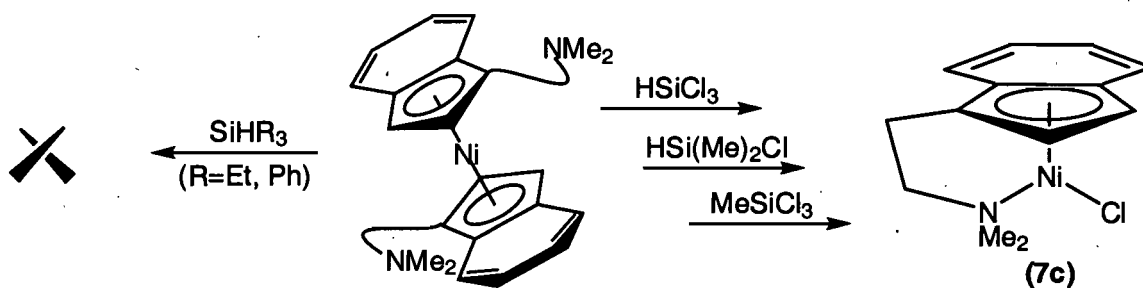
Les travaux de Lappert et Speier⁴² sur la réactivité du $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ avec des chlorosilanes et des hydrosilanes leur ont permis d'obtenir des espèces silyles du Ni. Le groupe de Klabunde⁴³ a également démontré qu'un tel composé peut être obtenu par addition oxydante du HSiCl_3 sur du $\text{Ni}(\text{COD})_2$ en présence de toluène. De plus, de tels complexes silylés sont proposés comme intermédiaires dans les catalyses du couplage déshydrogénatif d'hydrosilanes²³ et des réactions d'hydrosilylation d'oléfines.¹⁶ Ainsi,

⁴² Lappert, M. F.; Speier, G. J. *Organomet. Chem.* 1974, 80, 329.

⁴³ Groshens, T. J.; Klabunde, K. J. *Organometallics* 1982, 1, 564.

l'obtention de nouveaux complexes indényle de Ni^{II} comportant une liaison Ni-Si est un objectif de grand intérêt pour nos recherches. Les contributions de Sylvain Boucher¹⁹ à ce chapitre sur les complexes Ni-Si incluent la synthèse du Ni(PMe₃)₃(SiCl₃)₂ par réaction du HSiCl₃ avec du Ni(PMe₃)₄ et la formation des complexes IndNi(PR₃)SiCl₃ (R=Ph, Me) par l'ajout de HSiCl₃ à des mélanges de Ind₂Ni et de PR₃. Selon les évidences spectroscopiques, il a été proposé pour la formation du complexe IndNi(PR₃)SiCl₃ à partir de Ind₂Ni que la coordination de la phosphine, donc la formation de l'intermédiaire IndNi(PR₃)(η¹-Ind), constitue la première étape. Celle-ci requiert 1h dans du C₆D₆ à TA.

L'accès contrôlé à l'intermédiaire (Ind~NMe₂)₂Ni nous a encouragé à tenter l'obtention d'un complexe indényle du Ni^{II} comportant un ligand silyle en absence de phosphine. Cependant, l'ajout de HSiCl₃, HSi(Me)₂Cl ou MeSiCl₃ au complexe (Ind~NMe₂)₂Ni mène rapidement et quantitativement à la formation de l'analogue chloré du complexe **7b**, Schéma 2.18. Désignons ce dernier comme étant le complexe **7c**. D'un autre côté, aucune réaction n'a été observée suivant l'ajout de HSiEt₃ ou HSiPh₃. Il semble donc que les chlorosilanes agissent comme agent de chlorination. Malgré l'échec, il serait néanmoins intéressant de poursuivre les recherches employant les complexes de type nickelocène munis de ligands donneurs intramoléculaires comme précurseurs afin de parvenir à la synthèse de nouveaux complexes de Ni^{II} sans phosphine. Toutefois, les traces de contaminants (H₂O, O₂) introduits lors des manipulations ou présents dans les chlorosilanes employés ont démontrés que cet intermédiaire est très réactif et relativement instable. La décomposition résultante est très rapide. Il peut néanmoins être conservé sous forme de poudre dans une boîte à gants pendant un certain temps.



Un grand éventail de complexes indényle de Ni^{II} ont pu être préparés à partir de (PPh₃)₂NiCl₂, si bien que la limite des possibilités issues de cette réaction n'est pas encore établie. L'inquiétude initiale concernant la synthèse des complexes sans phosphine était leur stabilité. Enfin, bien qu'ils soient considérablement stables sauf en présence d'oxygène, c'est la contribution de l'*effet chélate* qui en est responsable. D'abord, la nécessité d'un donneur électronique a été mise en évidence lorsque la synthèse de ces complexes a été tentée à partir de 2-Me-Ind·Li, 1-*i*-Pr-Ind·Li, 1-TMS-Ind·Li et 1-Si(Me)₂allyl-Ind·Li et du précurseur Ni(THF)₂Br₂. Dans tous les cas, aucune réaction n'a pu être observée, Schéma 2.19.

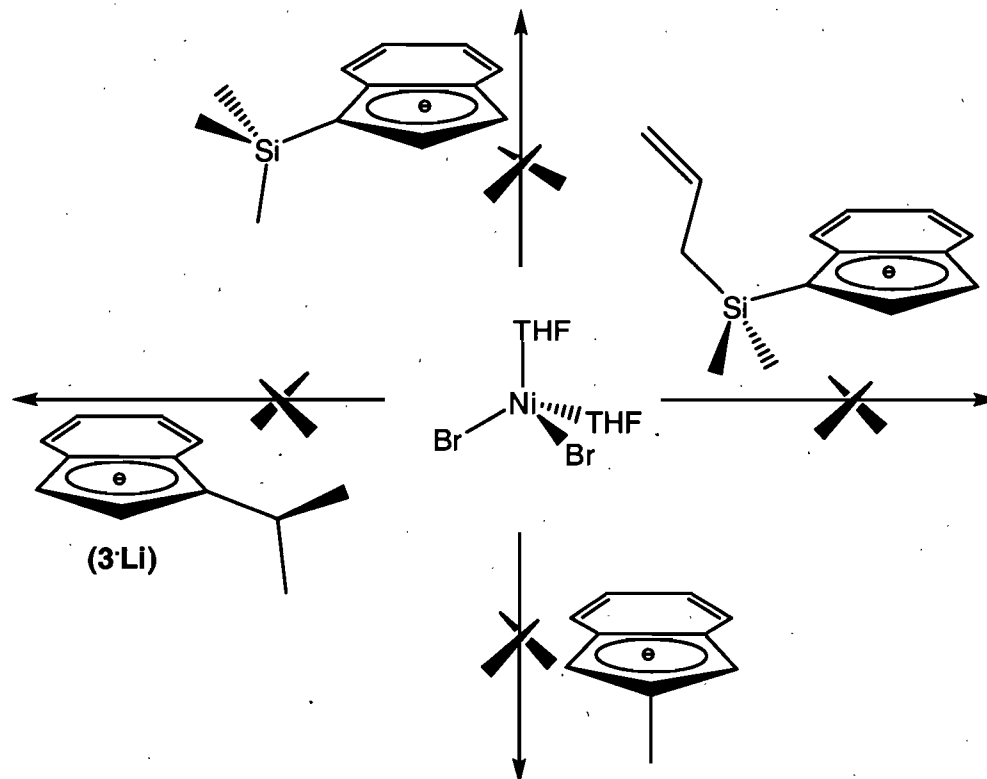


Schéma 2.19. Réactivité des ligands indényle sans amine avec $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$.

Les essais ont été poursuivis avec l'ajout d'un nucléophile fort, la pyridine. Le complexe indényle ciblé avec cette base coordonnée à la place de la diméthyléthylamine, représenterait un bon modèle comparatif pour étudier l'importance de l'effet chélate du donneur, si bien qu'il est possible de le préparer, Schéma 2.20.

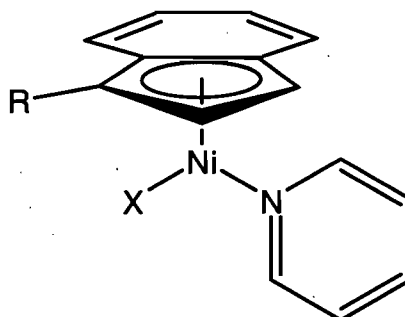


Schéma 2.20. Représentation du complexe $(\eta^3\text{-1-R-Ind})\text{Ni}(\text{pyr})\text{Cl}$.

La pyridine est un meilleur nucléophile que plusieurs amines tertiaires en raison de l'acidité π des orbitaux anti-liants de l'hétérocycle insaturé. Ceci permet une faible

rétroliaison avec les électrons du métal. Cependant, il n'a pas été possible d'isoler un complexe avec à la fois l'indène et la pyridine coordonnés. Lorsqu'il est ajouté en présence du 2-Me-Ind·Li et du précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$, un complexe rouge vin foncé de type nickelocène avec deux ligands 2-Me-indényle en sandwich a été obtenu en grande quantité. La structure de celui-ci a pu être confirmée par spectroscopie RMN et par l'obtention de la structure cristallographique, Figure 2.10. Les paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes sont disponibles au Tableau 2.4.

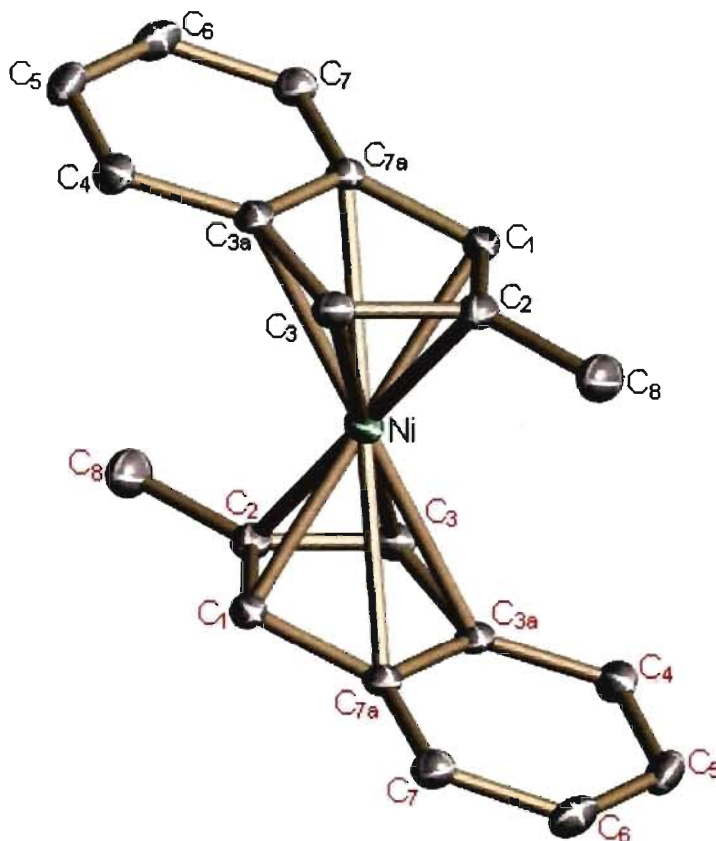


Figure 2.10. Dessin ORTEP du composé $(\eta^5\text{-2-Me-Ind})_2\text{Ni}$. Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

Par ailleurs, lorsque la pyridine est ajoutée au complexe $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ en l'absence du 2-Me-Ind·Li, elle tourne rapidement à un vert lime très pâle, correspondant au

(pyr)₄Ni(Br)₂. Cette structure a pu être identifiée par la comparaison des paramètres de la maille obtenus par la diffraction des rayons X avec ceux déjà publiés. Ce précurseur modifié lorsque mis en présence du 2-Me-Ind·Li forme rapidement le (η⁵-2-Me-Ind)₂Ni, tel qu'observé précédemment.

Le complexe (η³:η⁰-1-Si(Me)₂allyl-Ind)Ni(PPh₃)Cl, comportant un faible donneur σ allyle intramoléculaire, a été synthétisé auparavant par un membre de notre groupe à partir du précurseur (PPh₃)₂NiCl₂²¹. La fonction allyle n'est pas coordonnée au centre métallique, sauf lorsque le complexe est ionisé, tel qu'observé avec le complexe **7a** en présence de NaBPh₄. Suite au succès de la transition **9a**→**9b** observée précédemment, il était nécessaire de vérifier si les complexes indényle de Ni^{II} sans phosphine sont stables avec des donneurs plus faibles que les amines tertiaires. Pour y parvenir, le complexe 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind·Li a été préparé et mis en présence du précurseur Ni(THF)₂Br₂. Cependant, ceci n'a pas permis la formation d'un complexe tractable et met donc en évidence le besoin d'avoir un bon nucléophile présent. Lorsque la même réaction est effectuée en remplaçant le Ni(THF)₂Br₂ par le (pyr)₄Ni(Br)₂ ou en ajoutant de la pyridine, il est possible d'obtenir le même type de produit rouge vin foncé, tel qu'observé avec l'ajout des autres complexes de lithium, Schéma 2.21. Ce dernier est possiblement le complexe analogue de nickelocène avec deux ligands 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind coordonnés en sandwich.²¹

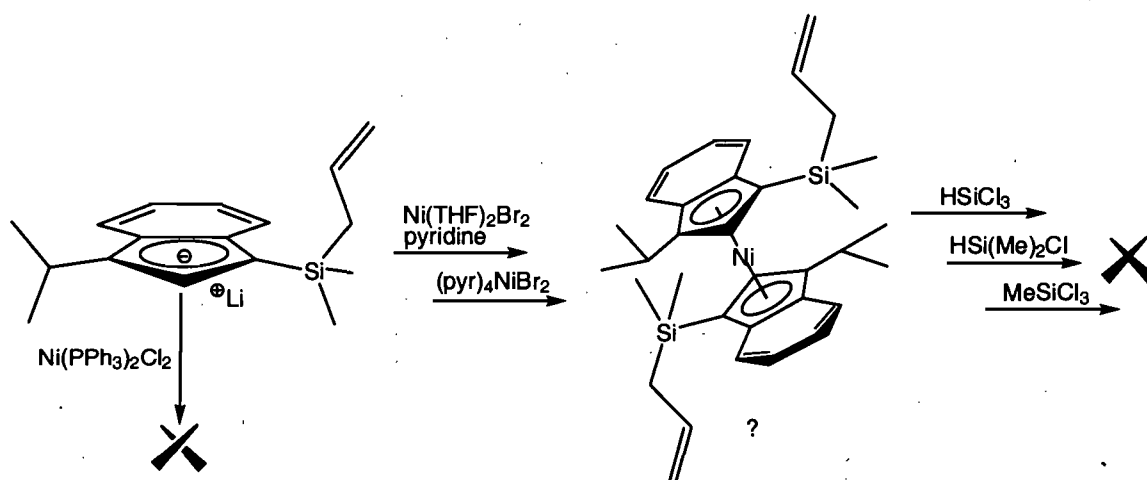


Schéma 2.21. Réactivité du ligand 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind.

Malgré certains essais préliminaires, il n'a pas été possible de fragmenter cet intermédiaire afin de former un complexe de type « piano stool » avec l'allyle coordonné, tel qu'il a été observé lors de la formation du complexe **7b** avec Ni(THF)₂Br₂ ou du complexe **7c** avec l'ajout de chlorosilane, Schéma 2.21. Autrement, lorsque le complexe 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind·Li est mis en présence du précurseur Ni(PPh₃)₂Cl₂, aucune réaction n'est observable. Il serait nécessaire de poursuivre le développement de ces complexes de type nickelocène munis de faibles ligands intramolécules, car ceux-ci comportent une classe intéressante de complexes précurseurs encore peu développée. D'un autre côté, les complexes Cp-nickel avec une oléfine coordonnée au métal, $(\eta^5:\eta^2-1-(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2-\text{C}_5\text{R}_4)\text{NiX}$ (R= H, Me; X= Br, I, Me, Et, *i*-Pr) et $[(\eta^5:\eta^2-1-(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2-\text{C}_5\text{Me}_4)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (n=2, 3), ont déjà été synthétisés.⁴⁴

2.3. Conclusion

Une série de nouveaux complexes, $(\eta^3:\eta^1-3\text{-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni(X)}$ (R= H, Me, *i*-Pr, TMS; X= Cl, Br), a été préparée par une réaction de métathèse entre des ligands

⁴⁴ Lehmkuhl, H.; Näser, J.; Mehler, G.; Keil, T.; Danowski, F.; Benn, R.; Mynott, R.; Schroth, G.; Gabor, B.; Krüger, C.; Betz, P. *Chem. Ber.* 1991, 124, 441.

organiques de lithium et des précurseurs métalliques de type $\text{Ni}(\text{L})_2\text{X}_2$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{PPh}_3$; $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$). Deux approches synthétiques différentes ont permis d'obtenir ceux-ci. La première nécessite la mise en œuvre de deux stratégies distinctes : d'abord, l'incorporation d'un groupe R sur l'indène qui permet d'exercer une pression stérique et/ou électronique sur la phosphine; ensuite, l'ajout d'un bras amine hémilabile qui permet de stabiliser rapidement le vide électronique créé par la phosphine une fois que celle-ci se détache du métal. Ces ligands organiques de lithium ont ensuite été mis en présence de $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour produire les complexes sans phosphine. De son côté, la deuxième approche utilise les mêmes ligands sauf que le groupe R n'est pas nécessaire. Toutefois, celle-ci nécessite l'utilisation du précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$. Typiquement, la couleur de ces complexes plan carré de Ni^{II} sans phosphine est grise lorsqu'en poudre et verte en solution.

La préparation du complexe **8a** ($\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Cl}$) a été tentée, selon la première approche, en faisant réagir le ligand organique de lithium correspondant avec le précurseur de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$. Toutefois, le substituant sur l'indène n'est pas suffisamment encombrant pour déplacer la phosphine. Le produit rouge obtenu comporte une phosphine liée au métal et l'amine n'est pas coordonnée. D'un autre côté, la préparation des complexes **7b** ($\text{R} = \text{H}, \text{X} = \text{Br}$) et **8b** ($\text{R} = \text{Me}, \text{X} = \text{Br}$) a été possible en employant la deuxième approche avec le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$.

Un équilibre particulier a été observé entre le complexe gris **9a** ($\text{R} = i\text{-Pr}, \text{X} = \text{Cl}, \text{L} = \text{PPh}_3$) et le complexe rouge **9b** ($\text{R} = i\text{-Pr}, \text{X} = \text{Cl}$). Il a été possible d'observer par spectroscopie de RMN que le complexe **9a** possède une phosphine liée et que le bras amine n'est pas coordonné sur le métal. Lorsque la poudre rouge de ce complexe est

rincée avec de l'hexane, elle devient gris pâle, la phosphine se détache du métal et l'amine se coordonne. L'équilibre initial entre les espèces **9a** et **9b** dépend de la présence de PPh₃ libre en solution. Toutefois, le complexe **9b** ne peut pas être reconverti en **9a**, même avec l'ajout de plusieurs équivalents de PPh₃. La préparation du complexe **9c** a été possible par la deuxième approche.

La préparation du complexe ($\eta^3:\eta^1$ -3-TMS-Ind~NMe₂)Ni(Cl) avec le Ni(PPh₃)₂Cl₂ aboutit toujours au complexe **7a**. Le bris du lien C-Si en présence de PPh₃ a été observé auparavant lors d'autres réactions. Toutefois, la préparation du complexe **10** a été réalisable en utilisant le précurseur Ni(THF)₂Br₂.

Il est possible d'observer la formation d'un produit rouge au point de contact des ligands organiques de lithium et de la suspension de Ni(THF)₂Br₂ lors de la préparation du complexe **7b**. Celui-ci disparaît progressivement dans la solution, sauf lorsque la température du réacteur est portée et maintenue à -73C. Dans ce cas, il est possible d'isoler un solide rouge correspondant à un complexe sandwich ou de type nickelocène, soit le (η^5 -Ind~NMe₂)₂Ni. Lorsque ce dernier est remis en contact avec le Ni(THF)₂Br₂ à la température ambiante, la réaction procède de nouveau vers la formation du complexe **7b**. Ce phénomène est observé lors de la formation des autres complexes, mais l'étude n'a pas été aussi exhaustive dans chaque cas. L'ajout de HSiCl₃, HSi(Me)₂Cl ou MeSiCl₃ au complexe (η^5 -Ind~NMe₂)₂Ni mène à la formation du complexe **7c**. Les chlorosilanes agissent comme des agents de chlorination. D'ailleurs, aucune réaction ne survient à l'ajout de HSiEt₃ ou HSiPh₃.

Les valeurs du paramètre structural $\Delta M-C$, pour les complexes sans phosphine varient entre 0.33 Å et 0.35 Å. Ce dernier, ainsi que les angles HA et FA, mesurables par

crystallographie, démontrent que le centre métallique est riche en électrons. Cette richesse des complexes sans phosphine est attribuable à la faible acidité π du ligand amine en comparaison avec celle de la phosphine. D'un autre coté, il n'a pas été possible d'observer un très grand effet *trans* provenant de l'amine en comparaison avec la phosphine. Les contraintes et les déformations produites par la formation de l'hétérométallacycle sur l'ensemble des complexes semblent minimales.

Il n'est pas possible de complexer les ligands 2-Me-Ind·Li, 1-*i*-Pr-Ind·Li, 1-TMS-Ind·Li ou 1-*i*-Pr-3-Si(Me)₂allyl-Ind·Li avec le précurseur Ni(THF)₂Br₂, ce qui met en évidence l'importance d'avoir un donneur amine présent pour stabiliser le complexe. Lorsque la pyridine et le précurseur Ni(THF)₂Br₂ sont ajoutés en présence de 2-Me-Ind·Li ou de 1-Si(Me)₂allyl-Ind·Li, un complexe rouge vin foncé de type nickelocène est obtenu. Par ailleurs, lorsque la pyridine est ajoutée au complexe Ni(THF)₂Br₂ en absence des complexes de lithium, elle tourne rapidement à un vert lime très pâle, correspondant au (pyr)₄Ni(Br)₂. L'ajout d'un ligand sur ce dernier mène à la formation d'un complexe rouge vin de type sandwich. L'ajout d'un chlorosilane sur l'intermédiaire ($\eta^3:\eta^0$ -1-Si(Me)₂allyl-Ind)₂Ni n'a pas permis d'obtenir le complexe de type ($\eta^3:\eta^2$ -1-Si(Me)₂allyl-Ind)Ni(Cl).

Enfin, le complexe 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind·Li a été préparé et mis en présence de Ni(PPh₃)₂Cl₂ ou de Ni(THF)₂Br₂. Toutefois, aucune réaction n'est observable. L'ajout de pyridine ou l'utilisation du précurseur (pyr)₄Ni(Br)₂ mène à la formation d'un produit rouge vin. Cependant, il n'a pas été possible de fragmenter cet intermédiaire pour produire un complexe de type « piano stool ».

2.4. Section expérimentale

Généralités. Toutes les synthèses furent effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant les techniques standard de Schlenk et une boîte à gants. Les solvants utilisés ont été préalablement séchés et désoxygénés par distillation sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'azote. Les ligands indényles monosubstitués **1**, **2** et **3** ont été synthétisés selon la même méthode que celle utilisée par les anciens membres du groupe.^{14, 37} Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AV400 (400 Mhz pour ^1H , 161.2 MHz pour ^{31}P et 100.6 MHz pour ^{13}C). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : CDCl_3 à 7.26 ppm (^1H) et 77 ppm (^{13}C), C_6D_6 à 7.16 ppm (^1H) et 128 ppm (^{13}C). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les données cristallographiques ont été collectées en partie au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal et en partie au Steacie Institute for Molecular Sciences (NRC). Les trois appareils utilisés à l'Université de Montréal incluent : le diffractomètre Bruker/AXS SMART 2000, équipé d'un détecteur CCD avec une source de radiation graphite-monochromatique de Cu K α ; le système Bruker/AXS Smart 6000, équipé d'une anode tournante Nonius FR591, d'un miroir Montel 200 et d'un goniomètre D8; le diffractomètre Microstar, équipé d'une anode tournante Nonius FR591, d'un miroir Helios et d'un goniomètre KAPPA. Celui disponible à l'Institut Steacie est un Bruker SMART 1000, équipé d'un détecteur CCD et d'une source de radiation graphite-monochromatique de Mo K α . L'appareil utilisé pour chacun des différents complexes est spécifié dans les Tableau 2.3 et Tableau 2.4.

Les appareils de Bruker/AXS utilisent le logiciel SMART⁴⁵ pour déterminer la maille élémentaire. L'appareil Microstar utilise le logiciel APEX. L'affinement de la cellule et la réduction des données ont été effectuées avec le logiciel SAINT.⁴⁶ Toutes les structures ont été résolues par méthode directe et affinées par la méthode des moindres carrés et par des techniques de différences de Fourier avec le logiciel SHELXL-97.⁴⁷ Tous les atomes, exceptions faites des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope.

Les analyses MS à haute résolution ont été faites au Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal sur un instrument Agilent MSD-TOF.

⁴⁵ SMART, Release 5.059, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 1997.

⁴⁶ SAINT, Release 6.06, Bruker AXS Inc.: Madison, WI, 1999.

⁴⁷ Sheldrick, G. M. SHELXL97, University of Gottingen: Germany, 1997.

Préparation des ligands disubstitués

***N,N*-dimethyl-2-(3-methyl-1H-inden-1-yl)ethanamine, (4).** Le 2-chloro-*N,N*-diméthyléthanamine (9.48 g, 88.0 mmol) dans l'éther (100 mL) est ajouté goutte à goutte sur une solution de **2·Li** (10.0 g, 73.5 mmol) dans l'éther (100 mL) à 0C. Cette température est maintenue et le mélange est agité pendant 18 h. L'extraction par transfert de phase acide-base permet d'obtenir une huile brun foncé. Ce produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (muni d'un détecteur à lumière UV) pour donner une huile jaune foncé (30-40%). RMN ¹H (CDCl₃) : 7.31 et 7.29 (m, H₄ et H₇), 7.22 et 7.18 (m, H₅ et H₆), 6.16 (d, 8.4 Hz, H₂), 3.41 (m, H₁), 2.39 et 2.25 (CH₂N), 2.20 (s, NMe₂), 2.11 et 1.62 (IndCH₂), 1.25 (d, 7.5 Hz, Me). SMHR (C₁₄H₂₀N) calculée 202.15958 [4H]⁺, trouvée 202.15952.

3-Me-Ind~NMe₂, (4·Li). Le *n*-BuLi (2.56 mol dans hexane, 15.52 mL, 39.7 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une solution de **4** (8.00 g, 39.7 mmol) dans l'Et₂O (150 mL) à -73C. L'agitation est permise pendant 18 h à la TA. Le solvant est évaporé à un minimum, de l'hexane est ajouté (50 mL) et retiré par canule filtrante. Le solide beige est rincé plusieurs fois avec de l'hexane et séché complètement sous pression réduite. (90-95%).

2-(isopropyl-1H-inden-1-yl)-*N,N*-dimethylethanamine, (5). La même procédure pour la préparation du ligand **4**, sauf avec du **3·Li** (6.50 g, 39.6 mmol) et 2-chloro-*N,N*-diméthyléthanamine (5.11 g, 47.5 mmol), donne une huile jaune foncé (50-60%). RMN ¹H (CDCl₃) : 7.46 et 7.40 (m, H₄ et H₇), 7.34 et 7.27 (m, H₅ et H₆), 6.24 (m, H₂), 3.49 (m, H₁), 2.53 (m, J=4.8 Hz, H₁₂), 2.13 et 1.70 (m, CH₂N), 2.30 (s, NMe₂), 2.11 et 1.62 (m, IndCH₂), 1.35 et 1.32 (d, J=4.7 Hz, H₁₃ et H₁₄). ¹³C{¹H} (CDCl₃) : 150.9 et 149.5

(C_{3a} et C_{7a}), 145.3 (C₃), 130.9 (C₂), 127.0 et 125.4 et 123.8 et 120.3 (C₄₋₇), 58.4 (C₉), 47.7 (C₁), 46.3 (NMe), 30.7 (C₁₂), 27.7 (C₈), 22.8 et 22.7 (C₁₃ et C₁₄). SMHR (C₁₆H₂₄N) calculée 230.19088 [5H]⁺, trouvée 230.19107.

3-*i*-Pr-Ind~NMe₂, (5•Li). Le *n*-BuLi (2.56 mol dans l'hexane, 17.03 mL, 43.6 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une solution de **5** (10.0 g, 43.6 mmol) dans Et₂O (150 mL) et hexane (150 mL) à -73C. L'agitation est permise pendant 18 h à la TA. Le solvant est évaporé à un minimum, de l'hexane est ajouté (50 mL) et retiré par canule filtrante. Le solide beige est rincé plusieurs fois avec de l'hexane et séché complètement sous pression réduite (90-95%).

***N,N*-dimethyl-2-(3-(trimethylsilyl)-3H-inden-1-yl)ethanamine, (6).** Le chloro-triméthylsilane (4.39 g, 40.4 mmol) dans l'éther (100 mL) est ajouté lentement sur une solution de **1•Li** (6.00 g, 31.1 mmol) dans l'éther (100 mL) à 4C. L'agitation est permise pendant 18 h à la TA. Le produit est lavé avec H₂O et séché sur MgSO₄. L'évaporation complète du solvant donne une huile orange foncé (80-90%). RMN ¹H (CDCl₃): 7.42 (m, H₄ et H₇), 7.26 et 7.18 (m, H₅ et H₆), 6.35 (m, H₂), 3.40 (m, H₁), 2.83 (m, CH₂N), 2.65 (m, IndCH₂), 2.37 (s, NMe), -0.07 (s, SiMe). ¹³C{¹H} (CDCl₃): 145.7 et 143.8 et 139.0 (C₃ et C_{3a} et C_{7a}), 130.2 (C₂), 124.2 et 123.3 et 122.4 et 118.5 (C₄₋₇), 58.7 (C₉), 45.1 (NMe), 44.4 (C₁), 25.8 (C₈), -2.8 (C₁₂₋₁₄). SMHR (C₁₆H₂₆SiN) calculée 260.18345 [6H]⁺, trouvée 260.18301.

3-SiMe₃-Ind~NMe₂, (6•Li). Le *n*-BuLi (2.50 mol dans l'hexane, 7.71 mL, 19.27 mmol) est ajouté goutte à goutte sur une solution de **6** (5.00 g, 19.27 mmol) dans Et₂O (100 mL) et hexane (100 mL) à -73C. L'agitation est permise pendant 18 h à la TA. Le solvant est évaporé à un minimum, de l'hexane est ajouté (50 mL) et retiré par canule filtrante. Le

solide beige est rincé plusieurs fois avec de l'hexane et séché complètement sous pression réduite (90-95%).

Préparation des complexes

($\eta^3:\eta^1$ -Ind~NMe₂)Ni(Br), (7b). Le complexe **1·Li** (300 mg, 1.55 mmol) dans l'Et₂O (60 mL) est transféré goutte à goutte (en 1 heure) sur une suspension de Ni(THF)₂Br₂ (1.120 g, 3.11 mmol) dans l'Et₂O (10 mL) à 4C. Le mélange est agité pendant 10 minutes suivant la fin du transfert, puis laissé à reposer 15 minutes. Le surnagent est retiré et le solide gris obtenu est rincé avec de l'éther (3 x 20 mL). Celui-ci est évaporé à sec et extrait par filtration avec du DCM (3 x 20 mL). Le solvant (DCM) est évaporé à un volume minimal (environ 5-10 mL) et de l'Et₂O (50 mL) est ajouté pour faire précipiter le produit sous la forme d'une poudre grise. Celui-ci est rincé une deuxième fois avec de l'éther (3 x 20 mL), puis évaporé à sec (40-45%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. RMN ¹H (C₆D₆) : δ 6.92 (s, H₂), 6.88 et 6.79 et 6.70 et 6.69 (m, ³J_{H-H}=7.5, H₄₋₇), 4.34 (s, H₃), 2.20 (H_{9A}), 1,91 et 1,93 (H₁₀ et H₁₁), 1.66 (H_{9B}), 0.89 (H_{8A}), 0,66 (H_{8B}). SMHR (C₁₃H₁₆NNi) calculée 244.06362 [(Ind~NMe₂)Ni]⁺, trouvée 244.06082.

($\eta^3:\eta^1$ -3-Me-Ind~NMe₂)Ni(Br), (8b). Le complexe **4·Li** (500 mg, 2.413 mmol) dans l'Et₂O (60 mL) est transféré goutte à goutte (en 1 heure) sur une suspension de Ni(THF)₂Br₂ (1.273 g, 2.65 mmol) dans l'Et₂O (10 mL) à 4C. Le mélange est agité pendant 10 minutes suivant la fin du transfert, puis laissé à reposer 15 minutes. Le surnagent est retiré et le solide gris obtenu est rincé avec de l'hexane (3 x 20 mL). Celui-ci est évaporé à sec et extrait par filtration avec du DCM (3 x 20 mL). Le solvant (DCM)

est évaporé à un volume minimal (environ 5-10 mL) et de l'hexane (100 mL) est ajouté pour faire précipiter le produit sous la forme d'une poudre grise. Celui-ci est évaporé à sec (25-35%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. SMHR ($C_{14}H_{18}NNi$) calculée 258.07927 $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)Ni]^+$, trouvée 258.0787; ($C_{16}H_{21}N_2Ni$) calculée 299.10582 $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-Me-Ind}\sim\text{NMe}_2)Ni]^+CH_3CN$, trouvée 299.1052.

$(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)Ni(Cl)$, (9b). Le complexe **5·Li** (820.7 mg, 3.488 mmol) dans l'Et₂O (100 mL) est transféré goutte à goutte (en 1 heure) sur une suspension de Ni(PPh₃)₂Cl₂ (2.510 g, 3.837 mmol) dans Et₂O (10 mL) à 4C. Le mélange rouge est agité pendant 10 minutes suivant la fin de l'ajout, laissé à reposer 10 minutes et puis filtré. L'évaporation presque complète du solvant (5-10 mL), suivie de l'addition d'hexane refroidi à -73C (100 mL), fait précipiter le produit sous forme de poudre rouge. La recristallisation est répétée jusqu'à ce que la solution ne contienne plus de traces de PPh₃ libre. Le solide, à présent gris, est évaporé à sec et extrait avec du DCM (3 x 20 mL). L'évaporation presque complète du solvant (environ 5-10 mL), suivie de l'addition d'hexane refroidi à -73C (100 mL), fait précipiter le produit sous forme de poudre grise. Le solide est rincé avec de l'hexane (3 x 20 mL), puis évaporé à sec (25-35%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. RMN ¹H (C₆D₆): δ 6.94 (t, ³J_{H-H}=7.5, H5/H6), 6.92 (s, H2), 6.84 (t, ³J_{H-H}=7.5, H6/H5), 6.71 et 6.69 (d, ³J_{H-H}=7.6, H4 et H7), 2.26 (td, ³J_{H-H}=11.6, ³J_{H-H}=5.6, H9A), 1.88 (s, H10 et H11), 1.81 (sept., ³J_{H-H}=6.8, H12), 1.67 (ddd, H9B), 1.49 (d, 7.0, H13), 1.02 (d, 7.0, H14), 0.93 (d, 7.0, H8A), 0.64

(ddd, H8B). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (C_6D_6) : δ 126.7, 125.1, 118.1 et 114.6 (C4, C5, C6 et C7), 102.6 (C2), 69.6 (C9), 50.1 et 47.7 (C10 et C11), 25.5, 24.5, 20.4 et 19.3 (C8, C12, C13 et C14). SMHR ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NNi}$) calculée 286.11057 [$3\text{-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2\text{Ni}$] $^+$, trouvée 286.1102.

($\eta^3:\eta^1\text{-}3\text{-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2\text{Ni(Br)}$, (9c)). Le complexe $5\cdot\text{Li}$ (410.35 mg, 1.744 mmol) dans l' Et_2O (50 mL) est transféré goutte à goutte (en 1 heure) sur une suspension de $\text{Ni(THF)}_2\text{Br}_2$ (632.6 mg, 1.744 mmol) dans de l' Et_2O (10 mL) à 4C. Le mélange est agité pendant 10 minutes suivant la fin du transfert et puis filtré. L'évaporation presque complète du solvant (5-10 mL), suivie de l'addition d'hexane (100 mL) refroidi à -73C fait précipiter le produit sous forme de poudre grise. Le solide gris est rincé avec de l'hexane (3 x 20 mL), évaporé à sec et extrait avec du DCM (3 x 20 mL). L'évaporation, réduisant le volume du filtrat à 5-10 mL, suivie de l'addition d'hexane (100 mL) refroidi à -73C, fait précipiter le produit sous forme de poudre grise. Le solide est rincé avec de l'hexane (3 x 20 mL), puis évaporé à sec (30-40%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. RMN ^1H (C_6D_6) : δ 6.96 (t, H5/H6), 6.86 (s, H2), 6.84 (t, H6/H5), 6.71 (d, H4/H7), 6.69 (d, H7/H4), 2.25 (m, H9A), 1.94 (s, H10), 1.92 (s, H11), 1.85 (sept., H12), 1.69 (m, H9B), 1.50 (d, 7.0, H13), 1.03 (d, 7.0, H14), 0.93 (d, 7.0, H8A), 0.68 (m, H8B). SMHR ($\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{NNi}$) calculée 286.11057 [$3\text{-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2\text{Ni}$] $^+$, trouvée 286.1102.

($\eta^3:\eta^1\text{-}3\text{-TMS-Ind}\sim\text{NMe}_2\text{Ni(Br)}$, (10)). Pour la formation de 10, nous avons utilisé la même procédure que pour la synthèse du composé 9c, à la différence que nous avons employé le ligand 6 (750 mg, 2.83 mmol) avec le $\text{Ni(THF)}_2\text{Br}_2$ (1.025 g, 2.83 mmol). Le

rendement de cette réaction est de 20-30% de la masse attendue. Un cristal unique utilisé pour la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. RMN ^1H (C_6D_6) : 7.10 (t, H5/H6), 6.88 (t, H6/H5), 6.70 (d, H4 et H7), 2.16 (H9A), 1.87 (s, H10), 1.82 (s, H11), 1.66 (H9B), 0.90 (H8A), 0.72 (H8B), 0.457 (s, TMS). SMHR ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NNiSi}$) calculée 316.10315 $\eta^3:\eta^1$ -3-TMS-Ind~NMe₂)Ni]⁺, trouvée 316.1026; ($\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{NiSi}$) calculée 357.12970 $\eta^3:\eta^1$ -3-TMS-Ind~NMe₂)Ni]⁺CH₃CN, trouvée 357.1291.

3. Synthèse, Caractérisation et Réactivité des Complexes Indényle Nickel^{II} Cationiques Portant un Substituant Hémilabile Amine

3.1. Introduction

L'ionisation du complexe neutre, IndNi(L)X (Ind= indényle; L= ligand neutre; X= halogène), est obtenue par l'abstraction de l'halogène (Schéma 3.1). Ceci forme une espèce électroniquement et coordinativement insaturée, laquelle peut être isolée puis conservée lorsque stabilisée par un anion non-coordonnant. Des études ont démontré le potentiel catalytique des complexes organométalliques de type IndNiL_n⁺ et de leurs dérivés dans une variété de synthèses organiques, notamment des réactions d'oligomérisation^{14 15} et d'hydrosilylation.¹⁶ Plus particulièrement, les travaux de recherche du groupe Zargarian ont permis d'entrevoir que le complexe neutre (X= Cl) combiné avec du méthylaluminoxane (MAO) peut générer, *in situ*, des espèces réactives qui favorisent la polymérisation d'éthylène,^{10 11} d'alcynes¹² et de PhSiH₃.¹³ D'un autre côté, l'ionisation de ce même complexe de chlore avec du NaBPh₄ permet d'effectuer l'oligomérisation des oléfines,^{14 15} ainsi que l'hydrosilylation des oléfines et des cétones.¹⁶

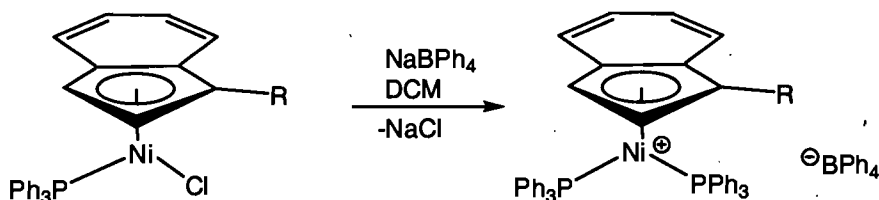


Schéma 3.1. Formation du complexe cationique.

La réaction d'hydrosilylation est d'une importance particulière en laboratoire et en industrie. Les groupes silyles sont non polaires et électrophiles, ne possèdent pas de paires d'électrons libres et, contrairement à d'autres groupes fonctionnels, ils peuvent tolérer plusieurs réactions chimiques. Par ailleurs, la réaction de Fleming-Tamao permet leur oxydation en groupes hydroxy de plus grande importance. Aujourd'hui, leurs applications sont nombreuses et variées en synthèse totale car l'hydrosilylation catalytique et énantiosélective des alcènes, suivie par une oxydation, permet la préparation d'alcools chiraux. En chimie organométallique, cette réaction d'hydrosilylation des alcènes, maintenant bien connue, sert souvent de plateforme à une étude plus fondamentale ou mécanistique.

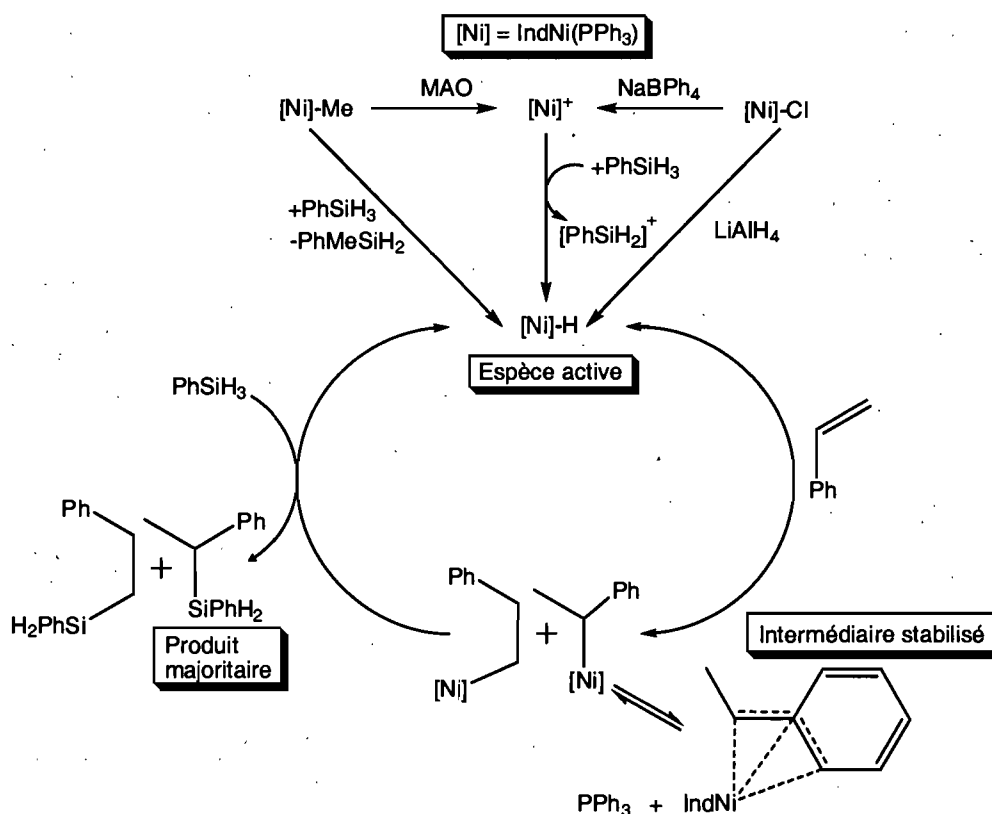


Schéma 3.2. Mécanisme proposé impliqué pour l'hydrosilylation du styrène.

Le résultat d'une série d'expériences préliminaire¹⁶ a mené au postulat mécanistique illustré par le Schéma 3.2. Il a été trouvé que le cation $[\text{IndNi}(\text{PPh}_3)]^+$ généré *in situ* peut initier la réaction d'hydrosilylation. D'autres précédents littéraires⁴⁸ permettent de croire que cette espèce électrophile insaturée se comporte comme un acide de Lewis. Celui-ci retire un H⁺ de l'hydrosilane pour générer un hydrure de nickel, lequel serait la principale composante catalytique active au sein du système. Des catalyseurs actifs similaires peuvent également être obtenus lorsque du LiAlH_4 ou du AlMe_3 sont employés en présence du complexe neutre, générant les dérivés hydrure (Ni-H) ou alkyle (Ni-Me) de nickel respectivement. Toujours en accord avec ce mécanisme, il a été observé que la préparation indépendante (par opposition à la génération *in situ*) du complexe alkyle de nickel ne nécessite pas d'initiation ultérieure pour pouvoir entreprendre la catalyse : celui-ci peut également retirer un H⁺ d'un hydrosilane, libérer du PhMeSiH_2 et ainsi former le complexe hydrure. Indépendamment de la voie par laquelle il est obtenu, ce dernier permet la coordination et l'insertion du styrène sur le métal et donc la formation d'un des deux intermédiaires possibles. Le premier comprend la formation d'un lien métallique avec le carbone β du styrène, et le second avec le carbone α . L'abondance de ces isomères est proportionnelle avec la force du lien de coordination impliquant le styrène et le nickel. En référence au Schéma 3.2, le premier intermédiaire du bas à partir de la droite est stabilisé par une coordination de type η^3 -benzyle. Ce dernier conduit préférentiellement à l'addition du silane sur le carbone α du styrène. Cette stabilisation est connue sous le nom de l'*effet benzyle* et gère la régiosélectivité des produits finaux de la

⁴⁸ Rubin, M.; Schweir, T.; Gevorgyan, V. *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 1936.

réaction. Remarquons que cette sélectivité est opposée à ce qu'on serait en droit d'attendre d'une réaction impliquant un intermédiaire carbocationique.

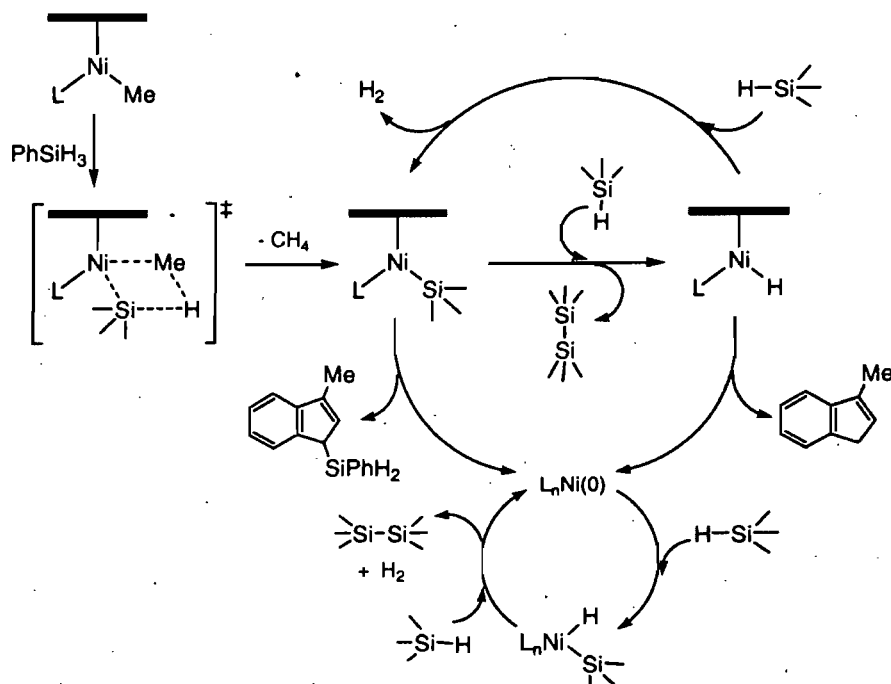


Schéma 3.3. Mécanisme proposé impliqué pour l'oligomérisation de PhSiH₃.

En l'absence d'oléfines, il a été reconnu que le complexe $[\text{IndNi}(\text{PPh}_3)]^+$, généré par la réaction du précurseur avec NaBPh_4 , peut effectuer l'oligomérisation des silanes. Ceci est observable par l'évolution d'hydrogène gazeux. D'un autre côté, le complexe $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{Me}$ permet d'effectuer cette même réaction, mais sans avoir recours à un initiateur. Le mécanisme du Schéma 3.3 a été proposé pour expliquer cette réaction.⁴⁹ D'abord, la formation d'un intermédiaire précatalytique avec un état de transition à quatre centres est considérée entre le catalyseur (Ni-Me) et le PhH_3Si (Schéma 3.3, à gauche). Cette métathèse produit ultimement un dégagement de méthane et la formation possible d'un complexe de silyle intermédiaire. Une réaction de substitution avec le PhH_3Si produit un polysilane ainsi qu'un complexe hydruro de nickel. De la sorte, la

⁴⁹ Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 401.

formation subséquente des polymères de silicium est accompagnée par la libération d'hydrogène gazeux et la régénération cyclique du complexe hydrure. La voie de décomposition, proposée au bas du Schéma 3.3, qui donne lieu à la formation du complexe $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n$, procède par une réaction d'élimination réductrice. Conséquemment, on observe de petites quantités des produits 1-(SiPhH₂)-3-Me-Ind et 1-Me-Ind par spectroscopie RMN ¹H ainsi que par analyse de chromatographie en phase gazeuse (GC-MS). Un complexe similaire, le $\text{Ni}(\text{PMe}_3)_4$, est aussi reconnu pour sa capacité à promouvoir l'oligomérisation catalytique du PhSiH_3 via un cycle similaire.⁴⁹

Avant l'intégration des substituants hémilabiles sur l'indène, l'insaturation créée par l'abstraction de l'halogène (elle-même créée par des sels de sodium ou d'argent) était rapidement comblée par l'arrivée d'une seconde phosphine (Schéma 3.1). Sans l'ajout de PPh_3 supplémentaire, la formation d'une espèce ionique avec deux phosphines impliquait la destruction d'une moitié du complexe afin d'approvisionner l'autre. Seuls les cations de type $(1\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)_2^+$ peuvent être isolés, mais jamais le cation nu, $(1\text{-R-Ind})\text{Ni}(\text{PR}_3)^+$. Malheureusement, ceux-là s'avèrent être relativement inertes en catalyse de polymérisation. Or, l'ajout d'un substituant hémilabile sur l'indène permet la stabilisation rapide de ce site une fois qu'il est libéré par l'halogène, Schéma 3.4.

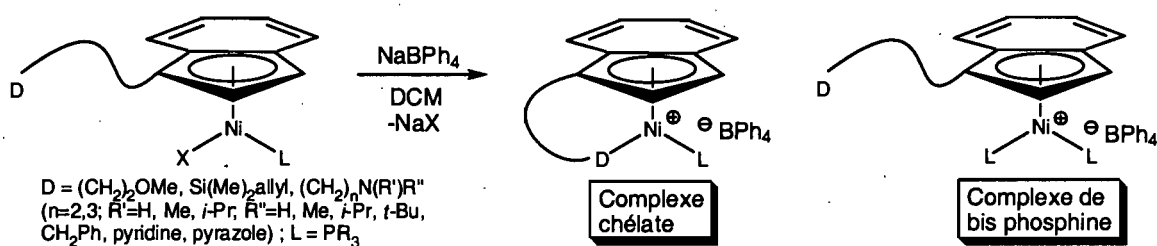


Schéma 3.4. Formation des complexes chélates et de bis phosphine.

Ces substituants incluent les fonctions allyles, éthers ou amines. Par conséquent, l'entrée d'une seconde phosphine libre peut être évitée et le complexe cationique avec la fonction labile coordonnée sur le métal est obtenu. Ceci démontre la nucléophilicité accrue du ligand chélate sur le ligand libre. Afin de bien le distinguer du complexe cationique de *bis phosphine*, on se référera dorénavant à ce type de complexe ne possédant qu'une seule phosphine en le disant cationique *chélate*. La coordination de cette fonction intramoléculaire dépend grandement de la force du nucléophile employé. À basse température, le complexe cationique chélate est actif en catalyse, mais pas le complexe de bis phosphine. En fait, Laurent Groux a démontré que les composés de type $[(\eta^3:\eta^1\text{-Ind}(\text{CH}_2)_n\text{NRR}')\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ ($n = 2, 3$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{CH}_2\text{Py}, (\text{C}_4\text{H}_8), i\text{-Pr}$) sont meilleurs en catalyse de polymérisation des silanes que les complexes indényle sans substituant hémilabile.²²

Un survol des travaux de Daniel Gareau²¹ nous permettra de mieux saisir le jeu d'interaction entre la phosphine, le nickel et les différents substituants sur l'indène et facilitera la discussion à venir. Les recherches portaient sur l'isolation des complexes cationiques chélates avec d'autres donneurs que l'amine. D'abord, il a été observé que l'abstraction du chlore d'un complexe muni d'une chaîne avec un groupe éther terminal, $(\eta^3:\eta^0\text{-Ind}\sim\text{OMe})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$, peut se faire facilement avec AgBF_4 ou NaBPh_4 , mais aboutit invariablement à la création du complexe bis phosphine. Le changement de plusieurs paramètres (solvants, température, concentration, phosphines) n'a jamais produit le cation chélate désiré. Ceci implique que l'éther n'est pas suffisamment nucléophile pour empêcher l'approche d'une seconde phosphine. D'un autre côté, l'ionisation des complexes munis de la fonction allyle, soit $(\eta^3:\eta^0\text{-$

Ind~CH=CH₂)Ni(PPh₃)Cl, ($\eta^3:\eta^0$ -1-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PPh₃)Cl, ($\eta^3:\eta^0$ -3-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind~OMe)Ni(PPh₃)Cl ou ($\eta^3:\eta^0$ -1-Si(Me)₂CH₂CH=CH₂-Ind)Ni(PCy₃)Cl, a mené aux complexes chélates pour lesquels l'oléfine est coordonnée au nickel. Exception faite du premier complexe de cette série, l'ionisation effectuée avec le NaBPh₄ a été plus difficile et il est préférable d'utiliser le sel d'AgBF₄.

D'après ces recherches, la formation du complexe de bis phosphine n'est pas possible lorsque le ligand est substitué par un groupe comportant un silicium, même à la suite de l'ajout de plusieurs équivalents de phosphine.²¹ De ce fait, il a été proposé que le groupe SiMe₂ exerce une grande influence sur les ligands neutres et limite ainsi l'accès à la deuxième phosphine. Seuls les cations chélates sont alors observés. D'ailleurs, le silicium semble avoir un effet négatif sur la stabilité du produit, car il a parfois été possible d'isoler le produit $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]^+$, déjà connu,⁵⁰ ainsi que le fragment organique Ind=SiMe₂. Le premier complexe mentionné dans cette série, celui sans le fragment SiMe₂, prend plusieurs heures à se décomposer pour former le cation bis phosphine.

Selon les évidences expérimentales obtenues jusqu'à présent, on peut en somme conclure que l'augmentation de la labilité du ligand neutre augmente sa vitesse d'échange avec les réactifs lors de la catalyse. D'un autre côté, un donneur faible et donc plus labile peut permettre l'approche et la coordination d'une deuxième phosphine, ce qui a pour effet ultime d'empoisonner le catalyseur. La nature du composé cationique obtenu, soit chélate ou bis phosphine, dépend de la labilité du substituant sur l'indényle.

⁵⁰ Castro, B.; Neibecker, D. *J. Organomet. Chem.* 1975, 85, C-39.

Inspiré de ces travaux, la formation des cations a été entreprise avec les complexes aminoindényle de nickel^{II} sans phosphine, présentés au chapitre 2. La libération d'un site de coordination autour du centre métallique implique ultimement qu'un nucléophile entrera à l'intérieur de la sphère de coordination afin de le stabiliser. Ce nucléophile peut être une molécule de solvant ou un réactif pouvant être impliqué lors de la catalyse. Rappelons que la fonction amine présente sur ces complexes est déjà coordonnée sur le métal, en remplacement de la phosphine et ne pourra donc pas mener à la formation d'une espèce IndNiL_2^+ . L'absence de nucléophiles compétitifs tels que les phosphines pourrait enfin permettre d'isoler des intermédiaires à toutes fins pratiques absents mais faisant partie du cycle catalytique. Ainsi, leur étude permettrait de contribuer à l'élucidation des voies mécanistiques impliquées lors de la catalyse.

L'activation du catalyseur peut grandement dépendre de la nature des nucléophiles présents dans le réacteur. Ainsi, il nous est donc venu l'idée d'introduire un second substituant donneur sur l'indène. Le ligand indényle disubstitué par la fonction diméthyléthyleamine a été préparé et complexé sur le nickel. Il était anticipé que la présence de ce deuxième donneur stabiliserait le complexe cationique de la même façon que le premier substituant contribue à la stabilisation du complexe neutre (Chapitre 2). Cela permettrait d'obtenir un catalyseur activé stable, sans 'pièces détachables', et indépendant des substrats ou solvants présents lors de l'activation.

3.2. Résultats et discussion

Préparation du ligand

La synthèse du ligand mono substitué 2-(1H-inden-1-yl)-*N,N*-diméthylethanamine (**1**)⁵¹ a déjà été effectuée dans notre laboratoire et aucune modification n'a été apportée aux protocoles depuis. L'ajout d'un équivalent de *n*-BuLi à ce ligand dans Et₂O permet, après 18h d'agitation, d'obtenir le complexe **1**·Li.

Pour la préparation du ligand 2,2'-(1H-indene-1,3-diyl)bis(*N,N*-diméthylethanamine) (**11**), l'ajout d'un excès de Cl(CH₂)₂NMe₂ à **1**·Li dans Et₂O à 0C permet d'obtenir un mélange des produits 1,1- et 1,3-disubstitué dans un rapport 1:2, ainsi que du produit non réagi, Schéma 3.5. Il est important de contrôler la température du réacteur entre -5 et 0C tout au long de la réaction afin d'éviter la formation excessive du produit thermodynamique, le 1,1-disubstitué.

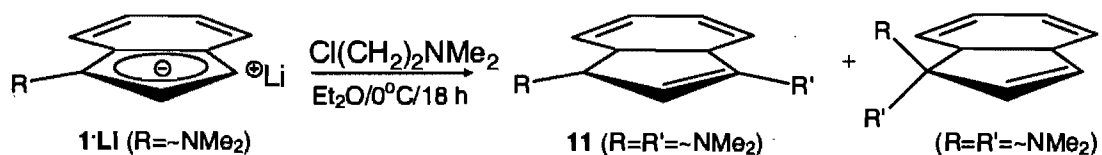


Schéma 3.5. Préparation du ligand **11**.

En raison de la polarité des fonctions amines du ligand et de la forte adsorption sur la silice qui en résulte, il n'est pas possible d'identifier les composantes du mélange par chromatographie sur couche mince. Cependant, la purification par chromatographie éclair sur silice, couplée avec un détecteur à lumière UV, permet une bonne séparation. En moyenne, il est possible d'obtenir près de 40% de rendement d'une huile brune identifiée par RMN et par spectroscopie de masse comme étant le ligand 2,2'-(1H-indene-1,3-diyl)bis(*N,N*-diméthylethanamine) (**11**). L'éluant utilisé, composé

⁵¹ Groux, L. F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D.; Vollmerhaus, R. *Organometallics* 2000, 19, 1507.

d'Et₃N et d'hexane (10:90), solubilise en partie la silice et entraîne celle-ci avec le produit. Il est alors nécessaire d'extraire le produit final en utilisant un solvant tel que l'Et₂O ou le DCM.

L'ajout d'un équivalent de *n*-BuLi à ce ligand dans Et₂O permet, après 18h d'agitation, d'obtenir le complexe **11**·Li.

Préparation des cations

Par le passé, l'ionisation des composés de type ($\eta^3:\eta^0$ -3-R-Ind~NMe₂)Ni(PPh₃)Cl pouvait se faire facilement avec les sels d'argent (AgBF₄) ou de sodium (NaBPh₄) dans le DCM. Cependant, le NaBPh₄ devait être ajouté en excès afin d'assurer une conversion complète. Des conditions similaires ont initialement été envisagées afin d'effectuer l'ionisation des complexes ($\eta^3:\eta^1$ -3-R-Ind~NMe₂)Ni(X) (R= H, Me, *i*-Pr, TMS ; X= Cl, Br). Par contre, aucune réaction n'est observable avec le NaBPh₄, même en présence d'acétonitrile. Lorsque ionisé le métal devient électroniquement déficient et l'acétonitrile permet une certaine stabilisation du noyau grâce au doublet d'électrons libres présent sur l'azote. D'un autre côté, un changement rapide dans la couleur de la solution est observé lorsque le AgBF₄ est employé dans les mêmes conditions et ceci pour l'ensemble des complexes. Cette solution est initialement verte puis devient claire et un précipité rouge est visible sur les parois du réacteur. Remarquons qu'aucun changement dans la couleur n'est observé en absence d'acétonitrile. Cependant, ce produit rouge n'est pas soluble dans le DCM et il n'a pas été possible de l'isoler sous la forme d'un solide pur et sec. L'utilisation des solvants plus polaires tels que l'eau ou les alcools provoque la décomposition du précipité rouge en une solution jaune.

Afin de contourner les problèmes reliés au manque de force motrice avec le NaBPh_4 ainsi qu'à l'insolubilité des composés qui résultent de la réaction avec l' AgBF_4 , l'utilisation du sel d' AgBPh_4 a été envisagée. Les très faibles constantes de solubilité des sels d' AgBr et d' AgCl font en sorte que, une fois que la réaction est effectuée, celle-ci est à toute fin pratique irréversible. La présence des groupes phényles, au lieu des atomes de fluor, augmente suffisamment le caractère lipophile du complexe cationique lui permettant d'être soluble dans le DCM. Aucun autre solvant ne permet la solvataion de ces complexes sans engendrer sa décomposition, le chloroforme compris.

L' AgBPh_4 est préparé en une étape en ajoutant de l' AgNO_3 dans de l'eau avec un équivalent de NaBPh_4 dans un minimum d'acétone.⁵² Le solide blanc obtenu est rincé avec de l'eau et séché sous une atmosphère de pression réduite. Cependant, ce sel d'argent se décompose rapidement à la lumière et il est avantageux de le préparer *in situ*, sauf en remplaçant l'eau et l'acétone par le DCM.

3.2.1. Préparation du $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-}i\text{-Pr-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+\text{BPh}_4^-$ (12)

Le transfert direct du complexe **9a**, fraîchement préparé mais non isolé de sa solution étherée, sur une suspension de NaBPh_4 et de DCM permet d'obtenir le complexe cationique **12**, Schéma 3.6.

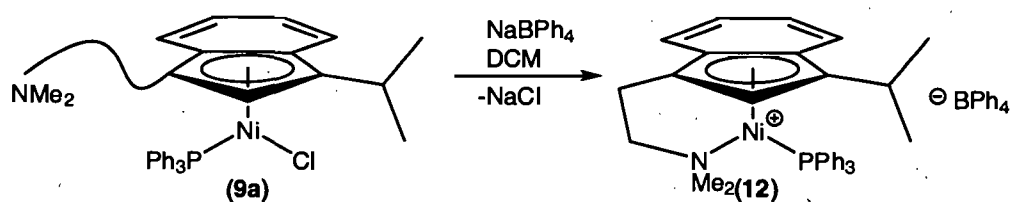


Schéma 3.6. Préparation du complexe cationique 12.

⁵² Popovych, O. *Anal. Chem.*, 38, 1, 1966.

Après concentration et ajout d'hexane, celui-ci précipite comme solide rouge avec un rendement de 80%. L'approche de l'amine sur le métal et la formation d'un hétérométallacycle préviennent alors la formation du complexe de bis phosphine. Nous observons donc qu'il est possible d'obtenir le complexe cationique avec *une* phosphine coordonnée et ce malgré la présence du groupe *i*-Pr. D'ailleurs, les multiples recristallisations et les lavages effectués lors de la purification ne parviennent pas à retirer la phosphine de façon permanente, même en présence de l'acétonitrile. Rappelons que ce phénomène avait été observé avec le complexe **9a** lors de sa transformation en **9b** (Chapitre 2). Une fois isolé et sec, ce complexe cationique est stable pendant plusieurs semaines, à l'abri de l'air et de l'humidité.

Les solvants nucléophiles comme l'éther, le THF ou l'acétonitrile ne semblent pas entrer en compétition avec l'amine pour occuper le site libéré. Cependant, tout comme le benzène ou le toluène, ils ne permettent pas une solvation adéquate du sel d'argent, de sorte que l'ionisation se fait plus lentement. Le choix du solvant s'est arrêté sur le DCM. La réaction est rapide et efficace dans ce solvant, évitant ainsi la décomposition du complexe formé en fonction du temps. D'ailleurs, l'utilisation d'un bain à ultrason permet de solubiliser ou de diviser le sel davantage, ce qui a pour résultat la diminution du temps de réaction nécessaire.

Le complexe **12** a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Celle-ci a démontré que l'amine est coordonnée auprès du nickel, tel qu'il a été observé pour les complexes neutres sans phosphine (*e.g.* le complexe **9b**). Rappelons que l'amine n'est pas coordonnée au métal dans le cas du complexe parent **9a** en raison de la présence de la phosphine.

Le complexe **12** a pu être caractérisé par la diffraction des rayons X. Un monocristal a été obtenu par l'évaporation lente d'une solution de benzène concentrée. La projection ORTEP de celui-ci est disponible à la Figure 3.1. Une étude plus détaillée et comparative suivra à la Section 3.2.5. Une sélection des distances et des angles de liaisons est disponible dans le Tableau 3.1. Les données sur le cristal, ainsi que les détails de la collecte cristallographique, sont listés dans le Tableau 3.2.

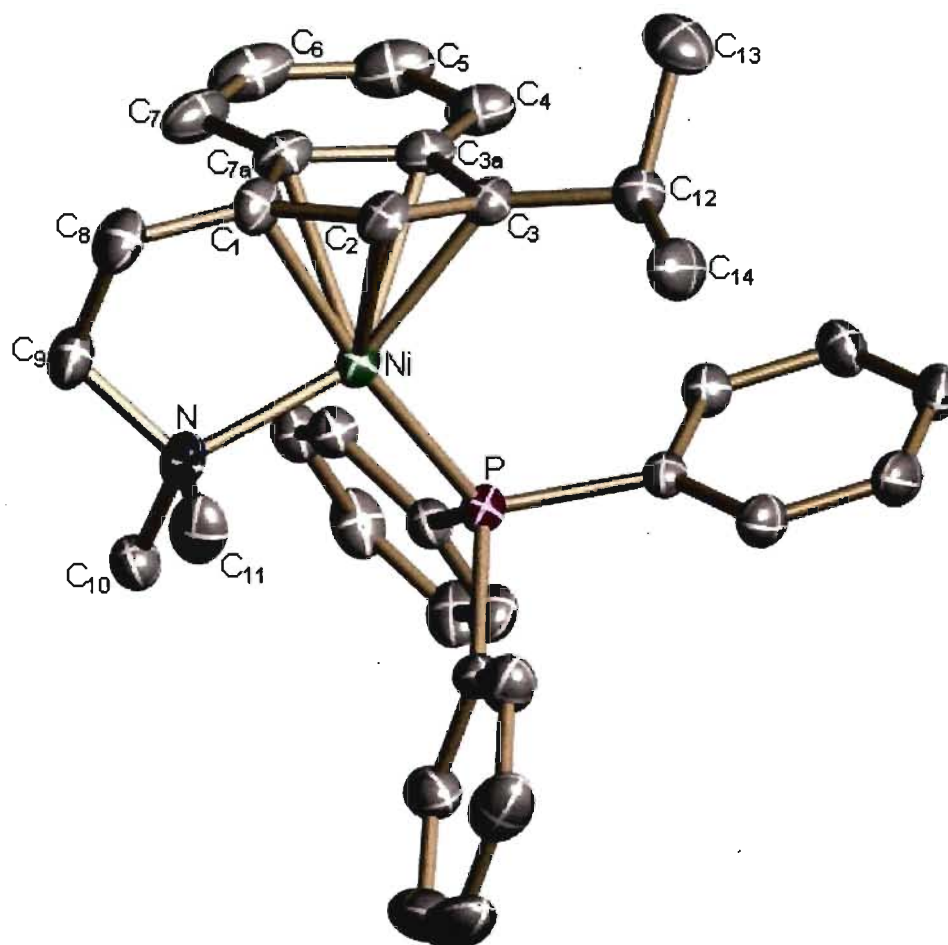


Figure 3.1. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^1\text{-}3\text{-}i\text{-Pr}\text{-Ind}\text{-NMe}_2)\text{Ni}(\text{PPh}_3)]^+$ (**12**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

3.2.2. Préparation du $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+\text{BPh}_4^-$ (13-16).

La préparation de l'ensemble des complexes cationiques $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+\text{BPh}_4^-$ (R= H (13), Me (14), *i*-Pr (15) et TMS (16)) sans phosphine a été entreprise suivant deux approches similaires. La première approche constitue l'ajout du complexe neutre, tel que préparé au chapitre précédent, sur une suspension d'AgBPh₄, de DCM et d'acétonitrile; Schéma 3.7.

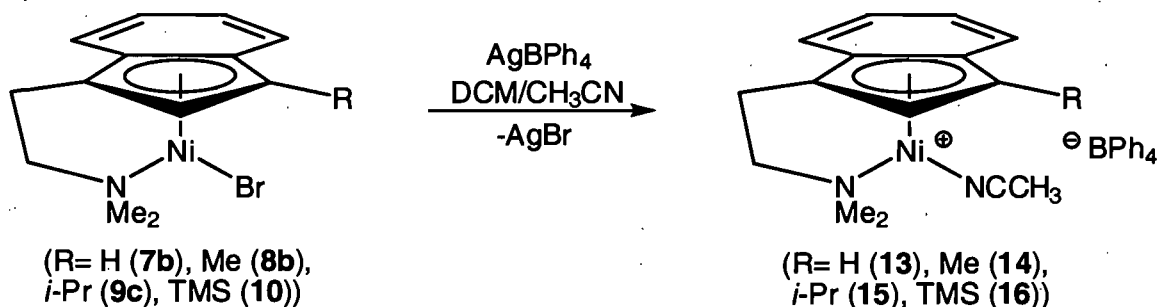


Schéma 3.7. Préparation des complexes cationiques 13, 14, 15 et 16.

La deuxième approche comprend le transfert du complexe neutre directement à partir de sa solution de préparation, sans avoir été isolé, sur cette même suspension. Dans les deux cas, la solution passe lentement du vert foncé au rouge pâle. Le retrait de la solution surnageante puis l'évaporation des solvants permet de récupérer une huile rouge à partir de laquelle il est possible de faire précipiter le cation sous forme solide avec l'ajout d'Et₂O dans une solution concentrée de DCM.

La décomposition 'prononcée' du cation n'est pas observée lors des multiples recristallisations employées pour la purification, phénomène qui avait été préoccupant avec les complexes neutres (Chapitre 2). Tout de même, après plusieurs recristallisations la qualité de la résolution des spectres de RMN diminue grandement. Il est toujours possible de percevoir la présence d'impuretés, malgré de nombreux efforts. Près de 90% du rendement théorique attendu est obtenu suivant la première méthode et ceci

indifféremment de la nature du complexe neutre de départ. Cependant, en incluant dans le calcul la formation et l'isolation préalable du complexe neutre, le rendement global moyen correspond à seulement 25%. Suivant la seconde approche, lorsque le complexe neutre est transféré directement sans être isolé, le rendement moyen se situe à près de 40%. Cette augmentation est attribuable à l'élimination de l'étape de la purification du complexe neutre et à la plus grande stabilité du cation en comparaison avec son homologue neutre. Rappelons qu'il n'est pas attendu d'obtenir plus de 50% de rendement en raison de la formation d'un intermédiaire de type nickelocène qui nécessite deux équivalents de ligands pour chaque équivalent de Ni^{II} .

De nombreux efforts ont été effectués sur l'ensemble des cations pour obtenir des monocristaux appropriés pour une étude cristallographique. Malgré cela, seul le complexe **13** a été résolu par cette technique. Un monocristal approprié a été obtenu par l'évaporation lente d'une solution de DCM concentrée. Le dessin ORTEP du complexe **13** est représenté à la Figure 3.2. Une étude plus détaillée et comparative suivra à la Section 3.2.5. Une sélection des distances et des angles de liaisons est disponible dans le Tableau 3.1. Les données sur le cristal, ainsi que les détails de la collecte cristallographique, sont listés dans le Tableau 3.2.

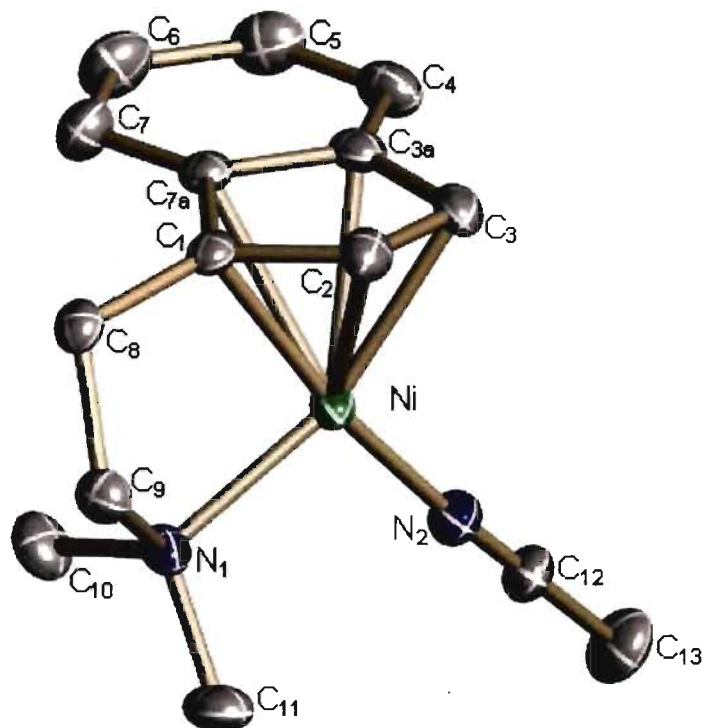


Figure 3.2. Dessin ORTEP du composé $[(\eta^3:\eta^1\text{-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$ (13). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

L'obtention d'une grande quantité de cristaux purs du complexe 13 a permis d'obtenir une caractérisation passablement bien résolue par spectroscopie de RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Cependant, l'enregistrement de spectres RMN de qualité suffisante n'a pas pu être réalisé pour l'ensemble des complexes 14 à 16. D'ailleurs, la qualité de la résolution diminue successivement lors de chaque purification. Toutefois, la masse en haute résolution a pu être déterminée pour certains des complexes cationiques. Les valeurs de m/z obtenus correspondent au cation nu (*i.e.* $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}]^+$), et avec une molécule d'acétonitrile coordonnées (*i.e.* $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+$). Celles-ci sont : 258.0787 et 299.1052 pour le complexe cationique 14; et 316.1026 et 357.1291 pour le complexe cationique 16.

3.2.3. Préparation du $[(\eta^3:\eta^1:\eta^1-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{IndNi}]^+\text{BPh}_4^-$ (17)

La procédure abordée pour la synthèse du complexe 17 se divise en deux parties. D'abord, la préparation du complexe neutre 17a a été effectuée en ajoutant goutte par goutte le complexe 11·Li avec un excès de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ dans Et_2O à la TA, Schéma 3.8. L'intermédiaire n'est pas isolé, mais transféré directement pour éviter des pertes de rendement. La deuxième partie de la procédure est presque identique à celle utilisée pour la préparation des complexes 13-16, avec pour seule différence l'absence de l'acétonitrile.

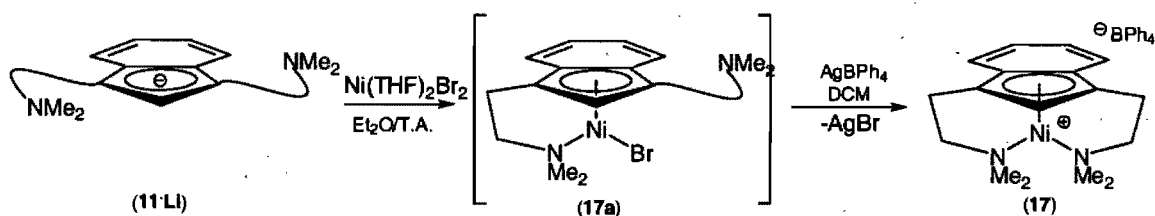


Schéma 3.8. Représentation de la formation du complexe cationique 17.

L'intermédiaire 17a, vert en solution, est transféré rapidement sur une suspension d' AgBPh_4 et de DCM. La solution devient presque immédiatement rosé, ce qui n'est pas observé avec les complexes 13-16 à moins d'ajouter de l'acétonitrile. Le complexe rosé est isolé de la même façon que les autres complexes cationiques sans phosphine et permet d'obtenir un solide rouge, possédant des propriétés physicochimiques très similaires aux autres cations. La masse obtenue correspond à près de 20-30% de la masse théorique attendue. Par contre, les données obtenues par spectroscopie de RMN ne permettent pas de faire une caractérisation structurale adéquate et il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux de qualité cristallographique. Faute de temps et par souci de décomposition du complexe, la purification n'a pas été entreprise. Toutefois, la masse exacte du complexe a pu être confirmée par spectrométrie de masse à haute résolution. La valeur de m/z pour le

complexe 17 est 315.1365 (i.e. $[(\eta^3:\eta^1:\eta^1-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{IndNi}]^+$). Si toutefois la réalisation de ce type de complexe bis substitué est possible, il sera nécessaire de poursuivre les efforts afin de permettre une caractérisation plus adéquate.

3.2.4. Réactivité des complexes cationiques de Ni^{II} avec le PhH₃Si et le styrène

La discussion qui suit permet d'introduire quelques notions de réactivité portant sur les complexes cationiques. Malheureusement, plusieurs éléments de caractérisation sont manquants, de sorte que cette partie demeure très qualitative, voire intuitive. Les premiers complexes cationiques dont nous parlerons sont les complexes neutres sans phosphine activé avec l'AgBPh₄ en présence de PhH₃Si ou de styrène. Le choix des substrats a été limité à ceux présents lors de la réaction d'hydrosilylation du styrène. Pour cette partie, l'ajout de l'acétonitrile a été omis afin de permettre une présence plus compétitive des substrats sur le métal.

D'abord, lorsque les complexes 13-16 sont ionisés avec l'AgBPh₄ en présence de PhH₃Si dans le DCM il n'y a aucun changement au niveau de la couleur de la solution pouvant indiquer la formation d'une espèce cationique, Schéma 3.9

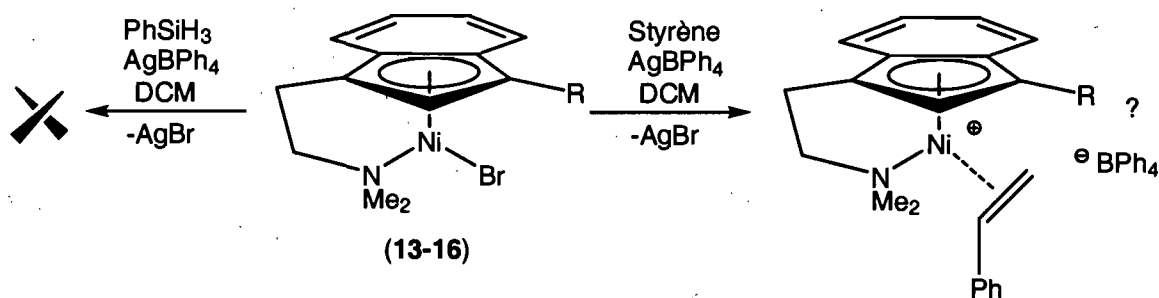


Schéma 3.9. Formation des complexes cationiques en présence de PhH₃Si et de styrène

Le PhH₃Si n'est pas un nucléophile suffisamment bon pour stabiliser le complexe cationique et aucune preuve de la formation d'un complexe de nickel-hydrure ou de

nickel-silyle, tels que ceux présentés parmi le cycle catalytique proposé à la Section 3.1, n'a été décelée. Cependant, le dégagement d'une quantité considérable de gaz a été observé lorsque le complexe **13**, entre autres, a été ajouté à une solution contenant du PhH_3Si . Un dégagement de gaz similaire, correspondant à la formation d'hydrogène moléculaire, est observé lors de la réaction d'oligomérisation des silanes.

D'un autre côté, l'ajout de styrène lors de l'étape d'ionisation mène lentement à l'éclaircissement de la solution vert foncé, Schéma 3.9. En employant une méthode d'isolation identique à celle présentée pour les cations **13-17**, un solide jaune possédant des propriétés macroscopiques similaires aux leurs est obtenu. Il est espéré que ce produit, toujours non caractérisé, soit le cation avec le styrène coordonné. Ce type de solide jaune peut être obtenu à partir de l'ensemble des complexes neutres (**7b**, **8b**, **9b**, **9c**, **10**) présentés au chapitre précédent. Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir une bonne caractérisation de ces cations; ni par spectroscopie de RMN ni par analyse de masse. Ceci nous donne à penser qu'ils sont soit très instables soit pas les produits anticipés. La présence du styrène coordonné n'a par conséquent pas pu être confirmée.

Cela dit, la preuve de l'existence d'un intermédiaire formé par l'insertion du styrène ou d'une coordination de type η^3 -benzyle serait toutefois une pièce importante pour la justification du mécanisme proposé à la Section 3.1. Pour l'instant, il est seulement possible d'affirmer : qu'une réaction a lieu entre l' AgBPh_4 et le complexe neutre en présence de styrène; qu'une réaction *similaire* a lieu en présence d'acétronitrile ou d'un autre donneur amine (à la place du styrène); qu'aucune réaction n'est observée en présence uniquement d' AgBPh_4 et du complexe neutre (ou même en présence de PhSiH_3).

De toute évidence, c'est l'absence de la phosphine qui permet d'observer ces nouvelles interactions. Toutefois, c'est cette même absence qui diminue la stabilité de ces complexes et élimine la possibilité d'effectuer une caractérisation par RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

3.2.5. L'étude de la diffraction des rayons X

La structure des cations **12** et **13** à l'état solide a été déterminée par une étude de la diffraction des rayons X. Une sélection des longueurs, des angles et des plans d'intérêt est disponible au Tableau 3.1. Les paramètres des complexes parents, **7b** et **9c**, ont été rappelés afin de permettre une comparaison plus directe entre les espèces neutres et cationiques.

Tableau 3.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 12 et 13.

	7b	9c	12	13
Longueurs de liaisons (Å)				
Ni-N	1.987(4)	1.9940(16)	2.010(2)	1.975(4)
Ni-X/P/N	2.3273(8)	2.3319(4)	2.1972(11)	1.880(4)
Ni-C ₁	2.003(4)	1.9997(19)	2.026(3)	2.011(4)
Ni-C ₂	2.005(4)	2.0083(19)	2.062(3)	2.022(5)
Ni-C ₃	2.090(4)	2.0967(18)	2.135(3)	2.079(5)
Ni-C _{3a}	2.418(4)	2.4135(18)	2.336(3)	2.353(5)
Ni-C _{7a}	2.378(4)	2.3771(18)	2.287(3)	2.349(4)
C ₁ -C ₂	1.424(6)	1.427(3)	1.404(4)	1.425(6)
C ₂ -C ₃	1.414(6)	1.416(3)	1.415(4)	1.428(7)
C ₃ -C _{3a}	1.469(5)	1.475(3)	1.476(4)	1.453(7)
C _{7a} -C ₁	1.461(6)	1.475(3)	1.471(4)	1.471(6)
Δ M-C	0.35	0.35	0.23	0.31
Angles des liens (°)				
C ₁ -Ni-C ₃	67.87(17)	68.33(8)	67.11(10)	68.0(2)
C ₁ -Ni-N	86.72(16)	87.01(7)	84.02(10)	86.22(17)
N-Ni-X/P/N	102.56(11)	103.38(5)	103.97(7)	102.86(18)
C ₃ -Ni-X/P/N	103.17(12)	101.60(5)	106.17(7)	104.0(2)
Angle des plans (°)				
HA	13.5	14.0	11.1	12.6
FA	13.2	14.8	10.6	9.4

Le paramètre Δ M-C, expliqué en détail à la Section 2.2.7, permet de quantifier le degré d'hapticité adopté par le ligand indényle avec le métal. Pour reprendre, les valeurs pour les complexes neutres sans phosphine sont de 0.33 Å (complexe 10) et de 0.35 Å (complexes 7b, 9a, 9b). Il a été conclu que la nature du substituant sur l'indène n'a pas une influence très importante sur la richesse électronique du métal. D'un autre côté, un changement considérable est observé lorsque ceux-ci sont ionisés. La valeur du paramètre Δ M-C exprimée par le complexe 12 est de 0.23 Å et celui du complexe 13 est de 0.31 Å. La nature du ligand neutre (soit N≡CMe ou PPh₃) est responsable de la grande différence entre ces deux valeurs. Le PPh₃ permet une rétroliaison avec le métal, ce qui se manifeste

par un appauvrissement électronique considérable du noyau du cation **12** en comparaison avec le **13**.

Les valeurs de HA et FA pour le cation **12** avec phosphine sont de 11.1° et de 10.6° , respectivement. Pour le complexe cationique **13** avec l'acétonitrile, ces valeurs sont de 12.6° et de 9.4° , respectivement.

Les données cristallographiques complètes de la structures **13** ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); le numéro de dépôt CCDC est le 658804. Ces données peuvent être obtenues gratuitement par l'intermédiaire de www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Les détails de la collecte et les paramètres d'affinement pour l'ensemble des complexes sont disponibles au Tableau 3.2. Les données cristallographiques de la structure **12** sont disponibles en annexe (Section 6).

Tableau 3.2. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 12 et 13.

	12	13
FC	C ₅₈ H ₅₇ B ₁ N ₁ Ni ₁ P ₁	C ₃₉ H ₃₉ B ₁ N ₂ Ni ₁
PM	868.54	605.24
Couleur	bloque	bloque
Habitus	rouge-brun	jaune-orange
Volume (mm ³)	3.38*10 ⁻²	2.52*10 ⁻³
Système cristallin	monoclinic	triclinic
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	P-1
a(Å)	13.963(6)	10.5217(3)
b(Å)	14.391(9)	11.1124(3)
c(Å)	22.602(8)	14.9132(4)
α(°)	90.00	79.5970(10)
β(°)	96.44(3)	85.8110(10)
γ(°)	90.00	84.3260(10)
Volume (Å ³)	4513(4)	1703.89(8)
Z	4	2
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.278	1.180
Diffractomètre	Bruker/AXS	Bruker/AXS
	SMART 1000 CCD	SMART 2000 CCD
Temp (K)	125	220
λ (Å)	0.71073	1.54178
μ (mm ⁻¹)	0.506	1.019
Type de balayage	ω scans	ω
Θ _{range} (°)	2.465-29.645	3.02- 71.82
gamme h	-18 ≤ h ≤ 19	-12 ≤ h ≤ 11
gamme k	-19 ≤ k ≤ 16	-13 ≤ k ≤ 13
gamme l	-31 ≤ l ≤ 26	-18 ≤ l ≤ 18
R1 (all data)	0.0990	0.1309
wR2 (all data)	0.2124	0.3931
R1 [I > 2σ(I)]	0.0608	0.1232
wR2 [I > 2σ(I)]	0.1811	0.3789
GoF	1.019	1.799

Quelques réactions de dérivatisation ont été mises à l'essai avec les complexes neutres 7-10. Entre autres, l'alkylation des complexes est une réaction intéressante car elle permet parfois d'obtenir une espèce active qui ne nécessite pas d'initiation ultérieure.

C'est ce qui s'est produit dans le cas, mentionné dans la section 2.1, où le complexe $\text{IndNi}(\text{PPh}_3)\text{Me}$ a été mis en présence de PhH_3S . Cependant, il a été impossible de remarquer quelque réaction que ce soit avec l'ajout de plusieurs équivalents de MeMgBr ou de LiMe dans l'éther; du reste, le complexe alkyle n'a pas pu être isolé. L'obligation d'effectuer l'ionisation des complexes neutres avec l'aide des sels d'argent plutôt que des sels de sodium a démontré que l'abstraction de l'halogène est plus difficile avec les complexes sans phosphine. L'utilisation d'un agent d'alkylation plus puissant sera donc nécessaire. La formation et l'isolation des composés hydrures se sont toujours révélées rares avec le nickel. Ceux-ci sont très réactifs, aussi leur temps de demi-vie est présumé être court. Néanmoins, la substitution de l'halogène par un hydrure a été tentée en ajoutant NaH , LiH , KH , NaBH_4 ou LiAlH_4 dans plusieurs solvants, tels que le toluène, le THF et l'éther. Le complexe hydrure n'a pas pu être isolé.

3.3. Conclusion

L'ionisation des complexes aminoindényle de nickel^{II} est obtenu par l'abstraction de l'halogène, pour former des espèces électroniquement et coordinativement insaturées, lesquelles peuvent être isolées puis conservées lorsque stabilisées par un anion non-coordonnant, *e.g.* BPh_4^- . De façon générale, la préparation de ces cations avec ou sans phosphine a été entreprise par le transfert du complexe neutre sur une suspension de borate de sodium (ou d'argent) dans le DCM.

Lors de la préparation du cation **12** ($\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{R} = i\text{-Pr}$), à partir du complexe **9a** ($\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{R} = i\text{-Pr}$; $\text{X} = \text{Cl}$) et de NaBPh_4 , il a été remarqué que l'approche de l'amine, formant l'hétérométallacycle, et la présence du groupe *i-Pr* préviennent la formation du complexe de bis phosphine, autrefois observée. Toutefois, le groupe *i-Pr* n'est pas

suffisamment encombrant pour décoordonner la phosphine déjà présente. Le cation **12**, de couleur rouge, a pu être caractérisé par spectroscopie RMN ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ et $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et par la diffraction des rayons X.

La série de complexes neutres $(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{Br})$ (R= H (**7b**), Me (**8b**), *i*-Pr (**9c**), TMS (**10**)) en présence du sel d'AgBPh₄ et d'acétonitrile produisent les cations $[(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind}\sim\text{NMe}_2)\text{Ni}(\text{NCCH}_3)]^+\text{BPh}_4^-$ (R= H (**13**), Me (**14**), *i*-Pr (**15**) et TMS (**16**)) de couleur rouge pâle. L'utilisation du sel d'argent, et non de sodium, est nécessaire pour retirer l'halogène des complexes sans phosphine. En l'absence d'acétonitrile, aucune réaction n'est observée. Le complexe **13** a pu être caractérisé par la diffraction des rayons X et la masse des cations **13**, **14** et **16** a pu être déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution.

La préparation du complexe $[(\eta^3:\eta^1:\eta^1\text{-1,3-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{IndNi}]^+\text{BPh}_4^-$ (**17**) a été brièvement abordée. La préparation *in situ* du complexe neutre $(\eta^3:\eta^1\text{-1,3-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{Br})$ (**17a**) et le transfert de ce dernier sur une suspension d'AgBPh₄ (sans l'ajout d'acétonitrile) produit une solution rosée, à partir de laquelle il est possible d'obtenir un solide rouge. Ce complexe possède des propriétés identiques aux autres complexes cationiques **13-16**. Toutefois il n'a pas été possible d'obtenir une bonne caractérisation par RMN ou des monocristaux de qualité cristallographique. D'un autre côté, il a été possible de confirmer la masse exacte du complexe **17** par spectrométrie de masse à haute résolution.

Aucun changement ne se produit dans le réacteur lorsque les complexes **7b**, **8b**, **9b**, **9c**, **10** sont ionisés avec l'AgBPh₄ en présence de PhSiH₃ (en remplacement de l'acétonitrile). Lorsque cette série d'expérience est répétée, sauf avec le styrène en place

du PhSiH_3 , il est possible d'observer l'éclaircissement lent de la couleur de la solution. Ces solides jaunes n'ont toujours pas été caractérisés. Toutefois, il est espéré que ceux-ci soient les cations avec le styrène coordonné.

La valeur du paramètre $\Delta M-C$ mesuré pour le complexe **12** est de 0.23 Å et celui du complexe **13** est de 0.31 Å. Le complexe **13** est plus riche en électrons. La nature du ligand neutre (soit NCCH_3 ou PPh_3) est responsable de la grande différence entre ces deux valeurs.

3.4. Section expérimentale

Généralités. Toutes les synthèses furent effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant les techniques standard de Schlenk et une boîte à gants. Les solvants utilisés ont été préalablement séchés et désoxygénés par distillation sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'azote. Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AV400 (400 MHz pour ^1H , 161.2 MHz pour $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ et 100.6 MHz pour $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : CDCl_3 à 7.26 ppm (^1H) et 77 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), C_6D_6 à 7.16 ppm (^1H) et 128 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les données cristallographiques ont été collectées en partie au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal et en partie au Steacie Institute for Molecular Sciences (NRC). L'appareil utilisé à l'Université de Montréal est un diffractomètre Bruker/AXS SMART 2000, équipé d'un détecteur CCD avec une source de radiation graphite-monochromatique de $\text{Cu K}\alpha$. Celui à l'institut Steacie est un Bruker SMART 1000, équipé d'un détecteur CCD et d'une source de radiation graphite-

monochromatique de Mo K α . L'appareil utilisé pour chacun des complexes est spécifié dans le Tableau 3.2.

Les appareils de Bruker/AXS utilisent le logiciel SMART⁴⁵ pour déterminer la maille élémentaire. L'affinement de la cellule et la réduction des données ont été effectuées avec le logiciel SAINT.⁴⁶ Toutes les structures ont été résolues par méthode directe et affinées par la méthode des moindres carrés et par des techniques de différences de Fourier avec le logiciel SHELXL-97.⁴⁷ Tous les atomes, exceptions faites des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope.

Les analyses MS à haute résolution ont été faites au Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal sur un instrument Agilent MSD-TOF.

Préparation du ligand disubstitué

2-(1H-inden-1-yl)-N,N-dimethylethanamine (11). Une solution de Cl(CH₂)₂N(CH₃)₂ (3.446 g, 32.04 mmol) et 1•Li (5.00 g, 26.69 mmol) est agitée toute la nuit dans l'éther (120 mL) à 0C. L'extraction par transfert acide-base, suivie de l'évaporation complète du solvant, donne une huile foncée. Ce produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne, pour donner une huile jaune foncé (40%). RMN ¹H (CDCl₃) : 7.40 et 7.27 (d, H₄ et H₇), 7.32 et 7.20 (t, H₅ et H₆), 6.22 (H₂), 3.45 (m, H₁), 2.69 et 2.62 (CH₂N), 2.33 et 2.23 (s, NMe₂), 2.40 et 2.27 et 2.06 et 1.65 (IndCH₂). SMHR (C₁₇H₂₇N₂) calculée 259.21742 [11H]⁺, trouvée 259.21715.

Préparation du cation

[(η^3 : η^1 -3-*i*-Pr-Ind~NMe₂)Ni(PPh₃)]⁺ (12) Le complexe **9a** dans l'Et₂O (~40 mL) est transféré rapidement à partir de sa de formation sur une suspension de AgBPh₄ (2

équivalents d'excès) dans le DCM (50 mL) à TA. Le mélange est agité sur un bain à ultrason pendant 15 minutes, puis laissé à reposer 15 minutes. Le surnagent est retiré et le solvant est évaporé à un minimum (5-10 mL). Le solide rouge est précipité avec l'ajoute d'hexane (50 mL). Il est possible de recristalliser le solide avec hexane à partir d'une solution concentrée de DCM. Le solide rouge est évaporé complètement sous une pression réduite. (30%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. SMHR ($C_{16}H_{22}NNi$) calculée 286.11057 [$3-i-Pr-Ind\sim NMe_2$] Ni^+ , trouvée 286.1102.

$[(\eta^3:\eta^1-Ind\sim NMe_2)Ni(NCCH_3)]^+BPh_4^-$ (**13**) Le complexe **7b** dans l' Et_2O (~40 mL) est transféré rapidement à partir de sa de formation sur une suspension de $AgBPh_4$ (2 équivalents d'excès) dans le DCM (50 mL) à TA. Le mélange est agité sur un bain à ultrason pendant 15 minutes, puis laissé à reposer 15 minutes. Le surnagent est retiré et le solvant est évaporé à un minimum (5-10 mL). Le solide rouge est précipité avec l'ajoute d'hexane (50 mL). Il est possible de recristalliser le solide avec hexane ou Et_2O à partir d'une solution concentrée de DCM. Le solide est évaporé complètement sous une pression réduite. (40%). Un cristal unique approprié pour l'étude de la diffraction des rayons X a été obtenu par évaporation lente d'une solution de benzène saturée en complexes. RMN 1H (C_6D_6) : δ 7.32 (m, *m*- BPh_4), 7.00 (m, *o*- BPh_4), 6.86 (m, *p*- BPh_4), 4.80 (s, H2), 3.11 (H9A), 2.79 (H9B), 2.40 et 2.20 (H10 et H11), 1.93 (H8A), 1.65 (H8B). SMHR ($C_{13}H_{16}NNi$) calculée 244.06362 [$Ind\sim NMe_2$] Ni^+ , trouvée 244.06082.

4. Synthèse et Caractérisation de Complexes Pinceurs $\text{NC}_{\text{sp}^2}\text{N}$ Indène de Palladium^{II} et de Platine^{II}

4.1. Introduction

L'intérêt pour la recherche actuellement consacrée aux complexes organométalliques du groupe 10 de type pinceur va au-delà du fait qu'ils sont robustes et qu'ils possèdent une structure innovatrice. Le premier article consacré aux complexes pinceurs a été publié pour la première fois en 1976 par Moulton et Shaw.⁵³ Ce qui allait devenir une famille importante de complexes était considéré à cette époque comme un simple complexe de bisphosphine. Toutefois, leur robustesse à l'égard de la décomposition thermique et envers l'oxydation fait qu'aujourd'hui plusieurs applications potentielles leur sont attribuées. Depuis plus d'une décennie, c'est l'objet de plusieurs chercheurs de développer leur efficacité catalytique et leur potentiel stéréosélectif, ainsi que de mieux comprendre les mécanismes en jeu.

Revue générale

La manœuvre *attaque pinceur* a été définie par le général de guerre chinois Sun Tzu, l'auteur du livre *The Art of War* (VI^e siècle av. J.-C.) et est employée encore de nos jours sur le champ de bataille. Celle-ci s'apparente au mode d'opération du ligand pinceur et consiste à créer chez l'ennemi une vulnérabilité en l'approchant sur ses flancs, à la fois par la droite et par la gauche. Typiquement, le ligand pinceur est composé d'un anneau aryle *ortho*, *ortho* bis substitué par des fonctions nucléophiles. Celui-ci est en mesure d'entourer un centre métallique en se coordonnant par les cotés, supportant ainsi la

⁵³ Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1976, 1020–1024.

formation d'une liaison σ métal-carbone (M-C) centrale. Le complexe pinceur le plus couramment étudié est du type $PC_{sp^2}P$, faisant ici référence à la nature des trois atomes liés au métal, Schéma 4.1 (gauche). Plus explicitement, ce dernier possède un cycle *m*-xylyl greffé de fonctions PR_2 en positions terminales. Les deux phosphines neutres sont liées mutuellement *trans* au centre métallique et un troisième lien, M-C σ anionique, renforce ce complexe par l'entremise du groupe *m*-xylyl. Ce dernier est partagé à la jonction entre deux hétérométallacycles à cinq membres. La résultante est une structure de coordination d^8 planaire carrée ou d^6 pyramidal carrée selon le métal employé et le nombre de ligands neutres qui s'y rattachent. Ces complexes sont dotés d'une stabilité exceptionnelle en raison de leur coordination tridentée et de la force du lien M-C qui prévient la dissociation du ligand.

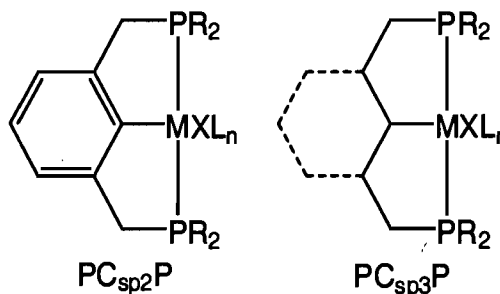


Schéma 4.1. Complexes pinceurs $PC_{sp^2}P$ (gauche) et $PC_{sp^3}P$ (droite).

Le complexe analogue de type $PC_{sp^3}P$ fait aussi l'objet d'une attention croissante.⁵⁴ Son squelette est composé soit d'un cycle saturé, soit d'une chaîne alkyle (Schéma 4.1, droite). Il est souvent observé lors de la formation des complexes de type pinceurs que ces derniers requièrent plus de temps et des conditions de jures plus fortes que leurs analogues aromatiques, sans doute en raison du degré de liberté plus élevé dont jouissent les alkyles en comparaison avec les aryles. Néanmoins, une fois formés ces complexes

⁵⁴ Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* 2006, 25, 602-608.

sont thermiquement stables et peuvent être manipulés à l'air pendant des semaines, soit à l'état solide ou en solution, sans signes de décomposition.⁵⁴ Sauf pour un exceptionnel complexe PCP basé sur un anthracène rigide,⁵⁵ aucun autre type de squelette n'est rapporté pour les complexes pinceurs.

En chimie organométallique, le contrôle des influences électroniques et stériques autour du métal est un objectif important permettant de sonder les aspects plus fondamentaux de cette chimie. Entre autres, ceci peut être atteint par la modification des substituants sur les phosphines liées au métal. Parmi les systèmes pinceurs, il est observé que la corrélation entre les modifications portées au ligand et le changement des propriétés du centre métallique est particulièrement élevée. Puisqu'un éventail de phosphines est disponible, par exemple $-PR_2$ (R= Me, *i*-Pr, *t*-Bu, Ph et Bz), plusieurs d'entre elles ont été incorporées à la formation de complexes pinceurs. De toute évidence, l'influence se fait en grande partie sentir par l'encombrement stérique qu'elles génèrent. D'un autre côté, certaines autres modifications influencent davantage sur le plan électronique. Mentionnons ici les complexes de phosphites, $-P(OR)_2$. Dans ce cas, la présence de l'oxygène électroattracteur diminue la contribution électronique provenant de la phosphine sur le métal et augmente la rétroliaison.

Certaines substitutions en positions *meta* et/ou *para* du cycle aromatique peuvent activer ou désactiver l'anneau. Ceci permet d'enrichir ou bien d'appauvrir la contribution électronique du lien M-C, sans toutefois manifester une influence stérique trop importante près du métal. Parfois la fonctionnalisation du cycle ne fait que simplement modifier la solubilité du complexe ou permet d'obtenir des greffons pour des applications

⁵⁵ Haenel, M. W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W. C.; Fan, H.-J.; Hall, M.B. *Angew. Chem., Int. ed.* **2001**, *40*, 3596.

en catalyse hétérogène. Les ligands avec des substituants triphosphinito,⁵⁶ -OPOR₂, diminuent la densité électronique autour du centre métallique. Cependant, leurs effets semblent se faire ressentir surtout à travers des liens du cycle aromatique, notamment moins dans une influence sur la contribution électronique de la phosphine elle-même que sur le lien C-M.

Les phosphines procurent une liaison forte avec les métaux de transition. Souvent, ceci provient de leur capacité à donner des électrons sur l'axe (donation σ) et de recevoir des électrons sur le plan de l'axe (rétrodonation π). Autrement dit, les électrons des orbitales *d* du métal sont disponibles pour recouvrir avec les orbitales σ^* libres des phosphines. Depuis leur introduction parmi les sujets de pointe en chimie organométallique, les complexes pinceurs ont subi des modifications plus considérables que celles mentionnées jusqu'à présent. Plusieurs complexes avec des nucléophiles non-phosphines ont été préparés et caractérisés. Ces ligands incluent les fonctions -CH₂OR, -CH₂NR₂, -CH₂SR et -CH₂AsR₂. De façon générale, le lien entre un métal et un ligand est considérablement plus fort lorsque la rétrodonation est possible ou favorisée. Mentionnons que peu de complexes pinceurs OCO sont observés et qu'aucune application ne leur est attribuée.⁵⁷ Les ligands à base de soufre et d'arsenic, malgré leur caractère moins électro-négatif que l'oxygène et le phosphore respectivement, produisent de fortes liaisons avec certains métaux. Il est possible, lorsque le noyau du donneur est gros et que le nuage électronique est plus dispersé, que le recouvrement avec le métal devienne plus efficace. Autrement dit, c'est l'accès aux orbitales supérieures du soufre et

⁵⁶ a) Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1619–1620. b) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300–302, 958–963.

⁵⁷ a) Mehring, M.; Schürmann, M.; Jurkschat, K. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1227; b) Vincente, J.; Arcas, A.; Blasco, M.-A.; Lozano, J.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* **1998**, *17*, 5374.

de l'arsenic qui permet de justifier la force de la liaison avec les métaux qu'ils procurent, parfois comparable avec celle des phosphines.

Parmi ces donneurs, l'azote a connu un succès avec les complexes pinceurs grâce à sa très forte basicité et pour sa maniabilité. Malgré l'absence de rétrodonation et d'un manque de compatibilité entre les orbitales de l'azote et du métal, il a été possible d'isoler plusieurs complexes stables de type NCN. Toutefois, le lien M-N obtenu au moyen d'une amine tertiaire, *i.e.* $-\text{CH}_2\text{NMe}_2$, demeure très labile. Ceci implique que l'azote se libère du métal pendant un laps de temps important et, donc, dirige mal la formation du complexe pinceur. De la sorte, il a été possible d'observer une variété d'isomères de coordination, soit $\eta^1\text{-C}$, $\eta^2\text{-NC}$ et $\eta^3\text{-NCN}$, avec certains métaux du groupe platine.

Extrait des travaux de van Koten *et al.*,⁵⁸ l'exemple suivant démontre comment la synthèse du complexe *ortho, para* bis métallique de platine^{II} ou de palladium^{II} de type $\eta^2\text{-NC}$ est possible, Schéma 4.2.

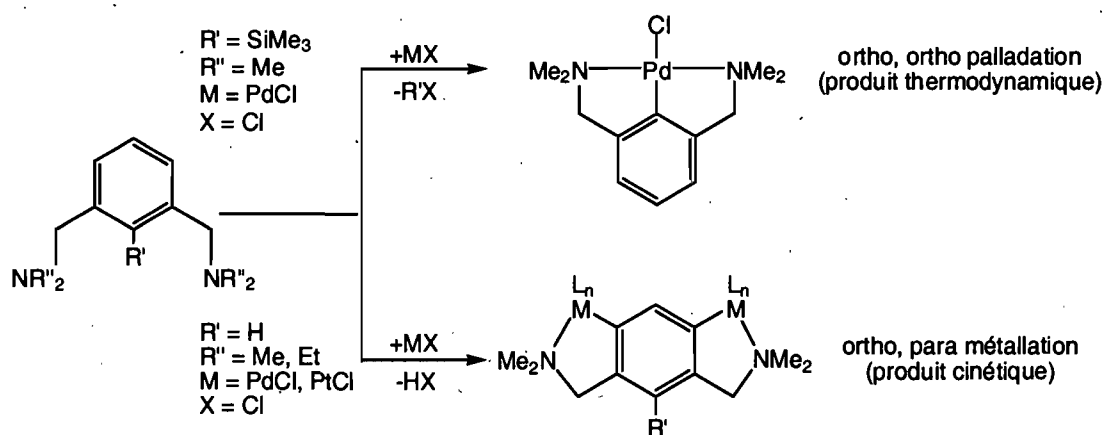


Schéma 4.2. Métallation directe des dérivés NCN aryles.

Celui-ci est issu d'une voie cinétique plutôt que thermodynamique. D'abord, il est possible d'obtenir dans le même réacteur le complexe pinceur tridentate attendu par la

⁵⁸ Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; Maunula, T.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Chem. Eur. J.* 1998, 4, 5.

voie thermodynamique. En fait, le second type de complexes est formé de façon compétitive. La première étape, commune à ces deux complexes, demeure la coordination des amines sur le métal. Par contre, la décoordination d'une de ces deux amines implique que le métal peut se retourner à 180 degrés, c'est-à-dire se retrouver vis-à-vis la position *mé*ta du proton ciblé. Cette rotation est favorisée cinétiquement et permet d'éviter un intermédiaire plus encombré. Lorsque la cycloméallation se produit, un complexe bidentate est obtenu. Ce dernier est alors disponible pour subir une seconde métallation, ce qui mène au complexe bimétallique. Alors, les ligands anioniques de type NCN offrent une flexibilité au niveau de leur contribution électronique. En théorie, ils peuvent fournir 2, 4 ou 6 électrons.⁵⁹ En pratique, cependant, une grande richesse électronique est décelée autour du métal en raison de la faible acidité π de l'azote en comparaison avec le phosphore. C'est grâce à cette abondance électronique que ces ligands stabilisent bien les métaux lorsqu'ils se trouvent dans un état d'oxydation élevée.

Les ligands analogues avec pyridine effectuent l'*ortho*, *ortho* bis cycloméallation plus proprement qu'avec les amines tertiaires mentionnées précédemment, Schéma 4.3. De tels exemples ont été observés avec le Ru, l'Os et le Pt.^{60 61} Le lien M-N est faiblement renforcé par une rétrodonation provenant du métal vers les orbitales π anti-liantes sur l'hétérocycle. Ces complexes ont aussi été rapportés avec le Pd, mais seulement lorsqu'une unité supplémentaire est introduite entre le cycle aryle et l'unité de pyridine pour créer un hétérométallacycle à six membres.⁶²

⁵⁹ van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* 1989, 61, 1681.

⁶⁰ Beley, M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 4539.

⁶¹ Cárdenas, D.J.; Echavarren, A.M.; Ramírez de Arellano, M. C. *Organometallics* 1999, 18, 3337.

⁶² Canty, A. J.; Minchin, N. J.; Skelton, B. W.; White J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1477.

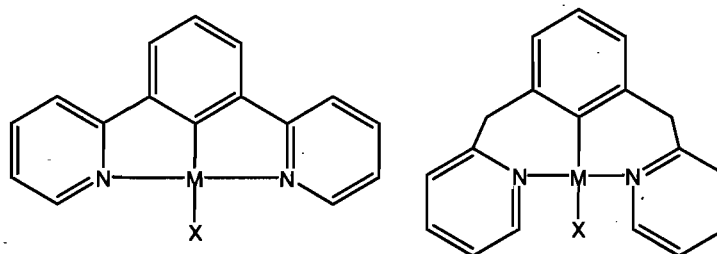


Schéma 4.3. Complexes pinceurs NMN avec pyridine.

Le bénéfice d'avoir deux nucléophiles *trans* autour d'un centre métallique est que ces derniers enrichissent considérablement la densité électronique de celui-ci. L'effet est spécialement prononcé lorsque le ligand est composé de donneurs durs provenant d'amines tertiaires, pour lesquels la rétrodonation n'est pas possible. D'un autre côté, une faible rétrodonation peut être observée entre le métal et l'arène. Ce transfert d'électrons se produit lorsque le chevauchement entre les orbitales d_{xz} du métal et π^* anti-liante de l'arène coplanaire est favorable. Les complexes pinceurs de type $DC_{sp^3}D$ (D=nucléophile), dotés d'une chaîne ou d'un cycle alkyle, réduisent la possibilité qu'il y ait de la rétrodonation le long de l'axe M-C. Ceci contribue à l'enrichissement électronique du métal. Cependant, à ce jour, les ligands de ce type contiennent seulement des phosphines comme nucléophiles, $PC_{sp^3}P$.

La formation d'isomères, observée avec les ligands NCN, est moins fréquente avec les ligands PCP ou SCS. Par conséquent, leur synthèse emploie fréquemment une méthode de cycloméallation *directe* (Schéma 4.4).

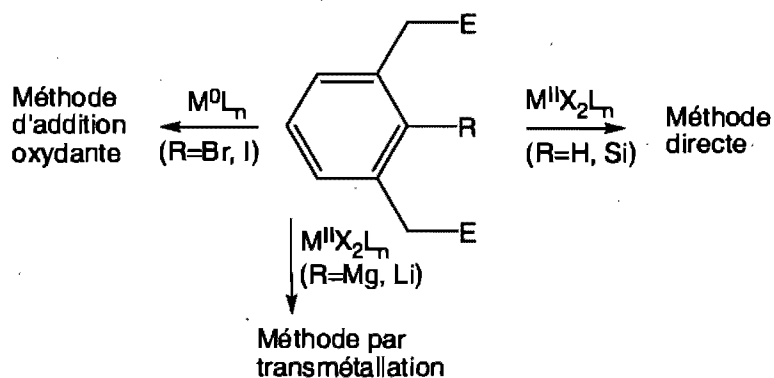


Schéma 4.4. Diverses méthodes de préparation des complexes pinceurs.

Ceci implique une interaction du ligand avec le précurseur métallique, sans modification préalable, et procède par l'activation d'un lien C-H. Cette méthode est celle qui comporte le moins d'étapes mais nécessite parfois des temps de réaction prolongés à des températures élevées. De plus, l'acide est libéré comme sous-produit. Cette méthode inclut également les synthèses impliquant l'activation d'un lien C-Si.⁶³ Dans ce cas-ci, une étape de préparation supplémentaire est nécessaire pour la silylation. Cela dit, il est peu commun de retrouver des protocoles *directs* avec les ligands de type NCN en raison de la faible interaction M-N.

Parfois, il peut être avantageux d'avoir recours à une stratégie afin de guider la réaction de cyclométallation vers le site ciblé. Au cours des années, plusieurs façons ont été explorées et on peut les rassembler en trois catégories, Schéma 4.4. Premièrement, l'introduction du ligand NCN sur le centre métallique peut se faire par l'addition d'un lien C-X (X = Br, I) à un métal de degré d'oxydation bas. Cette méthode, désignée *l'addition oxydante*, est utile lorsque les substituants sont sensibles à l'acide ou à la chaleur, car elle évite la formation de HX et requiert souvent des conditions plus douces.

⁶³ A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* 1990, 90, 403.

Autrement, la méthode par *transmétallation* implique la lithiation préalable du ligand NCN, Schéma 4.5.

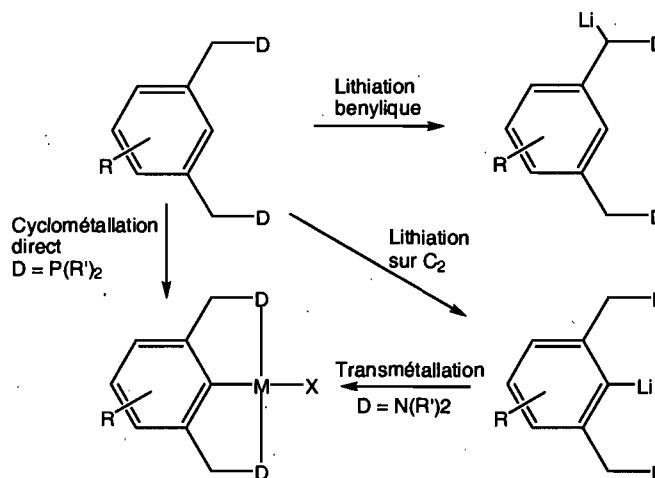


Schéma 4.5. Méthode par transmétallation.

Toutefois, ceci peut se faire sur le C₂ de l'arène, tel que désiré, ou sur le carbone α du benzyle. L'application du ligand aryllithium sur une variété de métaux a permis d'obtenir les complexes NCN de Ir, Ni, Pd, Pt et Ru. De toute évidence, certains groupes fonctionnels ne sont pas compatibles avec l'utilisation des sels lithiens, tels les amines ou les phosphines primaires et secondaires. L'application de cette méthode avec les métaux alcalinoterreux est également possible, mais moins efficace. Plus récemment, la méthode par *transcyclométallation* a permis de remplacer un ligand cyclométallé par un autre (Schéma 4.6).⁶⁴ Cette méthode juxtapose un ligand terdentate fort, *i.e.* SCS, avec un ligand cyclométallé plus faible et souvent bidentate, *i.e.* η²-NC. L'application de cette méthode à la formation d'un complexe déjà connu, le η³-SCS(Pd)Cl, a révélé un rendement de formation, autrefois de <10%, amélioré à >90%.⁶⁵

⁶⁴ Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 4468.

⁶⁵ Dupont, J.; Beydoun, N.; Pfeffer, M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1715.

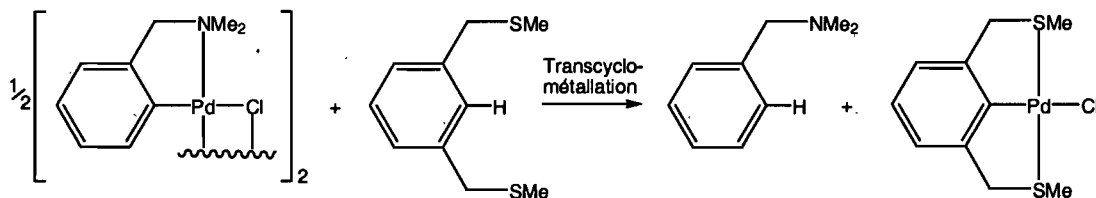


Schéma 4.6. Formation du η^3 -SCS(Pd)Cl par la méthode de transcyclomé-tallation.

Ces méthodes dirigent la synthèse et évitent la formation d'isomères indésirables, ce qui peut produire de meilleurs rendements. Parfois, elles permettent d'accéder à des complexes autrement inaccessibles. Cependant, chacune requière des étapes et des précautions supplémentaires. La méthode la plus simple et la plus économe demeure la métallation *directe* d'un lien C-H.

De plus, outre la méthode, il faut considérer judicieusement le couple métal-ligand. Même si plusieurs formes d'un certain précurseur métallique sont disponibles, il se peut qu'un seul soit efficace, permettant la formation du complexe pinceur. Ce choix se fait souvent à partir d'essais empiriques. À ce jour, des complexes pinceurs de Rh^I , Ir^I , Ni^{II} , Pd^{II} , Pt^{II} , Ru^{II} , Rh^{III} et Ir^{III} ont été synthétisés. Les travaux entrepris lors de cette étude, ainsi que la discussion portant sur les complexes pinceurs de type NCN, se limiteront dorénavant aux métaux de transition du groupe 10 du tableau périodique.

Applications

Les complexes organométalliques sont efficaces au sein de plusieurs systèmes catalytiques en raison de l'éventail des substrats organiques avec lesquels ils peuvent interagir. Cependant, plusieurs catalyseurs sont maudits par une sensibilité à l'eau, l'oxygène, la chaleur ou encore les autres fonctions présentes sur les substrats. Pour ces raisons, ils ont dus être abandonnés *ad hoc* ou limités à des études de synthèse et de caractérisation. D'un autre côté, les complexes pinceurs bénéficient d'une robustesse à

l'égard de la décomposition et ils sont réactifs avec une gamme de substrats. Ces conditions sont souhaitables pour développer un catalyseur qui sera imputable dans le domaine ou le champ des applications réelles. Le fait unique de pouvoir chauffer une réaction catalytique afin de surmonter une barrière énergétique élevée constitue un avantage considérable sur plusieurs systèmes. Aujourd'hui, la portée de leurs applications catalytiques est encore inconnue mais demeure très prometteuse. Les applications actuellement retenues, surtout pour les complexes de type PCP, incluent la condensation aldol asymétrique de méthyles isocynoacétates et d'aldéhydes, la réduction de cétone par transfert d'hydrogène, la déshydrogénation d'alcanes, le couplage bisaryle de Suzuki, la polymérisation du phenylacétylène, l'arylation d'oléfine de Heck et la double réaction de Michael entre un méthyle vinyle cétone et un éthyle α -cyanoacétate.

Entre autres, ce sont les catalyseurs pinceurs de palladium qui sont reconnus pour être le plus efficaces dans la réaction de couplage de Heck. Quelques exemples démontrent leur potentiel, tel que le complexe de $(2,6-(\text{CH}_2\text{P}(i\text{Pr})_2)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{Pd}(\text{TFA})$, capable de produire plus de 100 000 cycles de catalyse. Une version POCOP modifiée de ce type de complexe permet d'obtenir près de 9 millions de cycles.⁶⁶ Le couplage de Heck, faisant intervenir le $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, emploie un mécanisme $\text{Pd}^0/\text{Pd}^{\text{II}}$. Cependant, il est peu probable que cela soit applicable avec les complexes pinceurs, car l'obtention de Pd^0 implique la dissociation complète du ligand. Rappelons que les ligands tridentates sont fortement attachés au métal. Ce sont Jensen et Morales-Morales qui ont les premiers proposé un mécanisme pour les complexes de palladium impliquant les espèces $\text{Pd}^{\text{II}}/\text{Pd}^{\text{IV}}$ (Schéma 4.7). Cependant, ce mécanisme est contesté.^{56 67}

⁶⁶ Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 7379.

⁶⁷ Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. J.; *Am.Chem. Soc.* 1997, 119, 11687-11688.

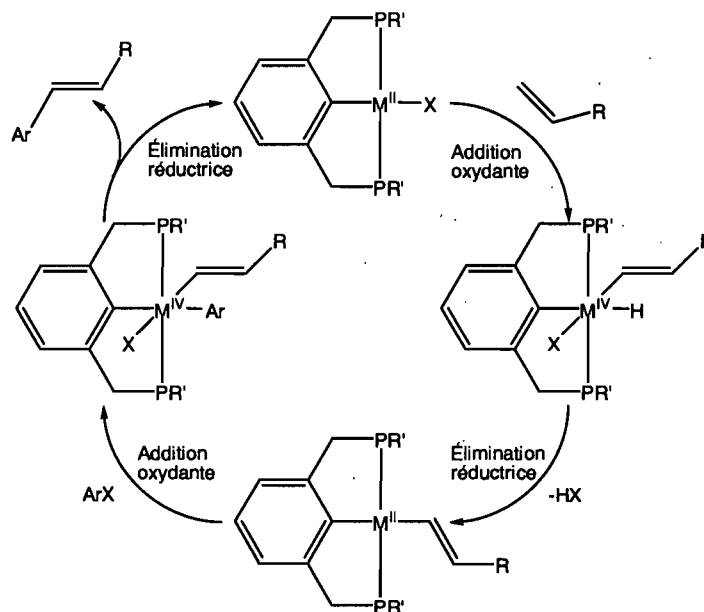


Schéma 4.7. Mécanisme de réaction du couplage de Heck.

Celui-ci implique initialement (Schéma 4.7, ci-haut) l'addition d'une liaison C-H vinylique et permet d'obtenir l'espèce dont le métal est à l'état d'oxydation IV. L'étape limitante est l'élimination de l'acide. Celle-ci permet de retrouver le complexe pinceur dans son état d'oxydation II avec un fragment vinyle au lieu d'un halogène. Les étapes suivantes, l'addition oxydante d'un halogénure d'aryle et l'élimination réductrice du produit de couplage, complètent le cycle catalytique.

Un mécanisme plus classique, adapté au complexe pinceurs, est proposé au Schéma 4.8. Celui-ci implique l'addition oxydante d'un halogénure d'aryle, suivie par l'insertion de l'oléfine. Le transfert d'un hydruire (atome d'hydrogène) à partir de la bêta-position de l'oléfine au centre métallique permet l'expulsion du produit de couplage. Pour terminer, l'élimination d'une molécule de HX' permet de régénérer le complexe initial, dont l'état d'oxydation est II.

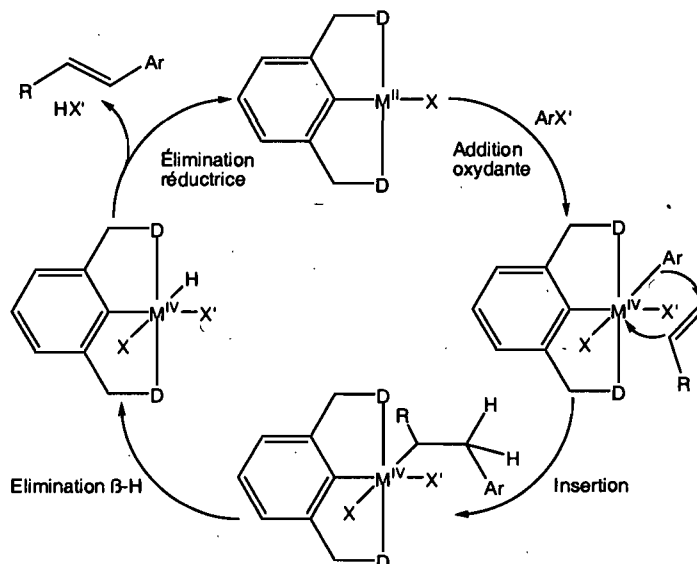


Schéma 4.8. Mécanisme proposé pour le couplage de Heck.

La fonctionnalisation du cycle aryle du ligand pinceur avec une unité chirale ou encore l'incorporation d'une phosphine chirale ont permis de produire des complexes pinceurs chiraux. Lorsqu'un seul énantiomère est employé comme catalyseur, des excès d'énantiomères sont observables par les produits de la catalyse. Cependant, les substitutions sur le cycle aryle se trouvent loin du centre métallique, donc la chiralité n'est pas toujours transmise aux produits. De plus, l'utilisation des phosphines chirales est relativement dispendieuse et pas nécessairement efficace. À ce jour, les excès d'énantiomères obtenus ont été très modérés. Récemment, plusieurs publications de revues ont eu pour sujet les applications catalytiques des complexes pinceurs.⁶⁸

Les propriétés électrochimiques des complexes de type pinceur sont d'un intérêt grandissant. Malgré ceci, très peu d'applications leur sont attribuées jusqu'à présent. Plus particulièrement, les complexes pinceurs de platine^{II} et de palladium^{II} de type NCN ou

⁶⁸ a) van Koten, G.; Albrecht, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781. b) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1873-1857. c) Milstein, D.; van der Boom, M. E. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.

SCS possèdent des orbitales d_{z^2} pleines (HOMO).⁶⁹ Les électrons de cette orbitale sont disponibles le long de l'axe Z, sur les faces supérieures et inférieures du plan carré (plan XY). C'est à cause d'une faible rétrodonation que cette orbitale demeure remplie. D'ailleurs, ce phénomène est observé uniquement avec les ligands à base de soufre et d'azote, et non avec ceux à base de phosphore. En pratique, ces complexes sont capables de se coordonner avec le HgX_2 ou le AgX .^{70 71} Autrement dit, ils agissent comme des bases de Lewis. Un autre exemple similaire est l'interaction réversible entre un SO_2 et des complexes de platine^{II} et de nickel^{II} de type NCN. Cependant, la présence de substituants de taille importante sur le nucléophile peut renverser cet équilibre et exercer une pression stérique capable d'annihiler l'interaction acide-base. Ceci est observé même lorsque les substituants contribuent à augmenter le caractère basique du nucléophile.⁷²

Le groupe de recherche de van Koten rapporta que le potentiel de redox du couple Ni^{II}/Ni^{III} est relativement bas pour le complexe $(\eta^3\text{-}2,6\text{-(CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{)Ni(X)}$ en comparaison avec les complexes de type PCP.⁷³ De toute évidence, la présence de l'azote enrichit grandement la densité électronique autour du métal, ce qui stabilise l'espèce Ni^{III} . Par ailleurs, il est anticipé que certains ligands pinceurs sont en mesure de changer de mode de coordination de manière réversible. Par conséquent, ils peuvent stabiliser une gamme d'états d'oxydations. Ceci est plus difficile si les ligands ne sont pas labiles. De plus, plusieurs systèmes pinceurs ont démontré qu'ils peuvent subir des processus de redox réversibles sans signes de décomposition. Donc, en raison de leur stabilité, de leur

⁶⁹ a) Muijers, J. C.; Niemantsverdriet, J. W.; Wehman-Ooye-Vaar, I. C. M.; Grove, D. M.; van Koten, G. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2655; b) Louwen, J. N.; Grove, D. M.; Ubbels, H. J. C.; Stufkens, D. J.; Z. *Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1983**, *38*, 1657.

⁷⁰ a) van der Ploeg, A. F. M. J.; van Koten, G.; Vrieze, K.; Spek, A. L.; Duisenberg, A. J. M. *Organometallics* **1982**, *1*, 1066. b) van der Ploeg, A.F.M.J.; van Koten, G.; Vrieze, K. J. *Organomet. Chem.* **1982**, *266*, 93; c) Kickman, J.E.; Loeb, S.J. *Organometallics* **1995**, *14*, 3584.

⁷¹ van der Ploeg, A. F. M. J.; van Koten, G.; Brevard, C. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2878.

⁷² Terheijden, J.; Mul, P. W.; van Koten, G.; Stam, H. C. *Organometallics* **1986**, *5*, 519.

⁷³ Grove, D. M.; van Koten, G.; Mul, P.; Zoet, R.; van der Linden, J. G. M.; Legters, J.; Schmitz, J. E. J.; Murall, N. W.; Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2466.

réversibilité électrochimique et du faible coût de synthèse, les complexes pinceurs sont d'excellents candidats pour des applications dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux (*e.g.* les matériaux électroactifs).

Récemment, van Koten *et al.* ont su démontrer la très grande stabilité et la possibilité de fonctionnaliser les complexes pinceurs de type NCN de platine. Ils ont procédé à la substitution sélective de l'iode en position para de l'arène du complexe η^3 -(*p*-I-NCN)PtBr.⁷⁴ Étonnamment, la lithiation sélective de l'arène a été possible avec le *t*-BuLi. L'ajout de Me₃SiCl sur le produit lithié a permis d'obtenir le complexe η^3 -(*p*-TMS-NCN)PtBr.⁷⁵ Cette substitution a aussi été possible avec leur complexe homologue de palladium, mais celui-ci démontre une plus grande sensibilité. La possibilité de fonctionnaliser le complexe pinceur, surtout après sa formation, peut permettre de leur trouver des utilités dans une multitude d'applications, telle la catalyse homogène et les bio-marqueurs. Rappelons que les complexes pinceurs à base d'indène possèdent un proton acide, pouvant être substitué facilement et avec polyvalence.

Objectifs du projet

Le ligand 2,2'-(1H-indène-1,3-diyl)bis(*N,N*-diméthyléthanamine) (11) a été initialement conçu pour la préparation du cation 17 qui comporte un mode de coordination η^3, η^1, η^1 (Chapitre 3). Cependant, en cours de travaux le potentiel pour employer ce ligand pour former un complexe indényle de type pinceur NCN a été reconnu. L'une des raisons d'employer l'indène comme squelette à nos recherches est que les positions C_{3a} et C_{7a}, qui forment ici la jonction des cycles de l'indène, ne sont pas disponibles pour l'activation. Donc, il n'en résulte qu'un seul régiomère de formation. Il

⁷⁴ Bezemer, C.; Klein Gebbink, R. J. M.; Albrecht, M.; Hovestad, N.J.; Haddleton, D.; Spek, A. L.; van Koten, G. unpublished results.

⁷⁵ Rodríguez, G.; Albrecht, M.; Ford, A.; van Koten, G. unpublished results.

est alors possible d'employer un ligand de type NCN sans se préoccuper de diriger la réaction de cycloméallation. Autrement, la position rapprochée du carbone sp^3 (C_1) avec le métal sur l'indène permet d'introduire un élément d'asymétrie particulier. Le proton de ce dernier peut facilement être retiré, permettant la fonctionnalisation, soit l'introduction d'un groupement stérique ou électronique, d'un groupe chiral ou d'un troisième donneur hemilabile.

Ce chapitre comprend la synthèse, l'optimisation et la caractérisation des complexes pinceurs $NC_{sp^2}N$ de Pd^{II} et de Pt^{II} .

4.2. Résultats et discussion

Préparation et caractérisation des complexes

4.2.1. Préparation du $(\eta^3\text{-}1,3\text{-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pt}(\text{Cl})$ (19)

L'efficacité avec laquelle le ligand pinceur peut se coordonner provient de sa structure tridentate qui s'organise avec aisance autour du centre métallique. De façon simplifiée, cette organisation peut se diviser en deux étapes. La première, la coordination des groupes nucléophiles sur le métal (Schéma 4.9, 19a), est suivie par la formation du lien C-M pour produire le complexe pinceur (Schéma 4.9, 19). Chacune de ces étapes est observable expérimentalement lors de la formation et sera détaillée ci-dessous.

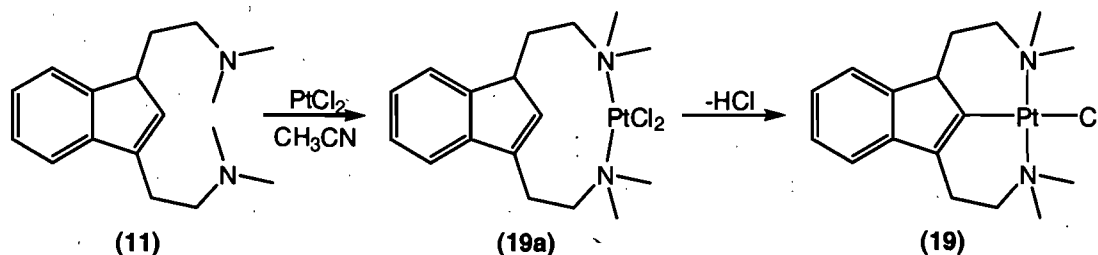


Schéma 4.9. Formations proposées des complexes 19a et 19.

Initialement, lorsque le précurseur de platine, PtCl_2 , est mis en solution dans CD_3CN , aucun changement n'est observable (Figure 4.1, bas). Visiblement, la coordination de l'acétonitrile n'est pas favorisée. Par ailleurs, chauffer ce mélange à reflux pendant plusieurs heures ne produit aucun effet. D'un autre côté, il est possible d'observer la disparition très lente de la poudre insoluble de PtCl_2 suivant l'ajout du ligand **11** en solution à la TA. Cette transformation implique la coordination des amines auprès du noyau de platine, produisant le complexe intermédiaire **19a** qui précède la cyclométabolisation. Si le mélange est chauffé doucement pendant quelques minutes, le dépôt disparaît rapidement et entièrement. De plus, la couleur de la solution, initialement jaune pâle, devient brun foncé.

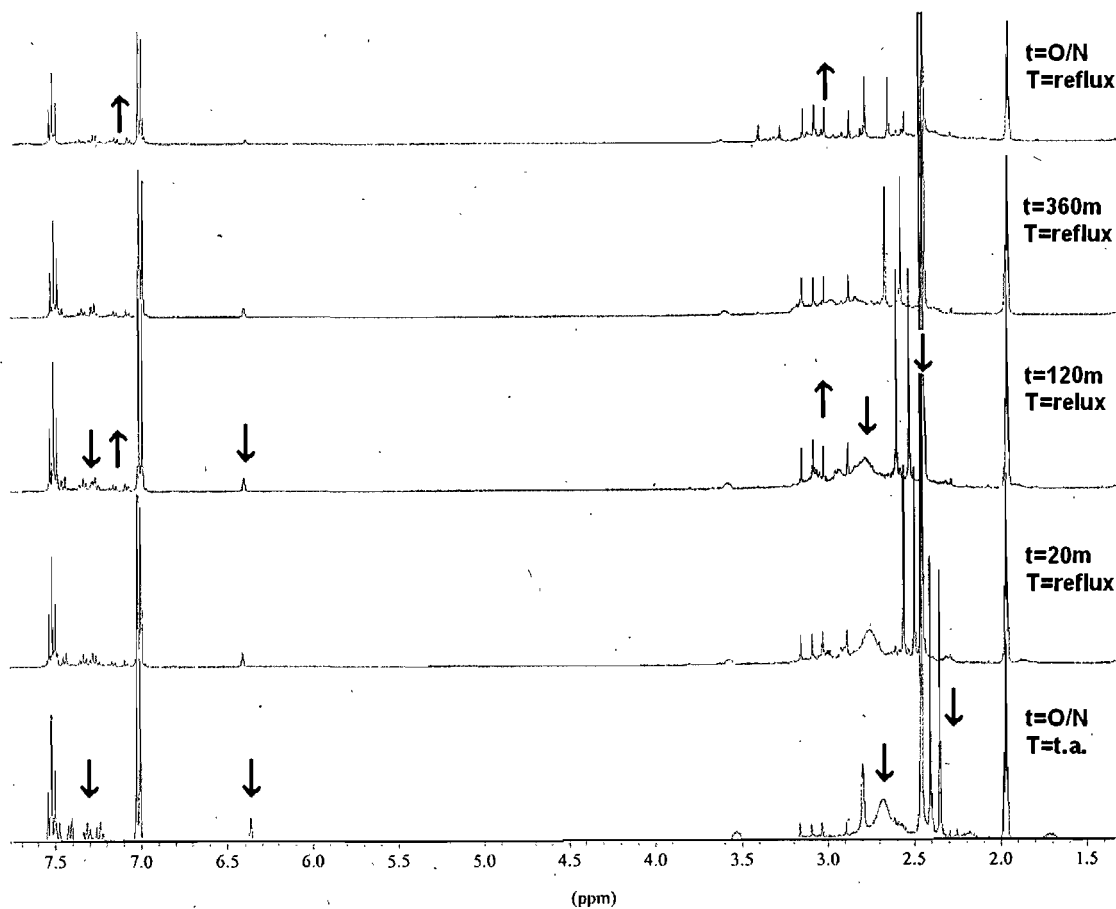


Figure 4.1. Multispectre RMN ^1H de formation du complexe **19 dans $\text{CD}_3\text{CN-d}^3$ à 400 MHz en présence de 2,6-lutidine.**

La coordination des amines est observable en solution par spectroscopie de RMN ^1H . Les bandes correspondantes aux protons du méthylamine se déplacent à plus bas champ (Figure 4.1). Lorsque non coordonnés, les méthyles de l'amine N_1 et N_2 ne sont pas équivalents en raison du manque de symétrie de l'indène. Par conséquent, leurs absorbances en spectroscopie de RMN se trouvent à 2.35 et 2.40 ppm (premier spectre du bas de la Figure 4.1). Lorsqu'ils se coordonnent au platine, leurs déplacements chimiques se retrouvent à 2.50 et 2.56 ppm (deuxième spectre du bas de la Figure 4.1). Chacune de ces bandes intègre pour l'équivalent de 6 protons en comparaison avec les protons H_1 - H_7 . Il est alors facile de suivre *in situ* la cinétique de formation de ce premier intermédiaire.

La coordination des amines enlève le proton sur le C_2 , situé entre les substituants de l'indène, dans une position plus proche du centre métallique. Ceci initie la deuxième étape observable de la formation, la cycloméallation (Schéma 4.9, droite). Cette réaction est possible à la TA; il est toutefois recommandé de chauffer le réacteur à la température de reflux pendant un minimum de 6h pour obtenir une conversion maximale. Faite à plus large échelle dans l' CH_3CN , l'emploi de cette méthode permet d'obtenir un solide jaune avec un rendement de 30%. Celui-ci a été identifié par spectroscopie de RMN ^1H et ^{13}C (Figure 4.2), MS et par la diffraction des rayons X comme étant le complexe pinceur **19**. L'une des caractéristiques permettant de suivre l'évolution de cette réaction par RMN est l'apparition des bandes doubles associées à chacun des méthylamines. Rappelons que la présence d'un carbone d'hybridation sp^3 unique (C_1) sur l'indène du complexe pinceur crée une asymétrie particulière. Par conséquent, la rigidité du complexe pinceur impose un environnement chimique différent pour chaque méthyle de l'amine, qu'il soit en

position *syn* ou *anti* coplanaire, par exemple, au lien C₁-H₁. L'apparition de ces quatre bandes, de concert avec la disparition de celles correspondant au H₂ et à l'intermédiaire précédent, permettent de suivre facilement le progrès de la réaction. D'un autre côté, l'ensemble des protons aromatiques de l'indène du complexe **19** sont déplacés à plus haut champ en comparaison avec ceux de l'intermédiaire **19a**, mais ils ne se distinguent pas suffisamment bien les uns des autres.

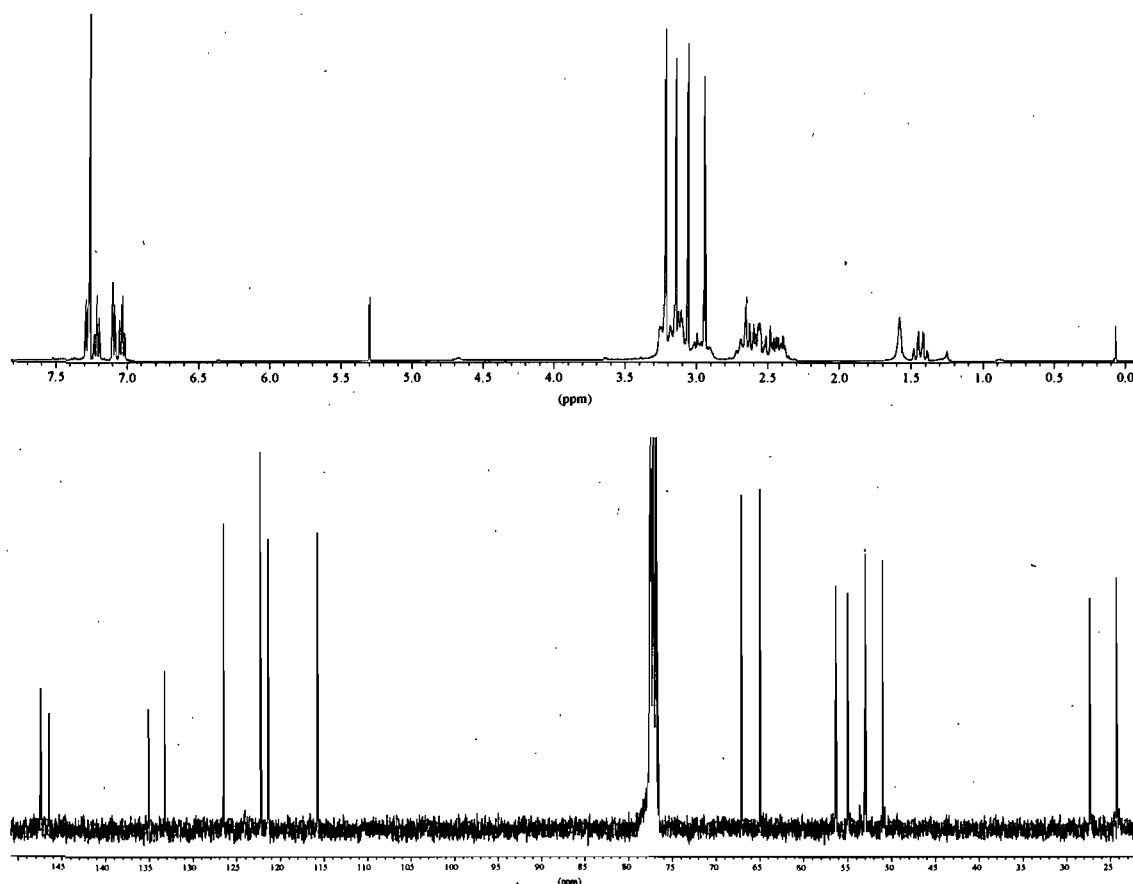


Figure 4.2. Spectroscopie RMN ¹³C (haut) et ¹H (bas) du complexe 19 dans CDCl₃-d₃ à 400 Mhz.

L'étude sur la diffraction des rayons X a permis d'établir la structure à l'état solide du complexe **19**. La projection ORTEP de celui-ci est disponible à la Figure 4.3 et les données sur le cristal, ainsi que les détails de la collecte cristallographique, sont listés

dans le Tableau 4.2. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est listée au Tableau 4.1. Une étude plus détaillée et comparative suivra l'introduction du complexe **20**, *vide infra*.

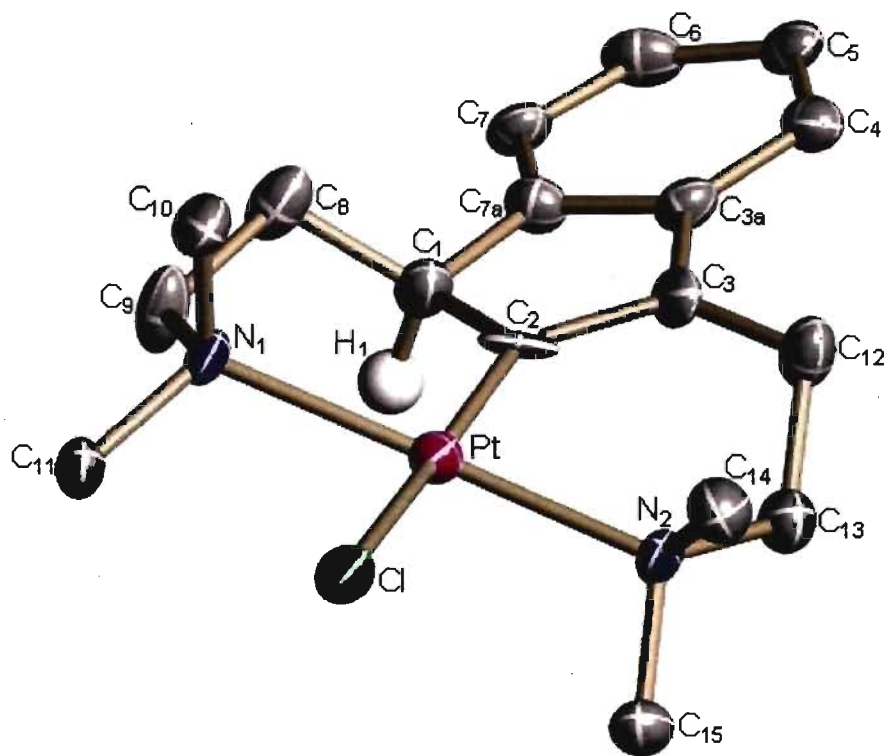


Figure 4.3. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3\text{-}1,3\text{-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pt}(\text{Cl})$ (**19**). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Sauf H_1 , les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

L'optimisation de cette réaction a permis d'augmenter considérablement le rendement, ainsi que la pureté, du complexe pinceur. Une grande partie des pertes est causée par la formation d'un sous-produit brun foncé qui précipite en présence des solvants non polaires. Il a été possible de séparer ce solide de celui du complexe **19**. Cependant, il n'a pas été possible de le caractériser par RMN, ni d'obtenir des cristaux appropriés pour effectuer l'étude de la diffraction des rayons X. Ce produit inconnu est possiblement obtenu par la protonation d'un intermédiaire de formation. Rappelons que du HCl est généré *in situ* lors de l'étape de la cycloméallation. D'ailleurs, l'utilisation

d'une base au sein du réacteur appuie cette hypothèse puisqu'elle permet d'augmenter le rendement du complexe **19** de 30% à 80%. Visiblement, ce gain se fait au profit du sous-produit brun, lequel devient presque indétectable. Plusieurs bases ont été mises à l'essai avec des résultats concluants. D'abord, l'ajout d' Et_3N n'empêche pas efficacement la formation des sous-produits. Autrement, les bases pouvant agir comme nucléophiles en se coordonnant sur le centre métallique de manière compétitive avec le ligand NCN, elles circonscrivent totalement la formation du complexe pinceur. Ces dernières incluent la pyridine et la diméthylaminopyridine (DMAP). De son côté, la 2,6-lutidine, reconnue pour être un mauvais nucléophile, ne se coordonne pas au centre métallique. Cependant, celle-ci ne contribue pas à freiner adéquatement la formation des sous-produits. Enfin, il a été observé que l'ajout de la base de Hüngis ($i\text{-Pr}_2\text{EtN}$) ou du bicarbonate de soude permettent chacun la formation du produit ciblé en quantités appréciables. Ce dernier produit de l'eau comme sous-produit, ce qui ne semble pas gêner la réaction.

Plusieurs méthodes (*i.e.* Soxhlet, précipitation, extraction) et solvants ont été employés en vue de purifier le complexe **19**. Les meilleurs résultats ont été obtenus par extraction. D'abord, le complexe impur est saturé dans une solution de DCM. Ensuite, celui-ci est extrait avec de l'hexane. Ce solvant fait précipiter la plus grande quantité d'impuretés. En contrepartie, la solubilité du complexe y est très faible, et donc plusieurs répétitions sont nécessaires afin d'obtenir un échantillon en quantité appréciable. Après la filtration de la solution, il est possible d'obtenir le complexe relativement pur. Une fois isolé, celui-ci est stable et peut être manipulé et conservé à l'air pendant plusieurs semaines sans décomposition notable.

Le choix du solvant est crucial pour réussir la synthèse des complexes pinces. Initialement, celle-ci était effectuée dans le toluène, choisi pour sa haute température à reflux. Malheureusement, il était possible d'observer la formation d'une quantité considérable d'un dépôt brun foncé. Lorsque le toluène est remplacé par le DMF ou l'acétonitrile, aucun dépôt n'est observable et le rendement est amélioré. L'utilisation des solvants éthers (Et_2O , THF, diglyme et dioxane) ou chlorés (DCM, 1,2-dichloroéthane et chloroforme) ne permet d'obtenir le complexe pinceur qu'en très faible quantité, voire pas du tout. Autrement, il a été remarqué, lorsque la synthèse du complexe pinceur est effectuée en utilisant les techniques de Schlenk et en employant seulement des solvants préalablement distillés sur sodium métallique avec benzophénone, qu'il était possible d'augmenter modestement les rendements obtenus.

Malgré le caractère labile des amines sur le ligand, le complexe pinceur de platine semble tout de même rigide en solution. Une fois coordonnées les amines ne peuvent pas être protonées facilement. De plus, la stabilité du complexe est éprouvée à l'intérieur d'une gamme de températures (-73 à 140C) et en fonction de variations subtiles du pH. Ce complexe, lorsque sec, peut être conservé à l'air libre pendant plusieurs mois sans aucun signe de décomposition.

4.2.2. Préparation du $(\eta^3\text{-1,3-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pd}(\text{Cl})$ (20)

La formation du complexe homologue de palladium, le complexe **20**, a été tentée en tube RMN dans du CD_3CN avec plusieurs précurseurs; Na_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 , Li_2PdCl_4 , PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{en})$ ($\text{en} = \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) et $\text{PdCl}_2(t\text{-Bu-CN})_2$. Le progrès de la réaction a été suivi par spectroscopie de RMN en identifiant des bandes caractéristiques, similaires à celles observées pour le complexe **19**. D'abord, mentionnons qu'un succès limité a été

observé *in situ* avec le Na_2PdCl_4 . Cependant, c'est avec le K_2PdCl_4 que la conversion est la plus forte. Cette expérience a permis de justifier l'optimisation de cette synthèse à grande échelle. Aucun des autres précurseurs de palladium essayés n'a permis d'observer la trace du complexe **20**.

Le choix du solvant et de la base employés pour la synthèse optimale du complexe **19** — l'acétonitrile et le bicarbonate de soude respectivement — a été également retenu pour la préparation du complexe **20**. Par contre, la décomposition lente de ce dernier est cependant observée pendant et après sa formation, et de façon critique lorsque le réacteur est porté à reflux pendant une période de temps prolongée. Toutefois, il est possible d'augmenter le rendement du complexe en effectuant la synthèse à la température ambiante, sous une atmosphère d'azote et avec un solvant anhydre et désoxygéné. Le rendement de celui-ci est d'environ 30%. Cependant, sa pureté est inférieure à celle obtenue pour le complexe **19**.

Le complexe **20** a été caractérisé par spectrométrie de masse à haute résolution et par l'étude de la diffraction des rayons X. Cette dernière a permis d'établir la structure à l'état solide. La projection ORTEP est disponible à la Figure 4.4. Les données sur le cristal et les détails de la collecte cristallographique sont listés dans le Tableau 4.2. Une sélection des longueurs et des angles intéressants est listée au Tableau 4.1. Une étude plus détaillée et comparative des complexes **19** et **20** est disponible ci-dessous.

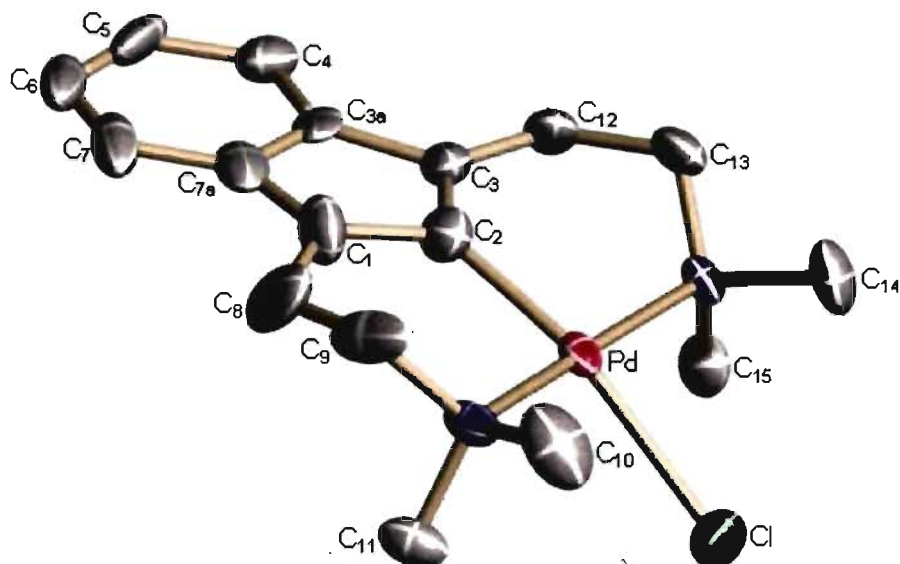


Figure 4.4. Dessin ORTEP du composé $(\eta^3\text{-}1,3\text{-}((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{-Ind})\text{Pd}(\text{Cl})$ (20). Les ellipsoïdes sont présentés à 30% de probabilité. Les hydrogènes sont omis pour des raisons de clarté.

Pour sa part, le complexe de palladium est beaucoup moins stable. Il se décompose lentement lorsque porté à reflux en présence d'air. Aucun essai n'a été fait pour vérifier son comportement en présence d'acide. Lorsque sec, ce complexe peut être conservé pendant plusieurs semaines. Toutefois, la spectroscopie de RMN a démontré que la qualité du produit diminue avec le temps.

4.2.3. L'étude de la diffraction des rayons X

Tableau 4.1. Sélection des longueurs des liaisons et des angles des liens des complexes 19 et 20.

	19	20
Longueurs de liaisons (Å)		
M-C ₂	1.975(8)	2.010(8)
M-N ₁	2.158(8)	2.130(5)
M-N ₂	2.128(8)	2.125(5)
M-Cl	2.430(2)	2.4771(18)
C ₁ -C ₂	1.561(18)	1.458(10)
C ₂ -C ₃	1.408(19)	1.393(11)
Angles des liens (°)		
C ₂ -M-Cl	173.94(3)	164.2(2)
N ₁ -M-N ₂	176.72(3)	174.0(2)
N ₁ -M-Cl	89.56(2)	88.67(16)
N ₂ -M-Cl	87.37(3)	89.68(15)
C ₂ -M-N ₁	91.01(7)	92.5(3)
C ₂ -M-N ₂	91.91(7)	90.6(3)
C ₈ -C ₁ -Plan de l'indène	50.8	5.9
C ₁₀ -C ₃ -Plan de l'indène	13.6	4.2
M-C ₂ -Plan de l'indène	9.1	19.3
Angle de torsions (°)		
C ₁ -C ₂ -M-N ₁	26.9(14)	-6.6(7)
C ₃ -C ₂ -M-N ₂	26.6(15)	14.2(7)

D'après la littérature, les valeurs moyennes des liens C_{sp3}-C_{sp3}, C_{sp3}-C_{sp2} et C_{sp2}=C_{sp2} sont de 1.54 Å, de 1.50 Å et de 1.35 Å respectivement.⁷⁶ Lorsqu'ils font partie d'un système conjugué tel que le benzène, la longueur de tous les liens est d'environ 1.40 Å. L'ordre des liens du complexe pinceur peut être estimé en comparant ces valeurs avec celles mesurées grâce à l'étude de la diffraction des rayons X. La longueur des liens C₁-C₂ et C₂-C₃ du complexe 19 sont de 1.56 Å (lien simple) et de 1.41 Å (lien conjugué). En ce qui concerne le complexe 20, la longueur des liens C₁-C₂ et C₂-C₃ sont de 1.46 Å et

⁷⁶ a) Burdett, J. K. *Chemical Bonding in Solids*. New York: Oxford University Press, 1995, 152. b) Fox, M. A.; Whitesell, J.K. *Organische Chemie*. 1994. Spektrum.

de 1.39 Å respectivement. Ces longueurs sont comparables avec celles observées avec un système conjugué ou double.

La valeur de l'angle formé, à la jonction C₁ ou C₃, par le début de la chaîne alkyle et par le plan de l'indène, indique une hybridation soit sp² ou sp³. Il s'agit des angles C₈-C₁-indène et C₁₀-C₃-indène, Tableau 4.1. En absence de tension, celle-ci serait idéalement de 0° (planaire) dans le premier cas ou de 54.8° (tétraédrique) dans le deuxième. Cette valeur pour le complexe **19**, centrée sur le C₁, est de 50.8°. Il s'agit donc d'une hybridation sp³. La valeur au C₃ est de 13.6° et correspond à une hybridation sp², mais tendue et déformée de sa position idéale. Cette tension peut provenir de l'asymétrie du complexe et par la tension créée par les hétérométallacycles tordus. D'un autre côté, la valeur des angles du complexe **20**, aux jonctions C₁ et C₃, sont 5.9° et 4.2° respectivement. L'hybridation est sp² aux deux points.

Les éléments asymétriques observés sur le complexe **19**, composés de l'insaturation C₂-C₃ et de la présence du C₁ d'hybridation sp³, se retrouvent aussi sur le ligand **11**. Donc, la transformation de **11** à **19** implique la coordination des amines et une réaction de cyclométallation. Cette dernière permet de rompre un lien C-H et Pt-Cl et former un lien C-Pt et H-Cl. Aucune autre réaction ou réarrangement est nécessaire pour justifier la fin de cette structure. D'un autre côté, la transformation de **11** à **20** est plus compliquée. L'hybridation sp² observée au C₁ implique la rupture d'un lien C-H. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer par cristallographie la position de cet atome d'hydrogène sur le complexe. Malheureusement, aucun spectre de RMN de bonne résolution n'a pu être obtenu pour permettre d'identifier le proton. L'hypothèse que le proton soit partagé entre le C₂ et le métal, formant ainsi une liaison C₂-H--Pd, a été soulevé.

L'analyse précédente, permettant d'estimer l'hybridation au C_1 et C_3 , peut aussi être appliquée pour le C_2 . Pour les complexes **19** et **20**, l'angle formé par le lien M- C_2 et par le plan de l'indène est respectivement de 9.1° et de 19.3° , Tableau 4.1. Ceci implique que le C_2 du complexe **20** possède une hybridation beaucoup plus divisée entre sp^2 et sp^3 que le complexe **19**, avec toutefois une prépondérance pour le premier.

L'angle de torsion, rapporté dans le Tableau 4.1, est formé le long de l'axe C_2 -M et correspond à la différence entre les plans $C_{1/3}$ - C_2 -M et C_2 -M- $N_{1/2}$, Figure 4.5. Cette valeur permet de quantifier la configuration adoptée par les complexes et d'apprécier le degré de liberté qu'ils ont. Pour commencer, le complexe **19** possède une structure en torsade. L'hybridation sp^3 du C_1 oblige que le bras de la chaîne alkyle aille vers le haut. L'angle qu'il forme avec le plan de l'indène est de 50.8° , *vide supra*. Pour minimiser les répulsions stériques, l'autre chaîne alkyle, en position C_3 (sp^2), se contorsionne, autant que possible, vers le bas avec un angle de -13.6° par rapport au plan formé par l'indène, *vide supra*. Malgré cette différence en début de chaîne, les deux amines terminales rejoignent le métal de façons diamétralement opposées. L'angle de torsion entre les plans C_1 - C_2 -M et C_2 -M- N_1 est de 26.9° , tandis que celle entre les plans C_3 - C_2 -M et C_2 -M- N_2 est de 26.6° .

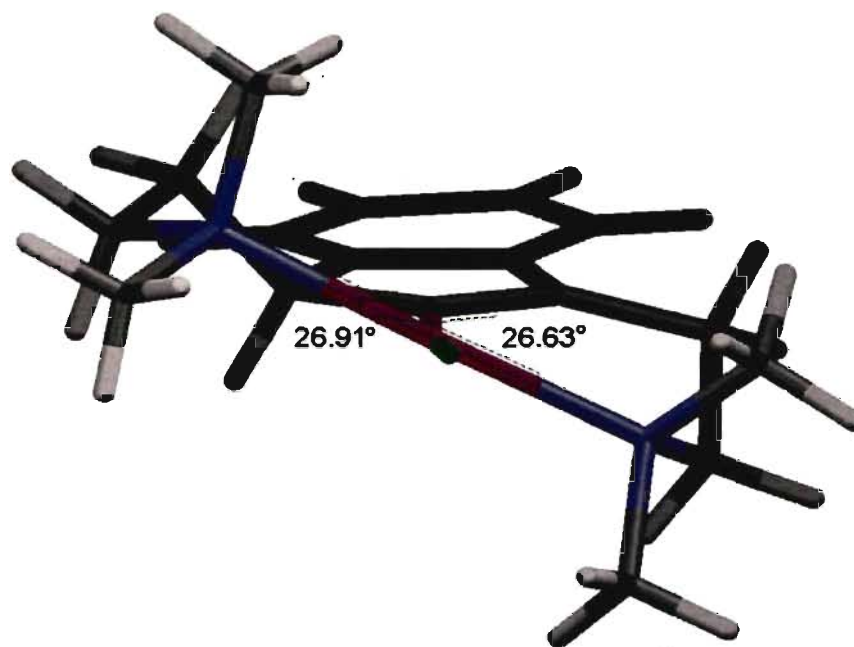


Figure 4.5. Représentation des angles de torsion du complexe 19.

D'un autre coté, le complexe **20** possède une structure plus symétrique, Figure 4.6. Puisque les C_1 et C_3 sont tous les deux d'hybridation sp^2 , les chaînes alkyles adoptent une conformation presque identique jusqu'au métal. En fait, seule une petite flexion vers le bas est observée pour les liens M-N de part et d'autre du métal. Les angles de torsion des chaînes C_1 et C_3 sont respectivement de -6.6° et de 14.2° . Une valeur négative signifie que la mesure de l'angle s'est faite dans le sens antihoraire par rapport au premier plan (C_1-C_2-M). Il est intéressant de noter que la forme en torsade, résultat d'un système qui cherche à minimiser ses interactions stériques, n'est pas la forme la plus stable dans le cas du complexe **20**.

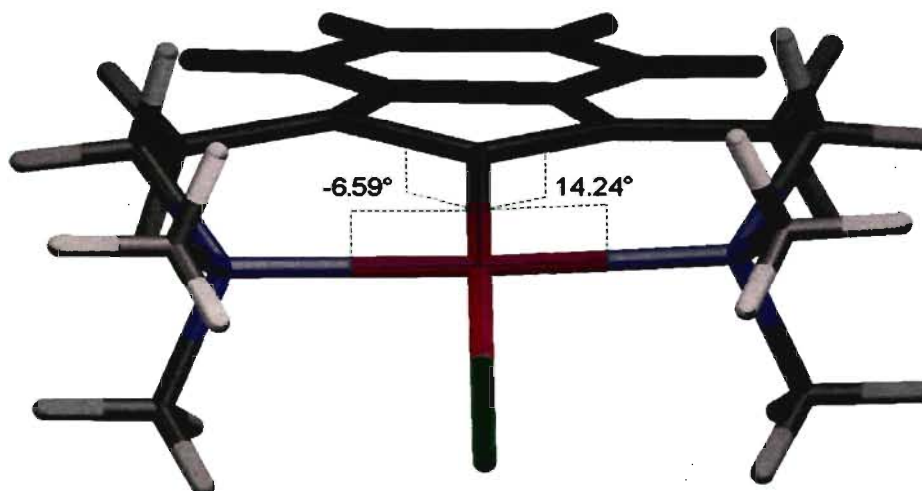


Figure 4.6. Représentation des angles de torsion du complexe 20.

Les données cristallographiques complètes de la structure **19** ont été déposées au Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC); le numéro de dépôt CCDC est 658805. Ces données peuvent être obtenues gratuitement par l'intermédiaire de www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Les détails de la collecte et les paramètres d'affinement pour l'ensemble des complexes sont disponibles au Tableau 4.2. Les données cristallographiques de la structure **20** sont disponibles en annexe (Section 6).

Tableau 4.2. Paramètres d'acquisition et d'affinement des données cristallographiques des complexes 19 et 20.

	19	20
FC	C ₁₇ H ₂₅ Pt ₁ Cl ₁ N ₂	C ₁₇ H ₂₄ Pd ₁ Cl ₁ N ₂
PM	487.93	399.27
Couleur	jaune	jaune
Habitus	plaqué	plaqué
Volume (mm ³)	1.2*10 ⁻³	3.2*10 ⁻⁴
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique
Group d'espace	P 2 ₁	Pbca
a(Å)	5.6367(3)	13.5375(12)
b(Å)	11.9198(6)	11.3359(10)
c(Å)	12.5149(6)	21.5257(19)
α(°)	90.00	90.00
β(°)	102.936(2)	90.00
γ(°)	90.00	90.00
Volume (Å ³)	819.51(7)	3303.3(5)
Z	2	8
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.977	1.698
Diffractomètre	Bruker/AXS Smart 6000	Microstar Nonius FR591
Temp (K)	100	273
λ (Å)	1.54178	1.54178
μ (mm ⁻¹)	17.457	10.77
Type de balayage	ω	ω
Θ _{range} (°)	3.62-68.41	4.11-65.52
gamme h	-6 ≤ h ≤ 6	-15 ≤ h ≤ 15
gamme k	-14 ≤ k ≤ 14	-13 ≤ k ≤ 13
gamme l	-15 ≤ l ≤ 14	-25 ≤ l ≤ 23
R1 (all data)	0.0379	0.0687
wR2 (all data)	0.1011	0.1441
R1 [I > 2σ(I)]	0.0369	0.0530
wR2 [I > 2σ(I)]	0.1003	0.1325
GoF	1.155	1.089

4.2.4. Mécanisme de formation

La méthode par *métallation directe* est utilisée pour effectuer la synthèse des complexes **19** et **20**. Celle-ci inclut l'activation du proton sur le C₂ par le métal, la création du lien C₂-M et, ultimement, l'élimination de la molécule de HCl pour produire le complexe pinceur. D'ailleurs, la présence d'une base permet d'augmenter considérablement le rendement. Toutefois, le mécanisme de formation en jeu demeure inconnu. À ce jour, peu de résultats expérimentaux ont été recueillis qui nous permettraient de déterminer le modèle mécanistique impliqué. Néanmoins, deux types de mécanismes sont récurrents pour la formation des complexes de type pinceur. Il s'agit du *mécanisme électrophile* et de l'*addition oxydante*. Compte tenu qu'aucune documentation n'est encore disponible sur la formation des complexes pinceurs avec les ligands à base d'indène, il serait approprié d'élaborer quelques possibilités à des fins de discussion. D'ailleurs, un troisième mécanisme s'apprête bien à ce type de pinceur, soit le *mécanisme nucléophile*.

Le *mécanisme électrophile* implique que le métal (*i.e.* le complexe **19a**) effectue une attaque électrophile sur le C₂ pour créer une liaison M-C_{sp³}, Schéma 4.10.

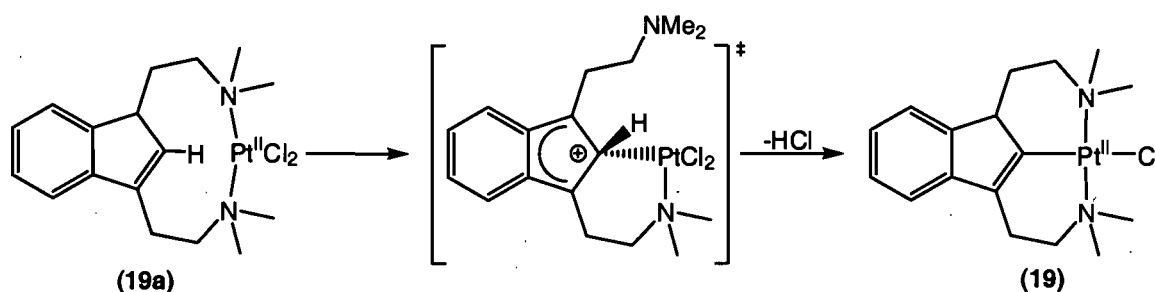


Schéma 4.10. Mécanisme de formation électrophile.

L'élimination d'une molécule d'HCl permet d'obtenir le complexe **19**. Un mécanisme similaire a été proposé pour la formation des complexes NCN aryles.⁷⁷ Dans ce cas-ci, l'attaque sur un C_{aryl} mène à la formation d'un intermédiaire de type Wheland. Il est d'ailleurs connu que les complexes NCN de platine^{II} forment des complexes arénonium stable et que l'étape limitant est la perte d'aromaticité de l'aryle. Toutefois, aucun bris d'aromaticité n'est impliqué avec l'indène.

Le mécanisme par addition oxydante met à profit les réactions de coordination, d'addition et d'élimination, communes pour les métaux de transition, Schéma 4.11. D'abord, les conditions nécessaires pour la coordination et l'addition d'un substrat sur un centre métallique sont : la libération d'un site, l'accès à celui-ci et l'obtention d'un arrangement *syn* coplanaire avec les protons disponibles. Dans ce cas-ci, le métal est déjà riche en électrons et la décooordination d'une amine sera nécessaire. Après la coordination du lien C₂=C₃ sur le métal, le lien C₂-H₂, maintenant situé proche du métal, s'additionne à celui-ci. Le métal se retrouve alors dans un état d'oxydation IV.

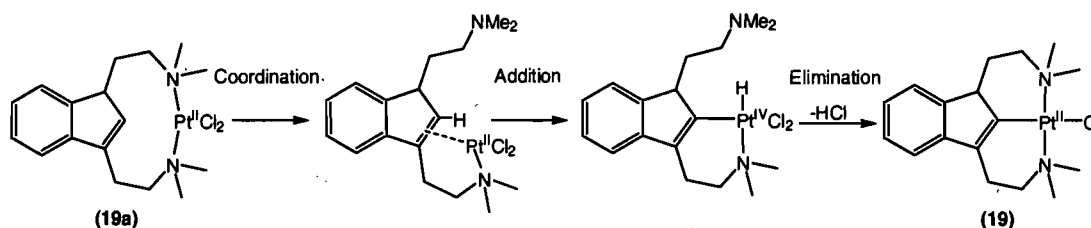


Schéma 4.11. Mécanisme de formation par métathèse.

Après la formation du lien C-M, le complexe pinceur est obtenu par l'élimination d'une molécule de HCl.

⁷⁷ a) Grove, D.M.; van Koten, G.; Louwen, J. N.; Noltes, J. G.; Spek, A. L.; Ubbels, H. J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609. b) van Koten, G.; Timmer, K.; Noltes, J. G.; Spek, A. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 250.

L'ajout d'une base permet d'augmenter non seulement la vitesse, mais également le rendement de cette réaction. Pour cette raison, nous proposons un *mécanisme nucléophile*. Celui-ci implique d'abord la déprotonation du C₁ et la formation d'un indène anionique, dont la charge serait délocalisée sur le cycle, Schéma 4.12.

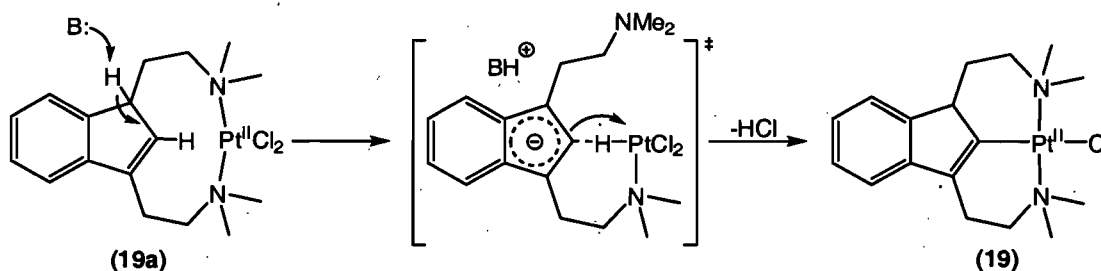


Schéma 4.12. Mécanisme de formation nucléophile.

Le métal électrophile subit l'attaque de l'indène nucléophile pour former le lien C-M. Cette étape, en concert avec l'activation du lien C₂-H par le Pt, résulte avec l'élimination d'une molécule de HCl. Enfin, la protonation du C₁ complète la formation du complexe pinceur **19**. Ce mécanisme peut également s'appliquer à la formation du complexe **20**. Rappelons qu'aucun proton n'est observable sur les C₁ et C₃ de celui-ci. Autrement, ce mécanisme est difficilement envisageable avec les ligands aryles, car il est difficile de retirer un proton et de briser l'aromaticité du système. Par conséquent, il n'a jamais été proposé. Il serait pertinent, pour mieux comprendre les étapes de la formation de ces complexes, d'employer des marqueurs deutérés sur le C₁ et sur le C₂.

4.3. Conclusion

La synthèse des premiers complexes pinceurs de type η^3 -NCN indène de Pt^{II} (**19**) et de Pd^{II} (**20**) a été réalisée par une réaction de cycloméallation directe entre un ligand neutre et un précurseur métallique. La formation de ceux-ci implique : la coordination des

amines du ligand sur le métal, l'activation du proton sur l'indène, la formation d'un lien C-M et l'élimination d'une molécule de HCl.

Le complexe pinceur **19** a été préparé en chauffant à reflux une suspension de PtCl_2 dans l'acétonitrile en présence du ligand (η^3 -1,3-((CH_2)₂NMe₂)₂-Ind) (**11**) et de bicarbonate de sodium. Une poudre jaune est obtenue avec un rendement correspondant à 80% de la masse théorique attendue. De son côté, la formation du complexe **20**, a été tentée avec plusieurs précurseurs; Na_2PdCl_4 , K_2PdCl_4 , Li_2PdCl_4 , PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{en})$ (en = $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$) et $\text{PdCl}_2(t\text{-Bu-CN})_2$. Un succès limité a été observé avec le Na_2PdCl_4 . Cependant, c'est avec le K_2PdCl_4 que la conversion est la plus forte. Enfin, le complexe pinceur **20** est préparé en chauffant à 40°C une suspension de K_2PdCl_4 dans l'acétonitrile en présence du ligand **11** et de bicarbonate de sodium. Une poudre jaune pâle est obtenue avec un rendement correspondant à 30% de la masse théorique attendue. Il est observé que la synthèse du complexe **19** procède moins rapidement que le celle du complexe **20**, mais que les rendements et la stabilité du premier sont largement supérieurs.

La purification des complexes se fait par extraction. Le complexe impur est saturé dans une solution de DCM et extrait avec de l'hexane. Ce solvant fait précipiter les produits indésirables et la filtration de la solution permet d'obtenir le complexe relativement pur.

Ces composés ont été caractérisés par la diffractions des rayons X, par la spectroscopie de RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ainsi que par la spectrométrie de masse à haute résolution. L'étude des complexes à l'état solide a permis d'observer une différence de conformation et, possiblement, le réarrangement d'un proton avec le complexe **20**.

La synthèse du complexe **19** a été effectuée dans le CD_3CN et il a été possible de suivre la réaction *in situ* par la spectroscopie de RMN. Suivant l'ajout du ligand **11** en solution à la TA, il est possible d'observer la coordination très lente des amines ainsi que la solubilisation graduelle du PtCl_2 , jusqu'à la production du complexe intermédiaire **19a**. La coordination des amines enlève le proton sur le C_2 , situé entre les substituants de l'indène, dans une position plus proche du centre métallique. Lorsque le réacteur est chauffé, la réaction de cycloméallation est initiée. Il est alors facile de suivre la cinétique de chaque étape de la formation des complexes pinceurs.

L'optimisation de cette réaction a permis d'augmenter le rendement, ainsi que la pureté, du complexe pinceur. Une grande partie des pertes est causée par la formation d'un sous-produit brun foncé qui précipite en présence des solvants non polaires. L'utilisation d'une base non-nucléophile, tel de Hüngis (*i*- Pr_2EtN) ou de bicarbonate de sodium, permet d'augmenter le rendement (*e.g.* de 30% à 80% pour le complexe **19**). L'utilisation de la base Et_3N n'empêche pas la formation des sous-produits et les bases pouvant agir comme nucléophiles (pyridine et DMAP) circonscrivent totalement la formation du complexe pinceur. De son côté, la 2,6-lutidine ne se coordonne pas au centre métallique, mais ne freine pas adéquatement la formation des sous-produits.

Le choix du solvant est crucial pour réussir la synthèse des complexes pinceurs. Le toluène est inefficace pour éviter la formation des sous-produits. D'un autre côté, le DMF ou l'acétonitrile, permettent d'obtenir les meilleurs rendements. Autrement, les solvants éthers ou chlorés ne permettent pas d'obtenir le complexe pinceur en très grande quantité. L'utilisation des techniques de Schlenk et l'emploi des solvants désoxygénés permettent d'augmenter modestement les rendements obtenus.

L'étude de la diffraction des rayons X permet de déterminer que les C_1 et C_3 de l'indène du complexe **19** sont d'hybridation sp^3 et sp^2 respectivement. D'un autre côté, les C_1 et C_3 du complexe **20** sont tous les deux d'hybridation sp^2 . D'ailleurs, la longueur des liens C_1-C_2 et C_2-C_3 du complexe **19** sont de 1.56 Å (lien simple) et de 1.41 Å (lien conjugué). Tandis que ceux du complexe **20** sont de 1.46 Å et de 1.39 Å respectivement. Ceux-ci ressemblent plus à un système conjugué ou à lien double.

Les éléments asymétriques observés sur le complexe **19** se retrouvent aussi sur le ligand **11**. Donc, la transformation de **11** à **19** implique la coordination des amines et une réaction de cyclométallation. Aucune autre réaction ou réarrangement est nécessaire pour justifier la fin de cette structure. D'un autre côté, la transformation de **11** à **20** implique la rupture d'un lien C-H. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer par cristallographie la position de cet atome d'hydrogène sur le complexe.

L'angle formé par le lien M- C_2 et par le plan de l'indène est de 9.1° et de 19.3° pour les complexes **19** et **20**, respectivement. Ceci implique que le C_2 du complexe **20** possède une hybridation beaucoup plus divisée entre sp^2 et sp^3 que le complexe **19**.

L'angle de torsion est formé le long de l'axe C_2-M et correspond à la différence entre les plans $C_{1/3}-C_2-M$ et $C_2-M-N_{1/2}$. Le complexe **19** possède une structure en torsade, les deux amines terminales rejoignent le métal de façons diamétralement opposées avec des angles de 26.9° et de 26.6°. D'un autre côté, le complexe **20** possède une structure plus symétrique avec des angles de -6.6° et de 14.2°.

Trois types de mécanismes de formation sont possibles pour les complexes de type pinceur : il s'agit des mécanismes électrophile, nucléophile et par métathèse. Le mécanisme électrophile implique que le métal attaque le C_2 pour créer une liaison

M-C_{sp3}, entraînant la décoordination d'une amine. La charge négative laissée sur le métal produit un carbocation tertiaire sur le C₃. Finalement, l'élimination d'une molécule d'HCl permet d'obtenir le complexe pinceur. La base ajoutée sert de tampon pour contrôler le pH. Le mécanisme nucléophile proposé implique d'abord la déprotonation du C₁ et la formation d'un indène anionique, dont la charge serait délocalisée sur le cycle. À ce moment, le métal électrophile encourt l'attaque du nucléophile C₂ pour former le lien C-M. Enfin, l'élimination d'une molécule de HCl et la protonation du C₁ complètent la formation du complexe pinceur **19**. Ce mécanisme peut également justifier la formation du complexe **20**. Le mécanisme de métathèse implique la coordination du lien double C₂=C₃ sur le métal. Le lien C₂-H₂, situé proche du métal, s'additionne à celui-ci, pour produire un intermédiaire avec un état d'oxydation IV. Après la formation du lien C-M, le complexe pinceur est obtenu par l'élimination d'une molécule de HCl.

L'un des avantages à employer l'indène comme squelette à nos recherches est que les positions C_{3a} et C_{7a}, qui forment ici la jonction des cycles de l'indène, ne sont pas disponibles pour l'activation. Donc, il n'en résulte qu'un seul régiomère de formation. Il est alors possible d'employer un ligand de type NCN sans se préoccuper de diriger la réaction de cycloméallation. Autrement, la position rapprochée du carbone sp³ (C₁), avec le métal sur l'indène du complexe **19** permet d'introduire un élément d'asymétrie particulier. Le proton de ce dernier peut facilement être retiré, permettant la fonctionnalisation, soit l'introduction d'un groupement stérique ou électronique, soit un groupe chiral.

4.4. Section expérimentale

Généralités. Sauf lors d'indications contraires, toutes les synthèses furent effectuées sous une atmosphère d'azote en utilisant les techniques standard de Schlenk et une boîte à gants. Les solvants utilisés ont été préalablement séchés et désoxygénés par distillation sur sodium et benzophénone sous atmosphère d'azote. Le ligand indényle monosubstitués **1** a été synthétisé selon la même méthode que celle utilisée par les anciens membres du groupe.²² Les spectres de RMN ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker AV400 (400 MHz pour ^1H et 100.6 MHz pour ^{13}C). Le signal résiduel des solvants deutérés a servi de référence interne : CDCl_3 à 7.26 ppm (^1H) et 77 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$), C_6D_6 à 7.16 ppm (^1H) et 128 ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hz.

Les données cristallographiques ont été collectées au Laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal. Les deux appareils utilisés incluent : le système Bruker/AXS Smart 6000, équipé d'une anode tournante Nonius FR591, d'un miroir Montel 200 et d'un goniomètre D8; le diffractomètre Microstar, équipé d'une anode tournante Nonius FR591, d'un miroir Helios et d'un goniomètre KAPPA. L'appareil utilisé pour chacun des complexes est spécifié dans le Tableau 4.2.

Les appareils de Bruker/AXS utilisent le logiciel SMART⁴⁵ pour déterminer la maille élémentaire. L'appareil Microstar utilise le logiciel APEX. L'affinement de la cellule et la réduction des données ont été effectuées avec le logiciel SAINT.⁴⁶ Toutes les structures ont été résolues par méthode directe et affinées par la méthode des moindres carrés et par des techniques de différences de Fourier avec le logiciel SHELXL-97.⁴⁷ Tous les atomes, exceptions faites des hydrogènes, ont été affinés en mode anisotrope.

Les analyses MS à haute résolution ont été faites au Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal sur un instrument Agilent MSD-TOF.

Préparation des complexes pinceurs

[{Me₂N(CH₂)₂Ind(CH₂)NMe₂}PtCl] (19). Une suspension de **11** (165.0 mg, 0.639 mmol), de PtCl₂ (189.0 mg, 0.580 mmol) et de NaHCO₃ (98 mg, 1.161 mmol) dans CH₃CN (50 mL) est portée à reflux pendant 6 h avec agitation. Le solvant est évaporé complètement et le complexe est solubilisé dans un minimum de DCM puis extrait avec de l'hexane. L'hexane recueilli est séché avec MgSO₄, filtré et évaporé à sec sous pression réduite pour rendre le complexe **19** sous forme d'une poudre jaune (80%). RMN ¹H (CDCl₃) : 7.27 (d, J=7.4 Hz, C₄), 7.21 (t, J=7.4 Hz, C₆), 7.09 (d, J = 7.4 Hz, C₇), 7.03 (t, J=7.4 Hz, C₅), 3.22 et 3.14 et 3.06 et 2.94 (H₁₀ et H₁₁ et H₁₄ et H₁₅). ¹³C{¹H} (CDCl₃) : 148.2 et 147.3 et 135.9 et 134.0 (C₂ et C₃ et C_{7a} et C_{3a}), 127.3 et 123.0 et 122.2 et 116.5 (C₄ et C₅ et C₆ et C₇), 78.2 (C₃), 67.9 et 65.8 (C₉ et C₁₃), 57.2 et 55.8 et 53.9 et 51.8 (C₁₀ et C₁₁ et C₁₄ et C₁₅), 28.1 et 25.1 (C₈ et C₁₂). SMHR (C₁₇H₂₆ClN₂Pt) calculée 488.14324 [19H]⁺, trouvée 448.1426.

[{Me₂N(CH₂)₂Ind(CH₂)NMe₂}PdCl] (20). Une suspension de **11** (130.5 mg, 0.505 mmol), de K₂PdCl₄ (150.0 mg, 0.460 mmol) et de NaHCO₃ (77.0 mg, 0.919 mmol) dans CH₃CN (30 mL) est agitée à 40C pendant 12 h. Le solvant est évaporé complètement et le complexe est solubilisé dans un minimum de DCM puis extrait avec de l'hexane. L'hexane recueilli est séché avec MgSO₄, filtré et évaporé à sec sous pression réduite pour rendre le complexe **20** sous forme d'une poudre jaune (30%). SMHR (C₁₇H₂₆ClN₂Pd) calculée 399.08193[20H]⁺, trouvée 399.0813.

5. Conclusion générale et perspectives

Une série de nouveaux complexes, $(\eta^3:\eta^1\text{-3-R-Ind-NMe}_2)\text{Ni(X)}$ (R= H, Me, *i*-Pr, TMS; X= Cl, Br), a été préparée par une réaction de métathèse entre des ligands organiques de lithium et des précurseurs métalliques de type $\text{Ni(L)}_2\text{X}_2$ (L= THF, PPh_3 ; X= Br, Cl). La particularité de ces nouveaux complexes est l'absence de la phosphine, autrefois considérée essentielle pour stabiliser les complexes indényle de Ni^{II} .

Deux approches synthétiques différentes ont permis d'obtenir ces complexes. La première nécessite la mise en œuvre de deux stratégies distinctes. D'abord l'incorporation d'un groupe R sur l'indène qui permet d'exercer une pression stérique et/ou électronique sur la phosphine et, ensuite, l'ajout d'un bras amine hémilabile qui permet de stabiliser rapidement le vide électronique créé par la phosphine une fois que celle-ci se détache du métal. Ces ligands organiques de lithium ont ensuite été mis en présence de $\text{Ni(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ pour produire les complexes sans phosphines. De son côté, la deuxième approche utilise les mêmes ligands sauf que le groupe R n'est pas nécessaire. Toutefois, celle-ci nécessite l'utilisation du précurseur $\text{Ni(THF)}_2\text{Br}_2$. Typiquement, la couleur de ces complexes plan carré de Ni^{II} sans phosphine est grise lorsqu'en poudre et verte en solution.

La préparation du complexe **8a** (R= Me, X= Cl) a été tentée, selon la première approche, en faisant réagir le ligand organique de lithium correspondant avec le précurseur de $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}_2$. Toutefois, le substituant sur l'indène n'est pas suffisamment encombrant pour déplacer la phosphine. Le produit rouge obtenu comporte une phosphine liée au métal et l'amine n'est pas coordonnée. D'un autre côté, la préparation

des complexes **7b** (R= H, X= Br) et **8b** (R= Me, X= Br) a été possible en employant la deuxième approche avec le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$.

Un équilibre particulier a été observé entre le complexe gris **9a** (R= *i*-Pr, X= Cl, L= PPh_3) et le complexe rouge **9b** (R= *i*-Pr, X= Cl). Il a été possible d'observer par spectroscopie de RMN que le complexe **9a** possède une phosphine liée et que le bras amine n'est pas coordonné sur le métal. Lorsque la poudre rouge de ce complexe est rincée avec de l'hexane, celle-ci devient gris pâle, la phosphine se détache du métal et l'amine se coordonne. L'équilibre initial entre les espèces **9a** et **9b** dépend de la présence de PPh_3 libre en solution. Toutefois, le complexe **9b** ne peut pas être reconvertis en **9a**, même avec l'ajout de plusieurs équivalents de PPh_3 . La préparation du complexe **9c** a été possible par la deuxième approche.

La préparation du complexe $(\eta^3:\eta^1\text{-3-TMS-Ind-NMe}_2)\text{Ni}(\text{Cl})$ avec le $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ aboutie toujours au complexe **7a**. Le bris du lien C-Si en présence de PPh_3 a été observé auparavant lors d'autres réactions. Toutefois, la préparation du complexe **10** a été réalisable en utilisant le précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$.

Il est possible d'observer la formation d'un produit rouge au point de contact des ligands organiques de lithium et de la suspension de $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ lors de la préparation du complexe **7b**. Celui-ci disparaît progressivement dans la solution, sauf lorsque la température du réacteur est portée et maintenue à -73°C . Dans ce cas, il est possible d'isoler un solide rouge correspondant à un complexe sandwich ou de type nickelocène, soit le $(\eta^5\text{-Ind-NMe}_2)_2\text{Ni}$. Lorsque ce dernier est remis en contact avec le $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ à la température ambiante, la réaction procède de nouveau vers la formation du complexe **7b**. Ce phénomène est observé lors de la formation des autres complexes, mais l'étude

n'a pas été aussi exhaustive dans chaque cas. L'ajout de HSiCl_3 , $\text{HSi}(\text{Me})_2\text{Cl}$ ou MeSiCl_3 au complexe $(\eta^5\text{-Ind-NMe}_2)_2\text{Ni}$ mène à la formation du complexe **7c**. Les chlorosilanes agissent comme des agents de chlorination. D'ailleurs, aucune réaction ne survient à l'ajout de HSiEt_3 ou HSiPh_3 .

Les valeurs du paramètre structural $\Delta\text{M-C}$, pour les complexes sans phosphine varient entre 0.33 Å et 0.35 Å. Ce dernier, ainsi que les angles HA et FA, mesurables par cristallographie, démontrent que le centre métallique est riche en électron. Cette richesse des complexes sans phosphine est attribuable à la faible acidité π du ligand amine en comparaison avec celle de la phosphine. D'un autre côté, il n'a pas été possible d'observer un très grand effet *trans* provenant de l'amine en comparaison avec la phosphine. Les contraintes et les déformations produites par la formation de l'hétérométallacycle semblent minimales sur l'ensemble des complexes.

Il n'est pas possible de complexer les ligands 2-Me-Ind·Li, 1-*i*-Pr-Ind·Li, 1-TMS-Ind·Li ou 1-*i*-Pr-3-Si(Me)₂allyl-Ind·Li avec le précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$, ce qui met en évidence l'importance d'avoir un donneur amine présent pour stabiliser le complexe. Lorsque la pyridine et le précurseur $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ sont ajoutés en présence de 2-Me-Ind·Li ou de 1-Si(Me)₂allyl-Ind·Li, un complexe rouge vin foncé de type nickelocène est obtenu. Par ailleurs, lorsque la pyridine est ajoutée au complexe $\text{Ni}(\text{THF})_2\text{Br}_2$ en absence des complexes de lithium celle-ci tourne rapidement à un vert lime très pâle, correspondant au $(\text{pyr})_4\text{Ni}(\text{Br})_2$. L'ajout d'un ligand sur ce dernier mène à la formation d'un complexe rouge vin de type sandwich. L'ajout d'un chlorosilane sur l'intermédiaire $(\eta^3:\eta^0\text{-1-Si}(\text{Me})_2\text{allyl-Ind})_2\text{Ni}$ n'a pas permis d'obtenir le complexe de type $(\eta^3:\eta^2\text{-1-Si}(\text{Me})_2\text{allyl-Ind})\text{Ni}(\text{Cl})$.

Enfin, le complexe 1-Si(Me)₂allyl-3-*i*-Pr-Ind·Li a été préparé et mis en présence de Ni(PPh₃)₂Cl₂ ou de Ni(THF)₂Br₂. Toutefois, aucune réaction n'est observable. L'ajout de pyridine ou l'utilisation du précurseur (pyr)₄Ni(Br)₂ mène à la formation d'un produit rouge vin. Cependant, il n'a pas été possible de fragmenter cet intermédiaire pour produire un complexe de type « piano stool ».

L'ionisation des complexes aminoindényle de nickel^{II} est obtenu par l'abstraction de l'halogène, pour former des espèces électroniquement et coordinativement insaturées, lesquelles peuvent être isolées puis conservées lorsque stabilisées par un anion non-coordonnant, e.g. BPh₄⁻. De façon générale, la préparation de ces cations avec ou sans phosphine a été entreprise par le transfert du complexe neutre sur une suspension de borate de sodium (ou d'argent) dans le DCM.

Lors de la préparation du cation **12** (L= PPh₃; R= *i*-Pr), à partir du complexe **9a** (L= PPh₃; R= *i*-Pr; X= Cl) et de NaBPh₄, il a été remarqué que l'approche de l'amine, formant l'hétérométallacycle, et la présence du groupe *i*-Pr préviennent la formation du complexe de bis phosphine, autrefois observée. Toutefois, le groupe *i*-Pr n'est pas suffisamment encombrant pour décoordonner la phosphine déjà présente. Le cation **12**, de couleur rouge, a pu être caractérisé par spectroscopie RMN ¹H, ¹³C{¹H} et ³¹P{¹H} et par la diffraction des rayons X.

La série de complexes neutres (η³:η¹-3-R-Ind~NMe₂)Ni(Br) (R= H (**7b**), Me (**8b**), *i*-Pr (**9c**), TMS (**10**)) en présence du sel d'AgBPh₄ et d'acétonitrile produisent les cations [(η³:η¹-3-R-Ind~NMe₂)Ni(NCCH₃)]⁺BPh₄⁻ (R= H (**13**), Me (**14**), *i*-Pr (**15**) et TMS (**16**)) de couleur rouge pâle. L'utilisation du sel d'argent, et non de sodium, est nécessaire pour retirer l'halogène des complexes sans phosphine. En l'absence d'acétonitrile, aucune

réaction n'est observée. Le complexe **13** a pu être caractérisé par la diffraction des rayons X et la masse des cations **13**, **14** et **16** a pu être déterminée par spectrométrie de masse à haute résolution.

La préparation du complexe $[(\eta^3:\eta^1:\eta^1-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{IndNi}]^+\text{BPh}_4^-$ (**17**) a été brièvement abordée. La préparation *in situ* du complexe neutre $(\eta^3:\eta^1-1,3-((\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)_2\text{Ind})\text{Ni}(\text{Br})$ (**17a**) et le transfert de ce dernier sur une suspension d'AgBPh₄ (sans l'ajout d'acétonitrile) produit une solution rosée, à partir de laquelle il est possible d'obtenir un solide rouge. Ce complexe possède des propriétés identiques aux autres complexes cationiques **13-16**. Toutefois il n'a pas été possible d'obtenir une bonne caractérisation par RMN ou des monocristaux de qualité cristallographique. D'un autre côté, il a été possible de confirmer la masse exacte du complexe **17** par spectrométrie de masse à haute résolution.

Aucun changement ne se produit dans le réacteur lorsque les complexes **7b**, **8b**, **9b**, **9c**, **10** sont ionisés avec l'AgBPh₄ en présence de PhSiH₃ (en remplacement de l'acétonitrile). Lorsque cette série d'expérience est répétée, sauf avec le styrène en place du PhSiH₃, il est possible d'observer l'éclaircissement lent de la couleur de la solution. Ces solides jaunes n'ont toujours pas été caractérisés. Toutefois, il est espéré que ceux-ci soient les cations avec le styrène coordonné.

La valeur du paramètre $\Delta M-C$ mesuré pour le complexe **12** est de 0.23 Å et celui du complexe **13** est de 0.31 Å. Le complexe **13** est plus riche en électrons. La nature du ligand neutre (soit NCCH₃ ou PPh₃) est responsable de la grande différence entre ces deux valeurs.

La synthèse des premiers complexes pinceurs de type η^3 -NCN indène de Pt^{II} (**19**) et de Pd^{II} (**20**) a été réalisée par une réaction de cycloméallation directe entre un ligand neutre et un précurseur métallique. La formation de ceux-ci implique : la coordination des amines du ligand sur le métal, l'activation du proton sur l'indène, la formation d'un lien C-M et l'élimination d'une molécule de HCl.

Le complexe pinceur **19** a été préparé en chauffant à reflux une suspension de PtCl₂ dans l'acétonitrile en présence du ligand (η^3 -1,3-((CH₂)₂NMe₂)₂-Ind) (**11**) et de bicarbonate de sodium. Une poudre jaune est obtenue avec un rendement correspondant à 80% de la masse théorique attendue. De son côté, la formation du complexe **20**, a été tentée avec plusieurs précurseurs; Na₂PdCl₄, K₂PdCl₄, Li₂PdCl₄, PdCl₂, PdCl₂(en) (en = H₂N(CH₂)₂NH₂) et PdCl₂(*t*-Bu-CN)₂. Un succès limité a été observé avec le Na₂PdCl₄. Cependant, c'est avec le K₂PdCl₄ que la conversion est la plus forte. Enfin, le complexe pinceur **20** est préparé en chauffant à 40°C une suspension de K₂PdCl₄ dans l'acétonitrile en présence du ligand **11** et de bicarbonate de sodium. Une poudre jaune pâle est obtenue avec un rendement correspondant à 30% de la masse théorique attendue. Il est observé que la synthèse du complexe **19** procède moins rapidement que le celle du complexe **20**, mais que les rendements et la stabilité du premier sont largement supérieurs.

La purification des complexes se fait par extraction. Le complexe impur est saturé dans une solution de DCM et extrait avec de l'hexane. Ce solvant fait précipiter les produits indésirables et la filtration de la solution permet d'obtenir le complexe relativement pur.

Ces composés ont été caractérisés par la diffractions des rayons X, par la spectroscopie de RMN ¹H et ¹³C{¹H} ainsi que par la spectrométrie de masse à haute

résolution. L'étude des complexes à l'état solide a permis d'observer une différence de conformation et, possiblement, le réarrangement d'un proton avec le complexe **20**.

La synthèse du complexe **19** a été effectuée dans le CD_3CN et il a été possible de suivre la réaction *in situ* par la spectroscopie de RMN. Suivant l'ajout du ligand **11** en solution à la TA, il est possible d'observer la coordination très lente des amines ainsi que la solubilisation graduelle du PtCl_2 , jusqu'à la production du complexe intermédiaire **19a**. La coordination des amines enlève le proton sur le C_2 , situé entre les substituants de l'indène, dans une position plus proche du centre métallique. Lorsque le réacteur est chauffé, la réaction de cycloméallation est initiée. Il est alors facile de suivre la cinétique de chaque étape de la formation des complexes pinceurs.

L'optimisation de cette réaction a permis d'augmenter le rendement, ainsi que la pureté, du complexe pinceur. Une grande partie des pertes est causée par la formation d'un sous-produit brun foncé qui précipite en présence des solvants non polaires. L'utilisation d'une base non-nucléophile, tel de Hünig (*i*- Pr_2EtN) ou de bicarbonate de sodium, permet d'augmenter le rendement (*e.g.* de 30% à 80% pour le complexe **19**). L'utilisation de la base Et_3N n'empêche pas la formation des sous-produits et les bases pouvant agir comme nucléophiles (pyridine et DMAP) circonscrivent totalement la formation du complexe pinceur. De son côté, la 2,6-lutidine ne se coordonne pas au centre métallique, mais ne freine pas adéquatement la formation des sous-produits.

Le choix du solvant est crucial pour réussir la synthèse des complexes pinceurs. Le toluène est inefficace pour éviter la formation des sous-produits. D'un autre côté, le DMF ou l'acétonitrile, permettent d'obtenir les meilleurs rendements. Autrement, les solvants éthers ou chlorés ne permettent pas d'obtenir le complexe pinceur qu'en très grande

quantité. L'utilisation des techniques de Schlenk et l'emploi des solvants désoxygénés permettent d'augmenter modestement les rendements obtenus.

L'étude de la diffraction des rayons X permet de déterminer que les C₁ et C₃ de l'indène du complexe **19** sont d'hybridation sp³ et sp², respectivement. D'un autre côté, les C₁ et C₃ du complexe **20** sont tous les deux d'hybridation sp². D'ailleurs, la longueur des liens C₁-C₂ et C₂-C₃ du complexe **19** sont de 1.56 Å (lien simple) et de 1.41 Å (lien conjugué). Tandis que ceux du complexe **20** sont de 1.46 Å et de 1.39 Å, respectivement. Ceux-ci ressemblent plus à un système conjugué ou d'un lien double.

Les éléments asymétriques observés sur le complexe **19** se retrouvent aussi sur le ligand **11**. Donc, la transformation de **11** à **19** implique la coordination des amines et une réaction de cycloméallation. Aucune autre réaction ou réarrangement est nécessaire pour justifier la fin de cette structure. D'un autre côté, la transformation de **11** à **20** implique la rupture d'un lien C-H. Toutefois, il n'est pas possible de déterminer par cristallographie la position de cet atome d'hydrogène sur le complexe.

L'angle formé par le lien M-C₂ et par le plan de l'indène est de 9.1° et de 19.3° pour les complexes **19** et **20**, respectivement. Ceci implique que le C₂ du complexe **20** possède une hybridation beaucoup plus divisée entre sp² et sp³ que le complexe **19**.

L'angle de torsion est formé le long de l'axe C₂-M et correspond à la différence entre les plans C_{1/3}-C₂-M et C₂-M-N_{1/2}. Le complexe **19** possède une structure en torsade, les deux amines terminales rejoignent le métal de façons diamétralement opposées avec des angles de 26.9° et de 26.6°. D'un autre côté, le complexe **20** possède une structure plus symétrique avec des angles de -6.6° et de 14.2°.

Trois types de mécanismes de formation sont possibles pour les complexes de type pinceur : il s'agit des mécanismes électrophile, nucléophile et par métathèse. Le mécanisme électrophile implique que le métal attaque le C_2 pour créer une liaison $M-C_{sp^3}$, entraînant la décoordination d'une amine. La charge négative laissée sur le métal produit un carbocation tertiaire sur le C_3 . Finalement, l'élimination d'une molécule d'HCl permet d'obtenir le complexe pinceur. La base ajoutée sert de tampon pour contrôler le pH. Le mécanisme nucléophile proposé implique d'abord la déprotonation du C_1 et la formation d'un indène anionique, dont la charge serait délocalisée sur le cycle. À ce moment, le métal électrophile encourt l'attaque du nucléophile C_2 pour former le lien C-M. Enfin, l'élimination d'une molécule de HCl et la protonation du C_1 complètent la formation du complexe pinceur **19**. Ce mécanisme peut également justifier la formation du complexe **20**. Le mécanisme de métathèse implique la coordination du lien double $C_2=C_3$ sur le métal. Le lien C_2-H_2 , situé proche du métal, s'additionne à celui-ci, pour produire un intermédiaire avec un état d'oxydation IV. Après la formation du lien C-M, le complexe pinceur est obtenu par l'élimination d'une molécule de HCl.

L'un des avantages à employer l'indène comme squelette à nos recherches est que les positions C_{3a} et C_{7a} , qui forment ici la jonction des cycles de l'indène, ne sont pas disponibles pour l'activation. Donc, il n'en résulte qu'un seul régiomère de formation. Il est alors possible d'employer un ligand de type NCN sans se préoccuper de diriger la réaction de cycloméallation. Autrement, la position rapprochée du carbone sp^3 (C_1) avec le métal sur l'indène du complexe **19** permet d'introduire un élément d'asymétrie particulier. Le proton de ce dernier peut facilement être retiré, permettant la

fonctionnalisation, soit l'introduction d'un groupement stérique ou électronique, soit un groupe chiral.

6. Annexe

Tableau 6.1. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni.

	x	y	z	Ueq
Ni	0.0000	0.0000	0.5000	0.0186(3)
C1	-0.0254(3)	0.2680(3)	0.51374(19)	0.0195(5)
C2	-0.1502(3)	0.1727(3)	0.55136(19)	0.0209(5)
C3	-0.0838(3)	0.0706(3)	0.64899(19)	0.0203(5)
C3A	0.0752(3)	0.1319(3)	0.68672(18)	0.0182(5)
C4	0.1870(3)	0.0847(3)	0.77993(19)	0.0229(5)
C5	0.3321(3)	0.1647(3)	0.7916(2)	0.0258(6)
C6	0.3685(3)	0.2869(3)	0.7099(2)	0.0258(6)
C7	0.2597(3)	0.3316(3)	0.6143(2)	0.0217(5)
C7A	0.1112(3)	0.2556(3)	0.60273(19)	0.0178(5)
C8	-0.3160(3)	0.1706(4)	0.4948(2)	0.0315(6)

Tableau 6.2. Coordonnées atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe (2-Me-Ind)₂Ni.

	x	y	z	Ueq
H1	-0.0306	0.3296	0.4422	0.023
H3	-0.1346	-0.0220	0.6838	0.024
H4	0.1643	-0.0008	0.8347	0.028
H5	0.4084	0.1360	0.8564	0.031
H6	0.4689	0.3400	0.7199	0.031
H7	0.2857	0.4123	0.5578	0.026
H8A	-0.3611	0.0537	0.5047	0.047
H8B	-0.3215	0.1962	0.4119	0.047
H8C	-0.3746	0.2606	0.5306	0.047

Tableau 6.3. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe (2-Me-Ind) $_2$ Ni.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.0265(4)	0.0143(4)	0.0152(4)	-0.00029(18)	0.0035(2)	0.00024(19)
C1	0.0264(13)	0.0162(12)	0.0146(11)	-0.0009(8)	-0.0014(9)	0.0013(9)
C2	0.0239(13)	0.0191(12)	0.0187(12)	-0.0046(9)	0.0006(9)	0.0012(9)
C3	0.0249(13)	0.0177(12)	0.0183(11)	-0.0014(9)	0.0038(9)	-0.0031(9)
C3A	0.0243(13)	0.0166(11)	0.0133(11)	-0.0042(8)	0.0009(9)	-0.0006(8)
C4	0.0316(14)	0.0229(13)	0.0135(11)	0.0002(9)	0.0011(9)	-0.0006(9)
C5	0.0269(14)	0.0301(14)	0.0175(11)	-0.0035(9)	-0.0055(9)	0.0029(10)
C6	0.0205(13)	0.0315(14)	0.0240(13)	-0.0069(10)	-0.0007(9)	-0.0054(10)
C8	0.0248(14)	0.0318(14)	0.0361(15)	-0.0038(11)	-0.0015(11)	0.0031(11)
C7	0.0262(13)	0.0202(12)	0.0188(11)	-0.0017(9)	0.0037(9)	-0.0032(9)
C7A	0.0236(13)	0.0136(11)	0.0157(11)	-0.0033(8)	0.0011(9)	-0.0004(8)

Tableau 6.4. Longueurs des liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe (2-Me-Ind) $_2$ Ni.

Ni - C2	1.999(3)	C1-Ni-C3	67.70(9)	C3A-C3-Ni	84.06(15)
Ni - C2	1.999(3)	C1-Ni-C3A	62.24(8)	C4-C3A-C7A	120.5(2)
Ni - C1	2.046(3)	C1-Ni-C7A	37.16(9)	C4-C3A-C3	132.1(2)
Ni - C1	2.046(3)	C2-Ni-C1	41.21(10)	C7A-C3A-C3	107.3(2)
Ni - C3	2.054(3)	C2-Ni-C3	41.05(9)	C4-C3A-Ni	131.79(17)
Ni - C3	2.054(3)	C2-Ni-C3A	63.58(10)	C7A-C3A-Ni	72.83(14)
Ni - C3A	2.393(3)	C2-Ni-C7A	63.58(11)	C3-C3A-Ni	58.64(12)
Ni - C3A	2.393(3)	C3-Ni-C3A	37.30(10)	C3A-C4-C5	118.7(2)
Ni - C7A	2.396(3)	C3-Ni-C7A	62.32(9)	C4-C5-C6	121.2(2)
Ni - C7A	2.396(3)	C3A-Ni-C7A	34.57(8)	C7-C6-C5	120.8(2)
C1 - C2	1.424(4)	C2-C1-C7A	108.8(2)	C6-C7-C7A	118.8(2)
C1 - C7A	1.454(3)	C2-C1-Ni	67.65(14)	C7-C7A-C3A	120.0(2)
C2 - C3	1.422(3)	C7A-C1-Ni	84.61(14)	C7-C7A-C1	132.9(2)
C2 - C8	1.488(4)	C3-C2-C1	106.7(2)	C3A-C7A-C1	107.1(2)
C3 - C3A	1.458(4)	C3-C2-C8	126.5(2)	C7-C7A-Ni	132.37(16)
C3A - C4	1.388(3)	C1-C2-C8	126.7(2)	C3A-C7A-Ni	72.60(14)
C3A - C7A	1.423(3)	C3-C2-Ni	71.54(14)	C1-C7A-Ni	58.22(13)
C4 - C5	1.385(4)	C1-C2-Ni	71.14(16)		
C5 - C6	1.398(4)	C8-C2-Ni	119.36(17)		
C6 - C7	1.387(4)	C2-C3-C3A	108.5(2)		
C7 - C7A	1.398(4)	C2-C3-Ni	67.41(14)		

Tableau 6.5. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 7b.

	x	y	z	Ueq
Ni	0.19549(8)	0.22143(6)	0.32727(5)	0.01890(19)
Br	-0.05945(5)	0.19264(4)	0.30366(3)	0.02422(13)
N	0.2656(4)	0.0652(3)	0.3743(3)	0.0212(8)
C1	0.4093(5)	0.2712(4)	0.3346(3)	0.0207(9)
C2	0.3154(5)	0.3544(4)	0.3869(3)	0.0230(9)
C3	0.2200(5)	0.4006(3)	0.3050(4)	0.0209(9)
C3A	0.2781(4)	0.3670(3)	0.1969(3)	0.0186(8)
C4	0.2377(5)	0.3974(4)	0.0896(3)	0.0212(9)
C5	0.3166(5)	0.3495(4)	0.0023(3)	0.0246(10)
C6	0.4324(6)	0.2710(4)	0.0199(3)	0.0266(10)
C7	0.4713(5)	0.2376(4)	0.1262(3)	0.0245(10)
C7A	0.3961(4)	0.2864(4)	0.2147(3)	0.0208(9)
C8	0.5008(5)	0.1781(4)	0.3887(3)	0.0258(10)
C9	0.4315(5)	0.0613(4)	0.3596(3)	0.0248(10)
C10	0.2006(5)	-0.0353(4)	0.3154(3)	0.0291(10)
C11	0.2301(6)	0.0543(4)	0.4936(3)	0.0301(11)

Tableau 6.6. Coordonnées atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 7b.

	x	y	z	Ueq
H2	0.3166	0.3751	0.4627	0.028
H3	0.1331	0.4458	0.3180	0.025
H4	0.1577	0.4498	0.0765	0.025
H5	0.2911	0.3706	-0.0711	0.029
H6	0.4852	0.2400	-0.0414	0.032
H7	0.5482	0.1821	0.1381	0.029
H8A	0.5010	0.1891	0.4697	0.031
H8B	0.6050	0.1816	0.3620	0.031
H9A	0.4554	0.0416	0.2821	0.030
H9B	0.4742	0.0001	0.4075	0.030
H10A	0.2451	-0.1074	0.3434	0.044
H10B	0.2211	-0.0282	0.2363	0.044
H10C	0.0926	-0.0371	0.3275	0.044
H11A	0.1217	0.0548	0.5037	0.045
H11B	0.2741	0.1198	0.5338	0.045
H11C	0.2712	-0.0187	0.5220	0.045

Tableau 6.7. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 7b.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.0182(4)	0.0216(4)	0.0170(3)	0.0006(3)	-0.0003(3)	0.0003(3)
Br	0.0200(2)	0.0312(2)	0.02145(19)	0.00157(18)	-0.0013(2)	-0.0020(2)
N	0.0210(19)	0.026(2)	0.0167(15)	-0.0005(15)	-0.0009(14)	-0.0022(16)
C1	0.021(2)	0.022(2)	0.0190(19)	-0.0004(16)	-0.0014(17)	-0.0021(18)
C2	0.026(2)	0.024(2)	0.0191(18)	-0.0033(16)	-0.003(2)	-0.005(2)
C3	0.021(2)	0.0161(19)	0.0250(18)	-0.0017(18)	0.004(2)	0.0004(17)
C3A	0.019(2)	0.0172(19)	0.0194(17)	0.0024(16)	0.0035(19)	-0.0056(16)
C4	0.021(2)	0.019(2)	0.024(2)	0.0045(17)	-0.0017(18)	-0.0020(18)
C5	0.025(3)	0.033(2)	0.0158(18)	0.0025(17)	-0.002(2)	-0.005(2)
C6	0.032(2)	0.029(2)	0.0182(19)	-0.0039(17)	0.004(2)	-0.004(3)
C7	0.024(2)	0.023(2)	0.026(2)	-0.0011(17)	0.002(2)	-0.0013(19)
C7A	0.018(2)	0.025(2)	0.0191(18)	0.0003(17)	0.0000(16)	-0.0032(17)
C8	0.018(2)	0.036(3)	0.0228(19)	0.003(2)	-0.0017(18)	-0.004(2)
C9	0.022(2)	0.032(3)	0.0206(19)	0.0012(17)	0.000(2)	0.008(2)
C10	0.035(3)	0.025(2)	0.027(2)	-0.0036(19)	-0.002(2)	-0.002(2)
C11	0.034(3)	0.037(3)	0.0188(19)	0.004(2)	0.003(2)	0.001(2)

Tableau 6.8. Longueurs des liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe 7b.

Ni - N	1.987(4)	C2 Ni C3	40.33(17)	C1 C2 Ni	69.1(2)
Ni - Br	2.3273(8)	N Ni Br	102.56(11)	C2 C1 C7A	108.2(4)
Ni - C1	2.003(4)	C1 Ni Br	170.49(13)	C2 C1 C8	127.4(4)
Ni - C2	2.005(4)	C2 Ni Br	132.83(13)	C7A C1 C8	124.2(4)
Ni - C3	2.090(4)	C3 Ni Br	103.17(12)	C2 C1 Ni	69.3(3)
Ni - C3A	2.418(4)	N Ni C7A	102.10(14)	C7A C1 Ni	85.0(2)
Ni - C7A	2.378(4)	C1 Ni C7A	37.97(14)	C8 C1 Ni	109.8(3)
N - C9	1.499(6)	C2 Ni C7A	63.98(15)	C7 C7A C3A	120.6(4)
N - C10	1.479(5)	C3 Ni C7A	62.36(15)	C7 C7A C1	132.7(4)
N - C11	1.487(5)	Br Ni C7A	135.79(10)	C3A C7A C1	106.7(3)
C2 - C1	1.424(6)	N Ni C3A	135.77(14)	C7 C7A Ni	133.2(3)
C3 - C2	1.414(6)	C1 Ni C3A	62.47(15)	C3A C7A Ni	74.3(2)
C1 - C7A	1.469(5)	C2 Ni C3A	62.80(14)	C1 C7A Ni	57.0(2)
C3 - C3A	1.461(6)	C3 Ni C3A	36.92(15)	C7A C7 C6	118.9(4)
C1 - C8	1.500(6)	Br Ni C3A	108.60(10)	C7 C6 C5	120.6(4)
C7A - C7	1.386(6)	C7A Ni C3A	34.50(13)	C4 C5 C6	121.4(4)
C7A - C3A	1.423(6)	C10 N C11	108.6(3)	C5 C4 C3A	118.7(4)
C7 - C6	1.390(6)	C10 N C9	108.1(3)	C4 C3A C7A	119.8(4)
C6 - C5	1.392(6)	C11 N C9	109.0(3)	C4 C3A C3	132.6(4)
C5 - C4	1.387(6)	C10 N Ni	116.4(3)	C7A C3A C3	107.6(3)
C4 - C3A	1.395(6)	C11 N Ni	106.7(3)	C4 C3A Ni	134.7(3)
C8 - C9	1.521(6)	C9 N Ni	107.9(3)	C7A C3A Ni	71.2(2)
N Ni C1	86.72(16)	C2 C3 C3A	108.3(4)	C3 C3A Ni	59.3(2)
N Ni C2	114.63(17)	C2 C3 Ni	66.6(2)	C1 C8 C9	107.8(3)
C1 Ni C2	41.62(17)	C3A C3 Ni	83.8(2)	N C9 C8	110.5(3)
N Ni C3	153.54(16)	C3 C2 C1	107.3(4)		
C1 Ni C3	67.85(17)	C3 C2 Ni	73.1(2)		

Tableau 6.9. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 8b.

	x	y	z	Ueq
Ni	0.82060(16)	0.3877(4)	0.51890(18)	0.0199(6)
Br	0.77763(9)	0.1322(3)	0.61752(10)	0.0266(5)
N	0.7022(7)	0.476(2)	0.4359(9)	0.020(3)
Cl	0.8761(11)	0.614(3)	0.4497(12)	0.025(4)
C2	0.9124(10)	0.623(2)	0.5458(11)	0.018(3)
C3	0.9589(11)	0.421(3)	0.5749(11)	0.024(3)
C3A	0.9633(9)	0.303(3)	0.4888(10)	0.020(3)
C4	1.0065(10)	0.110(2)	0.4779(10)	0.018(3)
C5	0.9990(10)	0.030(2)	0.3855(12)	0.025(3)
C6	0.9475(11)	0.154(3)	0.3095(12)	0.027(4)
C7	0.9054(10)	0.343(2)	0.3249(13)	0.025(4)
C7A	0.9128(10)	0.426(3)	0.4137(12)	0.024(3)
C8	0.8024(11)	0.750(2)	0.3961(12)	0.027(4)
C9	0.7210(13)	0.608(3)	0.3613(13)	0.034(4)
C10	0.6463(11)	0.275(3)	0.3947(14)	0.036(4)
C11	0.6542(10)	0.591(3)	0.4936(12)	0.031(4)
C12	1.0096(11)	0.356(2)	0.6701(12)	0.022(4)

Tableau 6.10. Coordonnées atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 8b.

	x	y	z	Ueq
H2	0.9064	0.7429	0.5832	0.022
H4	1.0400	0.0298	0.5279	0.022
H5	1.0282	-0.1026	0.3758	0.030
H6	0.9431	0.1035	0.2502	0.032
H7	0.8703	0.4229	0.2755	0.030
H8A	0.8237	0.8179	0.3458	0.033
H8B	0.7856	0.8683	0.4334	0.033
H9A	0.6663	0.6981	0.3348	0.041
H9B	0.7338	0.5102	0.3142	0.041
H10A	0.6345	0.1813	0.4425	0.054
H10B	0.6815	0.1934	0.3588	0.054
H10C	0.5873	0.3225	0.3564	0.054
H11A	0.6904	0.7190	0.5191	0.046
H11B	0.6462	0.4941	0.5419	0.046
H11C	0.5934	0.6382	0.4589	0.046
H12A	1.0765	0.3704	0.6764	0.033
H12B	0.9947	0.2039	0.6812	0.033
H12C	0.9898	0.4512	0.7134	0.033

Tableau 6.11. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 8b.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.0123(12)	0.0242(12)	0.0234(15)	0.0018(11)	0.0045(10)	0.0002(9)
Br	0.0194(8)	0.0325(8)	0.0294(10)	0.0022(7)	0.0086(7)	-0.0015(6)
N	-0.006(4)	0.033(7)	0.032(8)	-0.005(6)	-0.002(4)	-0.003(4)
C1	0.018(7)	0.026(7)	0.029(10)	0.005(7)	0.003(7)	-0.006(6)
C2	0.012(6)	0.023(7)	0.021(9)	-0.009(6)	0.008(6)	-0.006(5)
C3	0.026(8)	0.026(7)	0.021(9)	-0.008(7)	0.011(7)	0.003(6)
C3A	0.010(6)	0.032(7)	0.021(8)	-0.011(7)	0.009(6)	-0.004(5)
C4	0.020(7)	0.028(7)	0.008(7)	0.009(6)	0.004(6)	-0.007(5)
C5	0.013(7)	0.025(7)	0.039(10)	-0.010(7)	0.007(6)	0.003(5)
C6	0.027(8)	0.038(9)	0.020(9)	0.003(7)	0.015(7)	0.004(6)
C7	0.009(6)	0.030(8)	0.034(10)	0.009(7)	0.003(6)	0.003(5)
C7A	0.010(6)	0.032(8)	0.034(10)	0.003(7)	0.011(6)	-0.002(6)
C8	0.032(8)	0.017(7)	0.038(10)	0.002(7)	0.016(7)	0.013(6)
C9	0.031(9)	0.040(9)	0.026(10)	-0.001(8)	-0.002(8)	0.006(7)
C10	0.020(7)	0.030(8)	0.053(12)	-0.023(8)	0.000(7)	-0.009(7)
C11	0.012(7)	0.050(10)	0.030(10)	-0.012(8)	0.005(7)	0.012(7)
C12	0.014(7)	0.024(8)	0.028(10)	0.003(6)	0.006(7)	-0.001(5)

Tableau 6.12. Longueurs des liaisons (\AA) et angles ($^\circ$) pour le complexe 8b.

Ni - Br	2.366(3)	C1 Ni C3	70.3(7)	C3 C2 C1	108.8(13)
Ni - N	1.993(12)	C2 Ni C3A	65.5(5)	C3 C2 Ni	72.2(8)
Ni - C1	2.033(17)	N Ni C3A	129.9(5)	C1 C2 Ni	71.4(8)
Ni - C2	1.961(13)	C1 Ni C3A	63.2(6)	C3A C4 C5	117.8(13)
Ni - C3	2.045(16)	C3 Ni C3A	40.1(6)	C7A C1 C2	109.8(14)
Ni - C3A	2.328(13)	C2 Ni C7A	65.6(6)	C7A C1 C8	122.6(15)
Ni - C7A	2.360(16)	N Ni C7A	95.7(5)	C2 C1 C8	127.0(15)
N - C9	1.48(2)	C1 Ni C7A	37.3(6)	C7A C1 Ni	83.8(9)
N - C10	1.536(18)	C3 Ni C7A	66.0(6)	C2 C1 Ni	66.1(8)
N - C11	1.44(2)	C3A Ni C7A	35.6(6)	C8 C1 Ni	110.0(11)
C1 - C7A	1.44(2)	C2 Ni Br	128.9(5)	N C9 C8	109.0(14)
C1 - C8	1.47(2)	N Ni Br	105.1(4)	C4 C3A C7A	121.6(14)
C1 - C2	1.45(2)	C1 Ni Br	170.9(5)	C4 C3A C3	129.0(15)
C2 - C3	1.44(2)	C3 Ni Br	100.9(5)	C7A C3A C3	109.4(13)
C3 - C3A	1.52(2)	C3A Ni Br	111.9(4)	C4 C3A Ni	133.3(10)
C3 - C12	1.54(2)	C7A Ni Br	142.2(4)	C7A C3A Ni	73.4(8)
C3A - C7A	1.43(2)	C11 N C9	114.6(13)	C3 C3A Ni	59.9(7)
C4 - C3A	1.38(2)	C11 N C10	110.4(12)	C3A C7A C7	119.5(14)
C4 - C5	1.48(2)	C9 N C10	107.3(13)	C3A C7A C1	106.4(14)
C5 - C6	1.45(2)	C11 N Ni	103.1(10)	C7 C7A C1	134.0(15)
C6 - C7	1.37(2)	C9 N Ni	110.3(9)	C3A C7A Ni	71.0(8)
C7 - C7A	1.44(3)	C10 N Ni	111.1(10)	C7 C7A Ni	133.4(10)
C8 - C9	1.49(2)	C2 C3 C3A	104.6(14)	C1 C7A Ni	58.9(9)
C2 Ni N	113.8(6)	C2 C3 C12	128.1(14)	C7 C6 C5	118.8(16)
C2 Ni C1	42.6(7)	C3A C3 C12	126.4(13)	C6 C7 C7A	121.8(15)
N Ni C1	83.4(6)	C2 C3 Ni	65.9(8)	C6 C5 C4	120.6(13)
C2 Ni C3	41.9(6)	C3A C3 Ni	80.1(9)	C1 C8 C9	107.7(13)
N Ni C3	153.3(6)	C12 C3 Ni	126.8(11)		

Tableau 6.13. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 12.

	x	y	z	Ueq
Ni2	0.72360(2)	0.23355(2)	0.369613(14)	0.01725(8)
P3	0.64988(5)	0.21799(4)	0.27905(3)	0.01686(13)
N2	0.72319(16)	0.10456(15)	0.40367(9)	0.0214(5)
B1	0.1725(2)	0.2614(2)	0.00499(12)	0.0188(6)
C1	0.77982(19)	0.26934(19)	0.45305(11)	0.0216(5)
C2	0.83733(19)	0.30790(19)	0.41221(11)	0.0220(6)
C3	0.78177(18)	0.37091(18)	0.37452(11)	0.0198(5)
C4	0.68995(19)	0.38409(18)	0.40000(12)	0.0229(6)
C5	0.6120(2)	0.4432(2)	0.38462(13)	0.0303(7)
C6	0.5348(2)	0.4395(2)	0.41804(15)	0.0393(8)
C7	0.5330(2)	0.3771(3)	0.46530(15)	0.0413(8)
C8	0.6092(2)	0.3175(2)	0.48114(13)	0.0333(7)
C9	0.68892(19)	0.32182(19)	0.44863(11)	0.0239(6)
C10	0.8000(2)	0.1871(2)	0.49305(12)	0.0304(7)
C11	0.7272(2)	0.1128(2)	0.47040(11)	0.0280(6)
C12	0.6420(2)	0.04082(18)	0.38410(12)	0.0257(6)
C13	0.8141(2)	0.0605(2)	0.38892(13)	0.0302(6)
C14	0.8182(2)	0.43363(19)	0.32857(12)	0.0249(6)
C15	0.8381(2)	0.5300(2)	0.35730(15)	0.0371(8)
C16	0.9070(2)	0.3950(2)	0.30423(14)	0.0349(7)
C17	0.6941(2)	0.11712(17)	0.24117(11)	0.0221(5)
C18	0.7931(2)	0.11102(19)	0.23843(12)	0.0271(6)
C19	0.8325(2)	0.0356(2)	0.21169(14)	0.0373(7)
C20	0.7745(3)	-0.0367(2)	0.18963(14)	0.0443(9)
C21	0.6761(3)	-0.0327(2)	0.19382(14)	0.0409(8)
C22	0.6352(2)	0.04372(19)	0.21882(12)	0.0301(7)
C23	0.65681(18)	0.31332(16)	0.22616(11)	0.0181(5)
C24	0.7295(2)	0.31823(18)	0.18805(12)	0.0239(6)
C25	0.7391(2)	0.3973(2)	0.15432(12)	0.0294(6)
C26	0.6775(2)	0.4715(2)	0.15749(12)	0.0296(7)
C27	0.6037(2)	0.46635(18)	0.19394(12)	0.0258(6)
C28	0.59351(19)	0.38783(17)	0.22821(11)	0.0212(5)
C29	0.52013(19)	0.20657(17)	0.28001(11)	0.0204(5)
C30	0.4563(2)	0.19331(19)	0.22792(12)	0.0265(6)
C31	0.3576(2)	0.1923(2)	0.23045(13)	0.0303(7)
C32	0.3205(2)	0.2057(2)	0.28440(14)	0.0300(7)
C33	0.3813(2)	0.22048(18)	0.33642(13)	0.0250(6)
C34	0.48108(19)	0.22062(17)	0.33429(12)	0.0212(5)
C35	0.28361(19)	0.30189(17)	0.01700(11)	0.0200(5)
C36	0.3497(2)	0.2692(2)	0.06447(12)	0.0274(6)
C37	0.4436(2)	0.3013(2)	0.07530(12)	0.0286(6)
C38	0.47793(19)	0.36644(19)	0.03776(12)	0.0244(6)
C39	0.41715(19)	0.39867(18)	-0.01036(12)	0.0237(6)
C40	0.32194(18)	0.36705(18)	-0.01962(11)	0.0203(5)
C41	0.11618(18)	0.32339(17)	-0.04926(11)	0.0196(5)
C42	0.08542(18)	0.41433(18)	-0.03885(11)	0.0221(5)
C43	0.05238(19)	0.47501(19)	-0.08477(12)	0.0254(6)
C44	0.0458(2)	0.4454(2)	-0.14361(13)	0.0297(6)
C45	0.0715(2)	0.3555(2)	-0.15591(12)	0.0298(6)
C46	0.1059(2)	0.29565(19)	-0.10939(12)	0.0247(6)
C47	0.11785(19)	0.27056(17)	0.06643(11)	0.0196(5)
C48	0.1587(2)	0.3114(2)	0.11983(12)	0.0281(6)
C49	0.1111(2)	0.3164(2)	0.17099(13)	0.0336(7)
C50	0.0193(2)	0.2815(2)	0.17108(13)	0.0302(7)
C51	-0.0250(2)	0.2424(2)	0.11900(14)	0.0316(7)
C52	0.0234(2)	0.2378(2)	0.06842(12)	0.0268(6)
C53	0.17826(18)	0.15173(17)	-0.01538(10)	0.0185(5)
C54	0.0958(2)	0.0977(2)	-0.03205(14)	0.0326(7)
C55	0.1003(2)	0.0050(2)	-0.04840(14)	0.0315(7)
C56	0.1875(2)	-0.03768(18)	-0.05046(12)	0.0265(6)
C57	0.2699(2)	0.0135(2)	-0.03648(16)	0.0357(8)
C58	0.2645(2)	0.1062(2)	-0.01982(15)	0.0330(7)

Tableau 6.14. Coordonnées atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 12.

	x	y	z	U _{eq}
H2	0.9034	0.2938	0.4102	0.026
H5	0.6118	0.4848	0.3520	0.036
H6	0.4819	0.4804	0.4086	0.047
H7	0.4784	0.3757	0.4869	0.050
H8	0.6076	0.2748	0.5131	0.040
H10A	0.7923	0.2037	0.5348	0.036
H10B	0.8666	0.1645	0.4913	0.036
H11A	0.7461	0.0524	0.4891	0.034
H11B	0.6628	0.1295	0.4814	0.034
H12A	0.5813	0.0686	0.3933	0.038
H12B	0.6519	-0.0186	0.4050	0.038
H12C	0.6392	0.0305	0.3411	0.038
H13A	0.8686	0.1015	0.4015	0.045
H13B	0.8102	0.0502	0.3459	0.045
H13C	0.8232	0.0009	0.4097	0.045
H14	0.7661	0.4405	0.2947	0.030
H15A	0.8617	0.5722	0.3282	0.056
H15B	0.8868	0.5240	0.3918	0.056
H15C	0.7784	0.5548	0.3701	0.056
H16A	0.9276	0.4379	0.2744	0.052
H16B	0.8918	0.3344	0.2857	0.052
H16C	0.9590	0.3878	0.3368	0.052
H18	0.8342	0.1592	0.2551	0.033
H19	0.8997	0.0338	0.2086	0.045
H20	0.8016	-0.0888	0.1717	0.053
H21	0.6361	-0.0831	0.1793	0.049
H22	0.5676	0.0461	0.2207	0.036
H24	0.7720	0.2673	0.1854	0.029
H25	0.7886	0.4005	0.1288	0.035
H26	0.6853	0.5260	0.1348	0.035
H27	0.5602	0.5168	0.1953	0.031
H28	0.5432	0.3848	0.2532	0.025
H30	0.4811	0.1850	0.1908	0.032
H31	0.3151	0.1824	0.1952	0.036
H32	0.2528	0.2047	0.2856	0.036
H33	0.3555	0.2304	0.3730	0.030
H34	0.5231	0.2303	0.3698	0.025
H36	0.3286	0.2230	0.0902	0.033
H37	0.4845	0.2785	0.1085	0.034
H38	0.5423	0.3886	0.0450	0.029
H39	0.4400	0.4422	-0.0371	0.028
H40	0.2812	0.3912	-0.0525	0.024
H42	0.0872	0.4353	0.0011	0.026
H43	0.0344	0.5366	-0.0758	0.030
H44	0.0238	0.4866	-0.1750	0.036
H45	0.0660	0.3342	-0.1959	0.036
H46	0.1230	0.2339	-0.1188	0.030
H48	0.2217	0.3368	0.1213	0.034
H49	0.1424	0.3442	0.2061	0.040
H50	-0.0128	0.2841	0.2059	0.036
H51	-0.0886	0.2185	0.1178	0.038
H52	-0.0092	0.2112	0.0333	0.032
H54	0.0342	0.1258	-0.0321	0.039
H55	0.0425	-0.0291	-0.0582	0.038
H56	0.1909	-0.1013	-0.0613	0.032
H57	0.3310	-0.0146	-0.0382	0.043
H58	0.3228	0.1400	-0.0111	0.040

Tableau 6.15. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 12.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	0.01425(16)	0.02095(15)	0.01632(14)	0.00110(11)	0.00065(11)	-0.00008(12)
P	0.0149(3)	0.0188(3)	0.0168(3)	0.0011(2)	0.0016(2)	0.0001(2)
N	0.0200(11)	0.0271(10)	0.0170(10)	0.0049(8)	0.0017(8)	0.0040(9)
B	0.0144(13)	0.0232(12)	0.0183(12)	0.0014(10)	-0.0008(10)	-0.0024(10)
C1	0.0154(12)	0.0306(12)	0.0186(11)	0.0006(9)	0.0008(9)	-0.0053(10)
C2	0.0180(12)	0.0300(13)	0.0170(11)	-0.0004(9)	-0.0031(9)	0.0006(10)
C3	0.0179(12)	0.0238(11)	0.0177(11)	-0.0025(9)	0.0014(9)	-0.0031(9)
C4	0.0175(12)	0.0262(12)	0.0250(12)	-0.0073(10)	0.0026(10)	-0.0014(10)
C5	0.0250(14)	0.0331(14)	0.0316(14)	-0.0101(11)	-0.0024(11)	0.0045(11)
C6	0.0219(14)	0.0516(18)	0.0430(17)	-0.0206(14)	-0.0024(13)	0.0092(13)
C7	0.0221(14)	0.061(2)	0.0425(17)	-0.0229(15)	0.0108(13)	-0.0051(14)
C8	0.0279(15)	0.0459(17)	0.0279(14)	-0.0131(12)	0.0107(11)	-0.0098(13)
C9	0.0197(12)	0.0307(13)	0.0212(12)	-0.0062(10)	0.0017(10)	-0.0034(10)
C10	0.0299(15)	0.0388(15)	0.0211(13)	0.0040(11)	-0.0030(11)	-0.0047(12)
C11	0.0328(15)	0.0325(14)	0.0187(12)	0.0059(10)	0.0033(11)	-0.0028(12)
C12	0.0291(14)	0.0228(12)	0.0246(13)	0.0044(10)	0.0009(11)	-0.0023(11)
C13	0.0231(14)	0.0339(14)	0.0339(14)	0.0087(11)	0.0046(11)	0.0130(11)
C14	0.0233(13)	0.0260(12)	0.0248(12)	0.0020(10)	-0.0001(10)	-0.0056(10)
C15	0.0334(16)	0.0285(14)	0.0473(18)	0.0006(13)	-0.0051(14)	-0.0086(12)
C16	0.0337(16)	0.0357(15)	0.0379(16)	0.0015(12)	0.0156(13)	-0.0082(13)
C17	0.0303(14)	0.0194(11)	0.0161(11)	-0.0004(9)	0.0008(10)	0.0019(10)
C18	0.0286(14)	0.0265(13)	0.0262(13)	0.0025(10)	0.0029(11)	0.0053(11)
C19	0.0398(17)	0.0395(16)	0.0333(15)	0.0023(12)	0.0075(13)	0.0160(14)
C20	0.068(2)	0.0337(15)	0.0310(16)	-0.0069(12)	0.0044(15)	0.0210(16)
C21	0.061(2)	0.0236(13)	0.0354(16)	-0.0049(12)	-0.0070(15)	0.0027(14)
C22	0.0394(17)	0.0231(12)	0.0265(13)	-0.0006(10)	-0.0022(12)	-0.0025(12)
C23	0.0184(12)	0.0190(10)	0.0162(10)	0.0009(8)	-0.0004(9)	-0.0032(9)
C24	0.0249(13)	0.0245(12)	0.0233(12)	-0.0012(9)	0.0076(10)	-0.0013(10)
C25	0.0374(15)	0.0292(13)	0.0237(13)	0.0010(10)	0.0122(11)	-0.0065(12)
C26	0.0413(17)	0.0259(13)	0.0209(12)	0.0046(10)	0.0011(11)	-0.0066(12)
C27	0.0284(14)	0.0211(12)	0.0269(13)	0.0044(10)	-0.0020(11)	0.0009(10)
C28	0.0181(12)	0.0232(12)	0.0217(12)	0.0017(9)	-0.0004(9)	-0.0002(10)
C29	0.0208(12)	0.0183(10)	0.0216(12)	0.0036(9)	0.0007(10)	-0.0009(9)
C30	0.0280(14)	0.0295(13)	0.0209(12)	0.0047(10)	-0.0025(11)	-0.0043(11)
C31	0.0210(14)	0.0381(15)	0.0295(14)	0.0069(11)	-0.0079(11)	-0.0066(12)
C32	0.0201(14)	0.0292(13)	0.0402(16)	0.0099(12)	0.0013(12)	-0.0012(11)
C33	0.0209(13)	0.0230(12)	0.0311(14)	0.0054(10)	0.0033(11)	0.0011(10)
C34	0.0204(12)	0.0197(11)	0.0232(12)	0.0015(9)	0.0015(10)	0.0005(9)
C35	0.0187(12)	0.0218(11)	0.0200(11)	-0.0012(9)	0.0039(9)	-0.0022(9)
C36	0.0269(14)	0.0334(14)	0.0216(12)	0.0055(10)	0.0013(11)	-0.0076(12)
C37	0.0222(14)	0.0405(15)	0.0217(13)	0.0018(11)	-0.0035(10)	-0.0047(12)
C38	0.0189(12)	0.0296(13)	0.0248(12)	-0.0065(10)	0.0034(10)	-0.0043(10)
C39	0.0230(13)	0.0249(12)	0.0241(12)	-0.0035(10)	0.0072(10)	-0.0049(10)
C40	0.0212(12)	0.0238(11)	0.0162(11)	-0.0009(9)	0.0030(9)	-0.0014(10)
C41	0.0181(12)	0.0232(11)	0.0173(11)	0.0020(9)	0.0005(9)	-0.0052(9)
C42	0.0167(12)	0.0265(12)	0.0229(12)	0.0017(10)	0.0018(9)	-0.0029(10)
C43	0.0193(13)	0.0258(12)	0.0312(14)	0.0058(10)	0.0035(10)	0.0006(10)
C44	0.0223(14)	0.0377(15)	0.0291(14)	0.0140(11)	0.0024(11)	0.0017(12)
C45	0.0272(14)	0.0427(16)	0.0196(12)	0.0023(11)	0.0025(10)	-0.0003(12)
C46	0.0252(14)	0.0261(12)	0.0232(12)	-0.0009(10)	0.0050(10)	-0.0005(10)
C47	0.0198(12)	0.0182(10)	0.0207(11)	0.0027(9)	0.0023(9)	0.0003(9)
C48	0.0240(14)	0.0334(14)	0.0273(13)	-0.0056(11)	0.0053(11)	0.0067(11)
C49	0.0359(16)	0.0436(16)	0.0216(13)	-0.0092(12)	0.0049(12)	0.0028(13)
C50	0.0345(15)	0.0350(15)	0.0235(13)	0.0003(10)	0.0134(11)	0.0046(12)
C51	0.0204(14)	0.0412(16)	0.0345(15)	-0.0020(12)	0.0080(12)	-0.0037(12)
C52	0.0204(13)	0.0368(14)	0.0231(13)	-0.0035(11)	0.0023(10)	-0.0022(11)
C53	0.0159(11)	0.0220(11)	0.0176(11)	0.0028(9)	0.0025(9)	-0.0012(9)
C54	0.0173(13)	0.0328(14)	0.0471(17)	-0.0110(13)	0.0015(12)	-0.0014(11)
C55	0.0258(14)	0.0280(14)	0.0402(16)	-0.0057(12)	0.0009(12)	-0.0063(11)
C56	0.0296(14)	0.0198(12)	0.0295(13)	0.0023(10)	-0.0002(11)	0.0001(10)
C57	0.0180(14)	0.0285(14)	0.059(2)	-0.0053(13)	-0.0019(13)	0.0039(11)
C58	0.0177(13)	0.0248(13)	0.0553(19)	-0.0023(12)	-0.0008(13)	-0.0015(11)

Tableau 6.16. Longueurs des liaisons (\AA^2) et angles ($^\circ$) pour le complexe 12.

Ni2 N2	2.010(2)	C53 C58	1.384(4)	C8 C7 C6	121.1(3)
Ni2 C1	2.026(3)	C53 C54	1.406(4)	C7 C8 C9	118.0(3)
Ni2 C2	2.062(3)	C54 C55	1.387(4)	C8 C9 C4	120.8(3)
Ni2 C3	2.135(3)	C55 C56	1.369(4)	C8 C9 C1	132.2(3)
Ni2 P3	2.1972(11)	C56 C57	1.373(4)	C4 C9 C1	107.0(2)
Ni2 C9	2.287(3)	C57 C58	1.390(4)	C8 C9 Ni2	129.4(2)
Ni2 C4	2.336(3)	N2 Ni2 C1	84.02(10)	C4 C9 Ni2	74.01(15)
P3 C29	1.822(3)	N2 Ni2 C2	109.61(10)	C1 C9 Ni2	60.74(14)
P3 C17	1.828(3)	C1 Ni2 C2	40.16(10)	C1 C10 C11	106.2(2)
P3 C23	1.829(3)	N2 Ni2 C3	148.49(9)	N2 C11 C10	109.9(2)
N2 C12	1.487(3)	C1 Ni2 C3	67.11(10)	C3 C14 C16	112.5(2)
N2 C13	1.489(3)	C2 Ni2 C3	39.35(10)	C3 C14 C15	107.9(2)
N2 C11	1.508(3)	N2 Ni2 P3	103.97(7)	C16 C14 C15	111.5(2)
B1 C41	1.643(4)	C1 Ni2 P3	170.11(8)	C18 C17 C22	118.9(3)
B1 C53	1.649(4)	C2 Ni2 P3	138.06(8)	C18 C17 P3	117.4(2)
B1 C35	1.651(4)	C3 Ni2 P3	106.17(7)	C22 C17 P3	123.6(2)
B1 C47	1.663(4)	N2 Ni2 C9	101.77(10)	C19 C18 C17	120.9(3)
C1 C2	1.404(4)	C1 Ni2 C9	39.28(10)	C20 C19 C18	120.3(3)
C1 C9	1.471(4)	C2 Ni2 C9	64.32(10)	C19 C20 C21	119.3(3)
C1 C10	1.497(4)	C3 Ni2 C9	63.77(10)	C22 C21 C20	121.0(3)
C2 C3	1.415(4)	P3 Ni2 C9	131.76(7)	C21 C22 C17	119.5(3)
C3 C4	1.476(4)	N2 Ni2 C4	137.27(10)	C28 C23 C24	119.1(2)
C3 C14	1.507(4)	C1 Ni2 C4	63.92(10)	C28 C23 P3	118.37(19)
C4 C5	1.394(4)	C2 Ni2 C4	63.34(10)	C24 C23 P3	122.23(19)
C4 C9	1.420(4)	C3 Ni2 C4	38.20(10)	C25 C24 C23	120.0(2)
C5 C6	1.384(4)	P3 Ni2 C4	106.25(7)	C26 C25 C24	120.5(3)
C6 C7	1.398(5)	C9 Ni2 C4	35.74(9)	C25 C26 C27	119.9(3)
C7 C8	1.383(5)	C29 P3 C17	108.83(12)	C28 C27 C26	120.2(3)
C8 C9	1.402(4)	C29 P3 C23	101.60(12)	C27 C28 C23	120.2(2)
C10 C11	1.523(4)	C17 P3 C23	104.13(12)	C30 C29 C34	118.5(3)
C14 C16	1.518(4)	C29 P3 Ni2	111.15(9)	C30 C29 P3	122.6(2)
C14 C15	1.543(4)	C17 P3 Ni2	111.70(9)	C34 C29 P3	118.6(2)
C17 C18	1.393(4)	C23 P3 Ni2	118.60(8)	C31 C30 C29	120.4(3)
C17 C22	1.398(4)	C12 N2 C13	108.2(2)	C30 C31 C32	120.3(3)
C18 C19	1.385(4)	C12 N2 C11	106.8(2)	C33 C32 C31	120.8(3)
C19 C20	1.377(5)	C13 N2 C11	108.7(2)	C32 C33 C34	119.2(3)
C20 C21	1.390(5)	C12 N2 Ni2	119.40(16)	C33 C34 C29	120.8(3)
C21 C22	1.388(4)	C13 N2 Ni2	105.55(16)	C40 C35 C36	114.4(2)
C23 C28	1.394(4)	C11 N2 Ni2	107.98(16)	C40 C35 B1	123.7(2)
C23 C24	1.404(4)	C41 B1 C53	110.2(2)	C36 C35 B1	121.9(2)
C24 C25	1.385(4)	C41 B1 C35	107.1(2)	C37 C36 C35	123.1(3)
C25 C26	1.377(4)	C53 B1 C35	108.0(2)	C38 C37 C36	120.2(3)
C26 C27	1.391(4)	C41 B1 C47	110.8(2)	C39 C38 C37	119.0(2)
C27 C28	1.386(4)	C53 B1 C47	110.5(2)	C38 C39 C40	119.9(2)
C29 C30	1.407(4)	C35 B1 C47	110.2(2)	C35 C40 C39	123.4(2)
C29 C34	1.412(4)	C2 C1 C9	107.8(2)	C42 C41 C46	115.2(2)
C30 C31	1.387(4)	C2 C1 C10	128.8(3)	C42 C41 B1	120.7(2)
C31 C32	1.390(4)	C9 C1 C10	123.3(2)	C46 C41 B1	123.7(2)
C32 C33	1.387(4)	C2 C1 Ni2	71.27(15)	C43 C42 C41	122.7(2)
C33 C34	1.399(4)	C9 C1 Ni2	79.98(15)	C44 C43 C42	120.1(3)
C35 C40	1.396(4)	C10 C1 Ni2	112.83(19)	C45 C44 C43	119.3(3)
C35 C36	1.415(4)	C1 C2 C3	109.5(2)	C44 C45 C46	120.0(3)
C36 C37	1.386(4)	C1 C2 Ni2	68.57(15)	C45 C46 C41	122.6(3)
C37 C38	1.386(4)	C3 C2 Ni2	73.13(15)	C48 C47 C52	113.9(2)
C38 C39	1.383(4)	C2 C3 C4	106.8(2)	C48 C47 B1	124.8(2)
C39 C40	1.399(4)	C2 C3 C14	126.5(2)	C52 C47 B1	121.3(2)
C41 C42	1.405(4)	C4 C3 C14	124.6(2)	C49 C48 C47	123.1(3)
C41 C46	1.408(4)	C2 C3 Ni2	67.52(15)	C50 C49 C48	120.8(3)
C42 C43	1.395(4)	C4 C3 Ni2	78.29(15)	C49 C50 C51	118.3(3)
C43 C44	1.390(4)	C14 C3 Ni2	132.43(18)	C50 C51 C52	120.3(3)
C44 C45	1.379(4)	C5 C4 C9	120.2(3)	C51 C52 C47	123.6(3)
C45 C46	1.402(4)	C5 C4 C3	132.0(3)	C58 C53 C54	114.3(2)
C47 C48	1.405(4)	C9 C4 C3	107.8(2)	C58 C53 B1	122.9(2)
C47 C52	1.406(4)	C5 C4 Ni2	132.01(19)	C54 C53 B1	122.7(2)
C48 C49	1.399(4)	C9 C4 Ni2	70.25(15)	C55 C54 C53	122.9(3)
C49 C50	1.376(4)	C3 C4 Ni2	63.50(13)	C56 C55 C54	120.5(3)
C50 C51	1.386(4)	C6 C5 C4	118.3(3)	C55 C56 C57	118.5(3)
C51 C52	1.393(4)	C5 C6 C7	121.6(3)	C56 C57 C58	120.5(3)

Tableau 6.17. Coordonnées atomiques et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 20.

	x	y	z	Ueq
Pd	0.10075(3)	0.01893(4)	0.64863(2)	0.0190(2)
Cl	0.16160(14)	-0.02924(16)	0.75415(8)	0.0363(5)
N1	0.2085(4)	-0.0987(5)	0.6117(3)	0.0248(13)
N2	-0.0150(4)	0.1204(5)	0.6885(2)	0.0205(12)
C1	0.1349(6)	0.0708(8)	0.5097(4)	0.042(2)
C2	0.0775(6)	0.0951(7)	0.5656(3)	0.0350(18)
C3	0.0216(5)	0.1964(7)	0.5553(3)	0.0325(17)
C3A	0.0509(5)	0.2474(8)	0.4954(3)	0.0324(17)
C4	0.0217(6)	0.3506(8)	0.4655(4)	0.044(2)
C5	0.0666(7)	0.3782(10)	0.4085(4)	0.060(3)
C6	0.1363(7)	0.3054(11)	0.3824(4)	0.058(3)
C7	0.1632(6)	0.2014(10)	0.4114(4)	0.052(3)
C7A	0.1208(6)	0.1733(8)	0.4682(4)	0.041(2)
C8	0.2086(8)	-0.0132(10)	0.5033(4)	0.064(3)
C9	0.2026(6)	-0.1211(8)	0.5423(4)	0.050(3)
C10	-0.0534(6)	0.2423(8)	0.5945(3)	0.042(2)
C11	-0.0922(5)	0.1662(8)	0.6458(3)	0.0349(19)
C12	0.3086(5)	-0.0551(7)	0.6255(4)	0.0332(17)
C13	0.1961(7)	-0.2161(7)	0.6420(5)	0.053(3)
C14	0.0287(6)	0.2209(6)	0.7231(3)	0.0314(17)
C15	-0.0691(6)	0.0437(6)	0.7338(4)	0.0376(19)

Tableau 6.18. Coordonnées atomiques (H) et paramètres de déplacement isotropique équivalent ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) pour le complexe 20.

	x	y	z	Ueq
H4	-0.0261	0.3996	0.4827	0.053
H5	0.0488	0.4473	0.3880	0.072
H6	0.1656	0.3262	0.3449	0.070
H7	0.2090	0.1511	0.3931	0.062
H8A	0.2713	0.0248	0.5119	0.077
H8B	0.2098	-0.0377	0.4601	0.077
H9A	0.2559	-0.1738	0.5306	0.060
H9B	0.1408	-0.1611	0.5333	0.060
H10A	-0.1088	0.2643	0.5684	0.050
H10B	-0.0283	0.3143	0.6131	0.050
H11A	-0.1396	0.2114	0.6698	0.042
H11B	-0.1271	0.0999	0.6276	0.042
H12A	0.3169	-0.0490	0.6697	0.050
H12B	0.3176	0.0210	0.6069	0.050
H12C	0.3565	-0.1091	0.6090	0.050
H13A	0.2439	-0.2703	0.6255	0.080
H13B	0.1308	-0.2454	0.6340	0.080
H13C	0.2057	-0.2082	0.6860	0.080
H14A	0.0626	0.2719	0.6946	0.047
H14B	0.0745	0.1915	0.7534	0.047
H14C	-0.0228	0.2641	0.7436	0.047
H15A	-0.0243	0.0180	0.7656	0.056
H15B	-0.0954	-0.0237	0.7125	0.056
H15C	-0.1220	0.0877	0.7523	0.056

Tableau 6.19. Paramètres anisotropiques (\AA^2) pour le complexe 20.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	0.0135(3)	0.0228(3)	0.0205(3)	-0.00788(19)	0.00292(18)	-0.00391(17)
Cl	0.0367(11)	0.0449(11)	0.0274(9)	0.0043(8)	0.0005(8)	0.0071(8)
N1	0.015(3)	0.029(3)	0.030(3)	-0.015(2)	0.000(2)	0.004(2)
N2	0.014(3)	0.022(3)	0.026(3)	-0.004(2)	0.007(2)	-0.002(2)
C1	0.039(5)	0.056(5)	0.032(4)	-0.005(4)	0.016(4)	-0.002(4)
C2	0.032(4)	0.048(5)	0.024(4)	-0.004(3)	0.002(3)	0.002(4)
C3	0.021(4)	0.056(5)	0.020(4)	-0.001(3)	-0.003(3)	0.000(3)
C3A	0.025(4)	0.059(5)	0.014(3)	-0.004(3)	-0.010(3)	-0.019(4)
C4	0.031(4)	0.067(6)	0.035(5)	0.007(4)	-0.012(3)	-0.007(4)
C5	0.051(6)	0.106(9)	0.024(4)	0.030(5)	-0.019(4)	-0.039(6)
C6	0.039(5)	0.114(9)	0.022(4)	0.008(5)	-0.002(4)	-0.043(6)
C7	0.041(5)	0.091(7)	0.024(4)	-0.017(5)	0.008(4)	-0.037(5)
C7A	0.028(4)	0.066(6)	0.027(4)	-0.014(4)	-0.003(3)	-0.021(4)
C8	0.059(6)	0.115(9)	0.020(4)	-0.008(5)	0.004(4)	0.038(6)
C9	0.034(4)	0.076(6)	0.040(5)	-0.042(5)	-0.010(4)	0.028(4)
C10	0.019(4)	0.078(6)	0.029(4)	0.012(4)	-0.003(3)	0.011(4)
C11	0.014(4)	0.057(5)	0.034(4)	-0.007(4)	0.002(3)	0.002(3)
C12	0.022(4)	0.028(4)	0.050(5)	-0.012(3)	-0.007(3)	0.004(3)
C13	0.050(6)	0.027(4)	0.083(7)	-0.010(4)	0.019(5)	-0.006(4)
C14	0.032(4)	0.033(4)	0.030(4)	-0.007(3)	0.010(3)	0.006(3)
C15	0.037(4)	0.029(4)	0.047(5)	0.005(3)	0.024(4)	0.001(3)

Tableau 6.20. Longueurs des liaisons (Å²) et angles (°) pour le complexe 20.

Pd - C2	2.010(8)	C2 Pd N2	90.6(3)	C2 C3 C10	126.6(7)
Pd - N2	2.125(5)	C2 Pd N1	92.5(3)	C2 C3 C3A	108.5(7)
Pd - N1	2.130(5)	N2 Pd N1	174.0(2)	C10 C3 C3A	124.9(7)
Pd - C1	2.4771(18)	C2 Pd C1	164.2(2)	C4 C3A C7A	120.3(7)
N1 - C12	1.472(9)	N2 Pd C1	89.68(15)	C4 C3A C3	131.3(8)
N1 - C13	1.492(10)	N1 Pd C1	88.67(16)	C7A C3A C3	108.4(7)
N1 - C9	1.518(9)	C12 N1 C13	108.3(6)	C3A C4 C5	117.9(9)
N2 - C14	1.483(8)	C12 N1 C9	107.7(6)	C6 C5 C4	121.3(10)
N2 - C11	1.486(9)	C13 N1 C9	106.0(6)	C5 C6 C7	120.6(8)
N2 - C15	1.498(8)	C12 N1 Pd	110.2(4)	C6 C7 C7A	119.0(10)
C1 - C8	1.386(12)	C13 N1 Pd	108.5(5)	C7 C7A C3A	120.8(9)
C1 - C2	1.458(10)	C9 N1 Pd	115.9(4)	C7 C7A C1	131.3(9)
C1 - C7A	1.478(12)	C14 N2 C11	108.8(6)	C3A C7A C1	107.9(7)
C2 - C3	1.393(11)	C14 N2 C15	108.3(5)	C1 C8 C9	118.0(8)
C3 - C10	1.420(10)	C11 N2 C15	105.2(5)	C8 C9 N1	114.5(7)
C3 - C3A	1.468(10)	C14 N2 Pd	108.9(4)	C3 C10 C11	118.6(7)
C3A - C4	1.393(12)	C11 N2 Pd	117.3(4)	N2 C11 C10	114.2(6)
C3A - C7A	1.394(12)	C15 N2 Pd	108.0(4)		
C4 - C5	1.405(11)	C8 C1 C2	126.5(8)		
C5 - C6	1.374(15)	C8 C1 C7A	124.9(8)		
C6 - C7	1.382(15)	C2 C1 C7A	106.4(7)		
C7 - C7A	1.388(11)	C3 C2 C1	108.3(7)		
C8 - C9	1.486(14)	C3 C2 Pd	125.5(5)		
C10 - C11	1.496(11)	C1 C2 Pd	124.7(6)		