

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 pinceurs de type diphosphinito (POCOP)
de Ni(II) / Ni(III)**

par

Valerica Pandarus

Département de chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de Maître en Science (M.Sc.)
en chimie

avril, 2008

© Valerica Pandarus, 2008



Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse (mémoire) intitulée :

Complexes pinceurs de type diphosphinito (POCOP) de Nickel (II) / (III)

présentée par :
Valerica Pandarus

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

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

Résumé

Les résultats rapportés dans ce mémoire sont relatifs à la synthèse et à la caractérisation de nouveaux complexes pinceurs de Ni^{II} et de Ni^{III} comportant un ligand diphosphinito POCOP de type $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{1,3-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₄} ou $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂} et leurs propriétés dans différentes réactions catalytiques.

Une première méthode de synthèse qui consiste dans la réaction de ces ligands avec différents halogénures anhydres de Ni(II) a permis la préparation de complexes de type pinceur (POC_{sp2}OP)-NiX et (POC_{sp3}OP)-NiX (X = Cl, Br et I) par la cycloméallation du carbone central, mais avec des faibles rendements (5-40%). Par contre, l'utilisation des précurseurs de nickel plus réactifs, (THF)_{1,5}NiCl₂, (THF)₂NiBr₂ ou (CH₃CN)_nNiX₂ (X= Br, n= 2; I, n= 3), a permis une bonne amélioration du rendement pour les deux types de complexes. Ainsi, la cycloméallation du ligand aromatique, réalisée plus facilement et avec des rendements plus élevés, a conduit à la préparation des complexes pinceurs $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiX (X= Cl, 85%; X=Br, 95%; X=I, 85%), surtout quand le mélange réactionnel a été chauffé à 60 °C pendant 1 h, en présence d'un équivalent de 4-diméthylaminopyridine (DMAP). Les réactions analogues du ligand aliphatique se sont avérées plus lentes, en exigeant du reflux en toluène, pour donner $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}NiX (X= Cl, 33%; X= Br, 93%; X= I, 70%).

Les composés $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₃}NiBr et $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(*i*-Pr₂POCH₂)₂-CH}NiBr réagissent avec AgOTf. En présence de CH₃CN ou CH₂=CHCN ils forment les espèces cationiques [$\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{1,3-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}Ni(NCR)][OTf] ou [$\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}Ni(NCR)][OTf] (R= CH₃ ou CH₂=CH; OTf= OSO₂CF₃) qui se sont avérées être de bons catalyseurs pour l'addition de Michael. Les complexes pinceurs aromatiques réagissent avec MeMgCl ou EtMgCl pour donner les espèces méthyle et éthyle, tandis que la synthèse des dérivés alkyles analogues portant le ligand aliphatique n'a pas été possible.

Les complexes aliphatiques $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{NiX}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ont pu facilement être oxydés en $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{-Ni}^{\text{III}}\text{X}_2$ en présence de CuX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Ces produits d'oxydation, des complexes organonickel(III) paramagnétiques (à 17 électrons), se sont avérés être d'excellents catalyseurs pour l'addition du CCl_4 au styrène, 4-méthylstyrène, méthylacrylate, acrylate de méthyle, acroléine et acrylonitrile (addition de Kharasch).

Dans des conditions de réactions spécifiques les ligands diphosphinito aliphatiques de type pinceur $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2\}$ ($R = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) ont favorisé la formation de rares exemples de complexes bidentates plan carré de Ni(II)/Pd(II): monométalliques de type *cis*-1:1 à huit membres ou bimétalliques de type *trans*-2:2 à 16 membres. Par contre, le ligand pinceur à base de pyrazole 1,3-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)propane a donné une espèce bidentate tétraédrique. Ces résultats mettent en évidence les réactivités différentes qui peuvent être envisagées entre les ligands pinceurs et les précurseurs de Ni(II)/Pd(II), les conditions spécifiques de réactions, la nature des précurseurs métalliques et les propriétés stériques des ligands pouvant avoir une influence déterminante sur l'issue de ces réactions.

Les composés obtenus ont été caractérisés par spectroscopie RMN (^1H , $^1\text{H}\{^31\text{P}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$), spectroscopie IR et par analyse élémentaire. L'analyse par diffraction des rayons X a été utilisée pour résoudre la structure à l'état solide de la plupart de ces composés, tandis que quelques études électrochimiques ont permis de déterminer la richesse électronique des centres métalliques et la spectroscopie UV-visible de montrer le changement structural pour les complexes Ni(III).

Mots-clés : ligands et composés pinceurs, diphosphinito, nickel, Ni(III), phosphine, addition de Michael, addition de Kharasch, diffraction de rayon X, RMN, UV-Vis

Abstract

The present M. Sc. thesis describes the synthesis and full characterization of a new series of pincer complexes of Ni^{II} and Ni^{III} based on the POCOP diphosphinito type ligands $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{1,3-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₄} or $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂CH₂}, and their behavior in different catalytic reactions.

A first synthetic method that consists of the reaction of these ligands with different anhydrous Ni(II) halides gives pincer-type complexes (POC_{sp2}OP)-NiX et (POC_{sp3}OP)-NiX (X= Cl, Br and I) by metallation of the central carbon atom but in low yields (5-40%). Reacting these ligands with (THF)_{1.5}NiCl₂, (THF)₂NiBr₂, or (CH₃CN)_nNiX₂ (X= Br, n= 2; I, n= 3) as Ni-precursors, gave better yields for the two types of the complexes. The aromatic ligand was metallated more readily to give excellent yields of the pincer complexes $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiX (X= Cl, 85%; X= Br, 95%; X= I, 85%), especially when the reaction mixture was heated to 60 °C for one hour in the presence of 1 equiv of 4-dimethylaminopyridine (DMAP). The analogous reactions of the aliphatic ligand were more sluggish and required refluxing in toluene to give $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}NiX (X= Cl, 33%; X= Br, 93%; X= I, 70%).

The compounds $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiBr and $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂-CH}NiBr react with AgOTf and in the presence of the CH₃CN or CH₂=CHCN form cationic species $[\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{1,3-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}Ni(NCR)][OTf] ou $[\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}Ni(NCR)][OTf] (R= CH₃ or CH₂=CH; OTf= OSO₂CF₃) that proved to be good catalysts for the Michael addition reactions. The aromatic pincer complexes react with MeMgCl or EtMgCl to give the corresponding methyl and ethyl derivatives, whereas the alkylation of aliphatic pincer complexes was unsuccessful.

The aliphatic pincer complexes $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}NiX, (X= Cl, Br) could be oxidized very easily to paramagnetic, 17-electron species $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(i-Pr₂POCH₂)₂-CH}Ni^{III}X₂ in the presence of CuX₂ (X= Cl, Br). These complexes promote the addition of

CCl_4 to styrene, 4-methylstyrene, methyl acrylate, methyl methacrylate, acroleine, and acrylonitrile (Kharasch reaction).

Under appropriate reactions conditions, the aliphatic pincer-type diphosphinito ligands $(\text{R}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ ($\text{R} = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) produce rare examples of non-metallated distorted square-planar compounds: the monometallic, *cis*-1:1 type complexes featuring eight-membered chelate rings or bimetallic *trans*-2:2 type complexes featuring a 16-membered-chelate ring of Ni(II)/Pd(II). In contrast, the analogous, pyrazole-based ligand 1,3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)propane gave a non-metallated tetrahedral species. These results showed the different reactivities that can be envisaged between pincer-type ligands and Ni(II)/Pd(II) precursors. The specific reaction conditions, the nature of the metal precursor, and the steric properties of the ligand can have a determining influence on the ultimate course of these reactions.

The synthesized compounds have been characterized mainly by solution nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR ^1H , $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$), IR spectroscopy and by elemental analyses. X-ray analysis was used to resolve the solid-state structures of most of these compounds, while some electrochemical measurements (cyclic voltammetry) allowed us to determine the electronic density on the metal centers and UV-vis spectroscopy confirmed the structural changes for the Ni^{III} -complexes and *cis*-structures.

Key words: ligands and pincer complexes, diphosphinito, nickel, Ni(III), phosphine, Michael addition, Kharasch addition, X-ray diffraction, NMR, UV-Vis.

Table des matières

Résumé.....	iii
Abstract	v
Table des matières.....	vii
Liste des tableaux	x
Liste des figures	xi
Liste des abréviations et symboles.....	xiv
Remerciements.....	xvi
Chapitre 1: Introduction	1
1.1 Description des divers aspects des ligands de type pinceur	4
1.2 Les complexes pinceurs de type PCP vs POCOP	8
1.3 Synthèse des ligands pinceurs de type POCOP	10
1.4 Synthèse des complexes pinceurs de type POCOP.....	13
1.4.1 Complexes pinceurs palladium-diphosphinito.....	14
1.4.2 Complexes pinceurs iridium-diphosphinito.....	17
1.4.3 Complexes pinceurs diphosphinito de Pt, Ru, Rh, et Ni.....	19
1.5 Intermédiaires possibles dans le processus de cycloméallation.....	20
1.6 Potentiel catalytique des complexes pinceurs de type POCOP	22
1.7 Description des Travaux	27
Références	29

Chapitre 2: New pincer-type diphosphinito (POCOP) complexes of Ni^{II} and Ni^{III}	34
Abstract	35
Results and Discussion.....	35
References	42
Supplementary Information	45
<i>Experimental section</i>	45
Chapitre 3: New Pincer-type Diphosphinito (POCOP) complexes of Nickel	52
Abstract	53
Introduction.....	54
Results and Discussion.....	56
Conclusion	80
Experimental Section	81
References	96
Chapitre 4: Ni(II) Complexes Featuring Non-metallated Pincer-type Ligands	104
Abstract	105
Introduction.....	105
Results and discussion	108
Experimental Section	116
Conclusion	118
References.....	119

Chapitre 5: Préparation et Caractérisation de Complexes <i>Cis</i> et <i>Trans</i>- POC_{sp3}OP-Palladium	123
Introduction	123
Résultats et Discussion.....	124
Conclusion	136
Partie expérimentale.....	137
Références	141
Chapitre 6: Conclusions et perspectives.....	142
6.1. Synthèse et caractérisation des ligands et des complexes pinceurs de type diphosphinito (POCOP)	142
6.2 Étude de la réactivité des complexes diphosphinito de type pinceur et leurs applications catalytiques	145
Références	152
ANNEXES.....	153
Annexe 1 : Informations supplémentaires des chapitres II, III, IV et V	I
Annexe 2: Informations supplémentaires du chapitre 2.....	II
Annexe 3: Informations supplémentaires du chapitre 3.....	XXV
Annexe 4:Informations supplémentaires du chapitre 4.....	CI
Annexe 5: Informations supplémentaires du chapitre 5.....	CXII

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Exemples des différents types de complexes pinceurs.	5
Tableau 1.2: Synthèse des complexes POCOP-Pd par la voie électrophilique	17
Tableau 1.3: Exemples des différents types de complexes non-cyclométallés.	21
Tableau 2.2: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes 1 , 2 , and 3 and (PC _{sp3} P)NiBr	50
Tableau 3.1: Crystal Data, Collection and Refinement Parameters for Complexes 1a , 1c , 2a , and 2c	60
Tableau 3.2: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes 1a-1c and 2a-2c	61
Tableau 3.3: Crystal Data, Collection and Refinement Parameters for Complexes 1e , 1g , 1h , 2d and 2i	64
Tableau 3.4: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complex 2d	65
Tableau 3.5 : Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complex 1^e	67
Tableau 3.6: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes 1g and 1h	70
Tableau 3.7 : Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes 2i and 2j	73
Tableau 3. 8 : Kharasch Addition of CCl ₄ to Olefins Promoted by 2j^a	75
Tableau 3.9: Michael Addition of Amines to Activated Olefins Promoted by 1f^a	78
Tableau 4.1: Crystal Data Collection and Refinement Parameters for 2b and 3a	115
Tableau 5.1 : Données Cristallographiques, Distances (Å) et Angles (°) sélectionnés du complexe 2d	130

Liste des figures

Figure 1.1: Propriétés structurales pour les composés pinceurs	4
Figure 1.2: Modifications possibles sur le ligand de type pinceur et leur effet sur les propriétés du centre métallique	7
Figure 1.3: Complexes pinceurs de type PCP	8
Figure 1.4: Le premier complexe pinceur de type POCOP rapporté	10
Figure 1.5: Synthèse des ligands pinceurs diphosphinito $\{1,3-(R_2PO)_2-C_6H_4\}$	10
Figure 1.6: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(i-Pr_2PO)_2-C_6H_4\}$ développée par Jensen <i>et al.</i>	11
Figure 1.7: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(Ph_2PO)_2-C_6H_4\}$ développée par Bedford <i>et al.</i>	12
Figure 1.8: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(t-Bu_2PO)_2-C_6H_4\}$ développée par Brookhart <i>et al.</i>	12
Figure 1.9: Activation directe de la liaison C-H du ligand pinceur	13
Figure 1.10: Nouvelle stratégie pour la synthèse des complexes pinceurs	14
Figure 1.11: Synthèse du premier complexe POCOP: $[\{2,6-(i-Pr_2PO)_2C_6H_3\}PdCl]$	15
Figure 1.12: Synthèse des complexes $[2,6-(Ph_2PO)_2C_6H_2R]Pd-TFA]$	15
Figure 1.13: Synthèse du complexe $[C_6H_3(i-Pr_2PO)-2-(CH_2OP(i-Pr)_2-6)]PdCl]$ et de ses dérivés	16
Figure 1.14: Stratégie synthétique par la voie électrophilique	16
Figure 1.15: Complexe POCOP de type pinceur à six membres	17
Figure 1.16: Complexes pinceurs iridium-diphosphinito synthétisés par Brookhart <i>et al.</i> ..	18
Figure 1.17	18
Figure 1.18: Synthèse des complexes $[\{2,6-(i-Pr_2PO)_2C_6H_3\}IrClH]$ et $[\{2,6-(i-Pr_2PO)_2-C_6H_3\}IrH_4]$	18
Figure 1.19: Synthèse des complexes $[\{2,6-(i-Pr_2PO)_2C_6H_3\}PtCl]$	19

Figure 1.20: Synthèse du complexe [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Rh}(\text{CH}_3)\text{BF}_4$] et ses dérivés .	19
Figure 1.21: Synthèse du complexe $[\text{RuCl}(\text{POCOP})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$	20
Figure 1.22: Synthèse du complexe $[(2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NiCl}]$	20
Figure 1.23: La réaction de couplage Heck	23
Figure 1.24: Les meilleurs catalyseurs pinceurs pour la réaction de Heck.....	24
Figure 1.25: Le mécanisme proposé pour l'oléfination catalytique des chlorures d'aryles par $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{PdCl}]$	25
Figure 1.26: Le couplage de Suzuki catalysé par les complexes pinceurs diphosphinito $[\{(2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-R})\text{Pd-TFA}]$ R : H, Me.....	25
Figure 1.27: Complexes PCP d'iridium actifs dans la réaction de déshydrogénation.....	26
Figure 1.28: Composés pinceurs POCOP de Ni(II) et Ni(III)	27
Figure 2.1: ORTEP diagrams for complexes 1 and 2	37
Figure 2.2: Cyclic voltammetry scans of 10^{-3} M solutions of 1 (a) and 2 (b) at a platinum electrode in acetone (0.1 M Bu_4NPF_6 , scan rate 0.20V s^{-1}).	38
Figure 2.3: ORTEP diagram for 3 ($\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$)NiBr ₂ complex.	39
Figure 3.1: ORTEP diagrams for complexes 1a , 1c , 2a , and 2c	58
Figure 3.2: ORTEP diagram for complex 2d	63
Figure 3.3a: Solid-state structure of 1e ; three independent molecules in the asymmetric unit.	66
Figure 3.3b: ORTEP diagram for complex 1e	67
Figure 3.4: ORTEP diagram for complexes 1g and 1h . Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.....	69
Figure 3.5: Solution UV-visible spectra of the complexes 2a (curve a), 2i (curve b), 2b (curve c), and 2j (curve d), all samples having an approximate concentration of 0.57×10^{-4} M in acetone.....	71
Figure 3.6: ORTEP diagram for complex ($\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$)NiCl ₂ , 2i	72
Figure 3.7: Reaction profile (Turnover vs. Time) for the Kharasch addition of CCl_4 to methyl methacrylate promoted by compound 2j in refluxing acetonitrile.....	74

Figure 4.1: Solution UV-visible spectra of complexes 2b (□) and 3a (...)	112
Figure 4.2: ORTEP diagram for complex 2b	114
Figure 4.3: ORTEP diagram of complex 3a	114
Figure 5.1	124
Figure 5.2: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ dans CDCl_3 du complexe 2d	125
Figure 5.3: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ dans CDCl_3 du complexe 2d	126
Figure 5.4: Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 du complexe 2d	127
Figure 5.5: Dessin ORTEP du complexe 2d , $\text{cis-}\{\kappa^{\text{P}},\kappa^{\text{P}'}\text{-(i-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2$	129
Figure 5.6: Spectre RMN ^1H du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (4)	132
Figure 5.7: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (4)	132
Figure 5.8: Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans C_6D_6 du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (4)	133
Figure 5.9	134
Figure 5.10	136
Figure 6.1	146
Figure 6.2	147
Figure 6.3	149
Figure 6.4	150

Liste des abréviations et symboles

- br : *broad* (pic large)
- Δ : chaleur
- CV : *cyclic voltammetry* (voltampérométrie cyclique)
- d/dd : doublet / doublet dédoublé
- DMF : diméthylformamide
- COD : cyclooctadiène
- COE : cyclooctène
- Cif : *crystallographic information file*
- DMAP : 4-diméthylaminopyridine
- δ : déplacement chimique en RMN (ppm)
- equiv : équivalent(s)
- h : heure
- *i* : ipso
- i-Pr : isopropyle, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -
- IR : infrarouge
- L : ligand neutre, donneur de deux électrons
- min : minute
- m : multiplet
- M : métal
- MS : *mass spectrometry* (spectrométrie de masse)
- OTf : triflate, CF_3SO_3^-
- Ph : phényle
- r.t. : *room temperature* (température ambiante)
- R : groupement alkyle
- s : singulet

- sept : septuplet
- t : triplet
- ^vt : triplet virtuel
- ^tBu : *tert*- butyle, (CH₃)₃C-
- tert : tertiaire
- THF : tétrahydrofurane
- X : ligand anionique

Remerciements

Je tiens à remercier le Professeur Davit Zargarian pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son équipe. Je le remercie de m'avoir conseillé, encouragé, soutenu avec une disponibilité de tous les instants et toujours avec bonne humeur. Je le remercie encore de la confiance et de la grande liberté qu'il sait accorder à ses étudiants

J'adresse mes plus sincères remerciements au Professeur André L. Beauchamp et au Professeur Frank Schaper qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en tant que président rapporteur et membre du jury.

Je tiens également à remercier à Madame Francine Bélanger-Gariépy et au Dr. Michel Simard pour leur aide sur les études structurales par la diffraction des rayons X. Merci à Huguette Diné et Johanne Côté du service d'Analyses élémentaires, au Dr Alexandra Furtos pour la réalisation des spectres de masse de mes produits, au Professeur Gary Hannan pour les analyses UV-vis et au Professeur Dominic Rochefort pour les études électrochimiques.

Un merci tout particulier à mon mentor qui m'a initié aux manipulations sous atmosphère inerte et qui m'a appris la chimie des pinceurs, Annie Castonguay.

Je ne saurais oublier de remercier également tous mes collègues Natalie Baho, Jason Vachon, Yijing Zhong, Christine Suiseng, Daniel Gareau, Sylvain Boucher, Denis Spasyuk, Mark Pallardi pour la sympathie qu'ils m'ont toujours témoignée et pour les services qu'ils m'ont rendus.

Je ne saurai comment remercier ma famille de m'avoir permis d'en arriver là. Je les remercie pour leur soutien sans faille et pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, c'est en grande partie grâce à vous.

Merci encore à tous

Valerica Pandarus

Montréal, 2008

À ma famille

Le travail exposé dans ce mémoire a fait l'objet de trois publications :

- Valerica Pandarus and Davit Zargarian, - *New Diphosphinito POCOP-Pincer Complexes of Ni(II) and Ni(III)*, *Chemical Communications*, **2007**, 978.
- Valerica Pandarus and Davit Zargarian - *POCOP-Pincer Complexes of Ni(II)*, *Organometallics*, **2007**, 26, 4321.
- Valerica Pandarus, Annie Castonguay and Davit Zargarian – *Ni(II) Complexes Featuring Non-metallated Pincer-type Ligands*, *Dalton Trans.*, **2008**, 4756.

Bonne lecture.

Chapitre 1: Introduction

Pendant les dernières décennies, une conscience accrue des problèmes environnementaux s'est développée dans notre société, ce qui a mené à une pression croissante sur la politique aussi bien que sur l'industrie, pour identifier et améliorer les origines diverses et complexes de la pollution environnementale.¹

À cause de son influence directe sur certains secteurs industriels, la chimie doit participer activement à réduire notre impact négatif sur l'environnement. Cependant, les produits de base utilisés pour la production des produits chimiques sont presque exclusivement des oléfines et des composés aromatiques, des hydrocarbures obtenus à partir des sources naturelles de pétrole et de gaz naturel, convertis en composés insaturés par des processus grands consommateurs d'énergie. De plus, la faible sélectivité de plusieurs synthèses mène à la formation de produits secondaires qui doivent être enlevés du mélange réactionnel par des processus qui exigent encore de l'énergie et nécessitent des étapes supplémentaires, tout en diminuant les rendements. Par exemple, le dioxyde de carbone, un des produits secondaires générés dans plusieurs réactions chimiques et surtout dans les processus de combustion producteurs de l'énergie, est un gaz à effet de serre qui entraîne de graves changements climatiques.

Plusieurs solutions peuvent être envisagées. L'une d'elles est de chercher d'autres sources d'énergie moins polluantes, spécialement à base d'hydrogène. Une autre consiste à trouver différentes méthodes permettant de réduire l'énergie consommée par les processus chimiques et/ou d'augmenter l'efficacité des réactions chimiques, réduisant ainsi la quantité nécessaire de produit de départ et protégeant de ce fait nos ressources.

Pour parvenir à ces fins, la recherche est nécessaire dans tous les domaines de la chimie afin de développer des voies «vertes» plus efficaces pour la synthèse des produits chimiques de base.²

Le développement des réactions chimiques catalysées par les complexes organométalliques de métaux de transition peut constituer une façon de réaliser ces objectifs. Plusieurs de ces composés ont montré des activités et sélectivités importantes tout en diminuant le nombre d'étapes nécessaires dans les processus de synthèse et en rendant ces réactions plus efficaces, et ce dans des conditions plus douces.³ Par ailleurs, l'utilisation des complexes organométalliques, dans certains cas, mène à des nouveaux processus réactionnels pour la synthèse des produits qui ne sont actuellement disponibles que par des méthodes plus coûteuses ou plus consommatrices d'énergie.⁴ De plus, les complexes organométalliques sont particulièrement intéressants parce que des changements structuraux mineurs sur le squelette du ligand ou sur le centre métallique produisent des effets importants, et parfois surprenants, sur leurs propriétés et implicitement sur leur réactivité, ce qui permet d'optimiser considérablement les processus de réaction.

Par conséquent, en raison de l'intérêt croissant pour des réactions «vertes», la recherche de nouveaux composés organométalliques est devenue de plus en plus importante et à cause de leurs multiples applications en synthèse organique ainsi qu'en catalyse homogène, les complexes organométalliques occupent désormais une place prépondérante dans l'industrie chimique.⁵

Une classe de composés organométalliques fortement étudiée ces dernières années est celle des complexes pinceurs. Ces composés comportent un ligand tridentate (d'où le nom « pinceur ») lié au métal de façon relativement rigide qui donne au composé une stabilité accrue. Les composés pinceurs ont montré une très grande efficacité dans plusieurs réactions chimiques.⁶

Parmi les nombreux systèmes pinceurs rapportés dans la littérature, ceux contenant des ligands pinceurs de type diphosphines, $1,3-(R_2PCH_2)_2C_6H_4$ et $(R_2PCH_2CH_2)_2CH_2$ ($R =$ alkyle ou aryle), synthétisés pour la première fois par Shaw et ses collaborateurs il y a 30 ans,⁷ sont les plus étudiés. Généralement, ces ligands sont identifiés par l'acronyme PCP dénotant les atomes liés au métal.

La majorité des complexes rapportés jusqu'à maintenant est basée sur les métaux 4d et 5d du système périodique tandis que les complexes basés sur les métaux 3d n'ont pas été beaucoup étudiés.

Dans ce contexte, le groupe du Prof. Zargarian, directement intéressé par la chimie de complexes organonickel, a ouvert la voie pour l'étude approfondie de la préparation et de la réactivité des complexes pinceurs diphosphines de nickel. Ainsi, la chimie des complexes pinceurs $\{2,5-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-indényle}\}\text{NiCl}^5$ et $\{(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{H}$) et $[(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}]\text{NiL}^+$ ($\text{L} = \text{NCCH}_3, \text{NCCH}=\text{CH}_2$)⁸ fait l'objet d'un projet de Ph. D. mené par Annie Castonguay et a été décrite dans les publications rapportées antérieurement.

Les dernières années ont vu l'émergence d'une nouvelle famille de ligands pinceurs dérivés des ligands PCP par la substitution des groupes R_2PCH_2 par R_2PO . Cette famille de ligands pinceurs de type diphosphinito, abrégée POCOP, est devenue populaire non seulement grâce à sa voie de synthèse très simple et moins coûteuse mais aussi par la réactivité catalytique importante promue par un grand nombre de ses complexes. Parmi les réactions catalytiques promues par les composés POCOP notons les couplages de Heck et de Suzuki et la déshydrogénation des alcanes.

Le potentiel significatif des composés POCOP nous a mené à étendre nos études pour explorer la réactivité de nouveaux complexes de nickel à base de ligands pinceurs de type $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ et $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$. L'objectif de ce projet est de mettre au point des voies de synthèses fiables et efficaces pour la préparation de ces composés, d'étudier leur structure en fonction des effets électroniques de ces ligands et d'étudier la réactivité catalytique de ces composés dans le but de développer des voies «vertes» plus efficaces pour la synthèse des produits chimiques de base.

1.1 Description des divers aspects des ligands de type pinceur

Le contrôle des propriétés chimiques des centres métalliques par les ligands qui l'entourent représente un important défi en chimie inorganique et organométallique. Une des méthodes de plus en plus utilisée pour réaliser ce défi est la synthèse de ligands chélatants présentant au moins deux sites de coordination, ces ligands se sont avérés plus efficaces pour influencer les propriétés des métaux.

Dans les complexes organométalliques contenant une liaison directe carbone-métal de transition, C-M, la chélation mène à la formation de métallocycles caractérisés par une stabilisation supplémentaire de cette liaison.⁹

Les complexes pinceurs sont les premiers complexes organométalliques contenant des ligands chélates tridentés qui impliquent la formation d'une liaison C-M. Depuis leur première description par Shaw en 1976,⁷ la chimie de complexes pinceurs a fait l'objet de nombreuses études et a considérablement attiré l'attention des organiciens et des inorganiciens à la fois pour leurs caractéristiques structurales intéressantes et pour leurs réactivités remarquables, tant stœchiométriques que catalytiques.

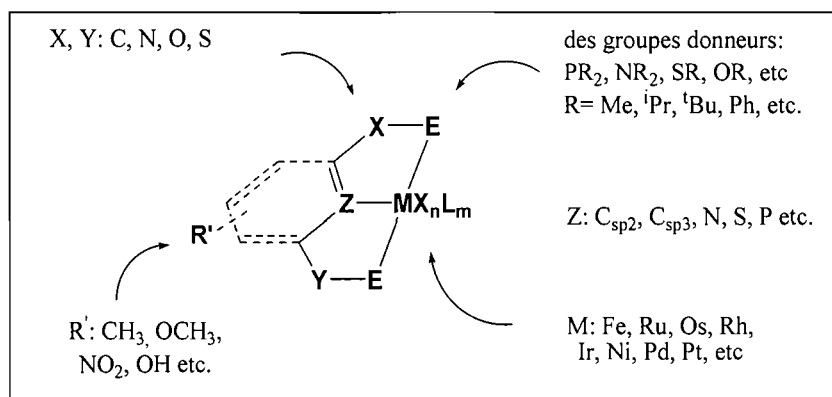
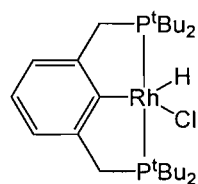


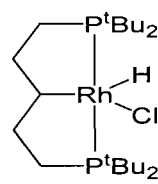
Figure 1.1: Propriétés structurales pour les composés pinceurs

Généralement, les complexes de type pinceur sont constitués d'un ligand avec un squelette aliphatique, aromatique, hétéroaromatique ou un système arène ou hétéroarène polynucléaire (Figure 1.1). Ces ligands peuvent s'attacher sur le métal par les deux groupes donneurs E disposés en trans, comportant habituellement des substituants R aliphatiques ou aromatiques, et par l'intermédiaire d'une liaison σ M-C ou, dans le cas d'un hétérocycle par l'intermédiaire d'une liaison σ M-Z (Z : N, P, S, O etc.). Ainsi, on connaît une grande variété de ligands de type pinceur qui diffèrent par la configuration du ligand, le mode de coordination des atomes impliqués ou par le métal de transition utilisé (Tableau 1.1).

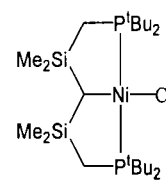
Tableau 1.1: Exemples des différents types de complexes pinceurs.



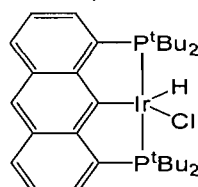
Shaw, 1976^{7a}



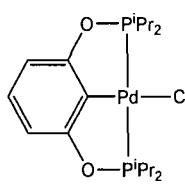
Shaw, 1977^{10a}



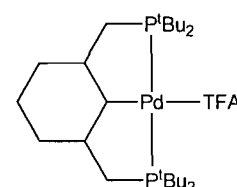
Fryzuk, 1982^{10b}



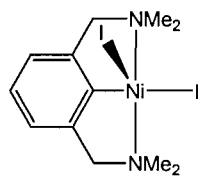
Kaska, Hall, 2001^{10h}



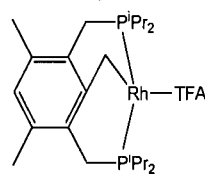
Jensen, 2000^{10g}



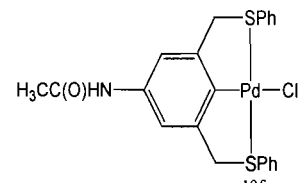
Andersson, 2002¹³



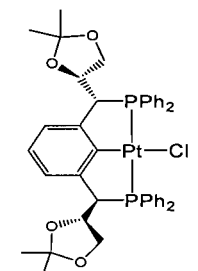
Van Koten, 1983^{10d}



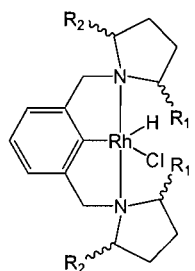
Milstein, 1997^{10e}



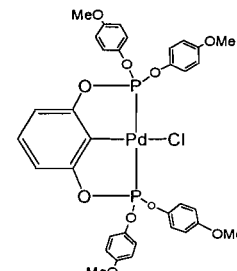
Bergbreiter, 1999^{10f}



Vananzi, 1994^{15a}



van der Kuil, 1994^{10c}



Wingada, 2006^{16b}

Les ligands pinceurs rapportés les plus communs sont ceux de type ECE.^{7,10} Ils s'attachent au métal de façon tridentée en mode méridional par le carbone central de la chaîne alkyle ou aryle et par les deux sites électrodonneurs neutres, comme PR₂, NR₂, AsR₂, OR ou SR, identiques ou différents, disposés en trans l'un par rapport à l'autre; ils apportent donc six électrons au métal. La formule générale des composés est $\kappa^E, \kappa^C, \kappa^E$ -(ligand)MX_nL_m et habituellement on les nomme selon l'identité des atomes attachés au métal, par exemple: PCP, NCN, SCS, PCN, PCO-M, etc.

Généralement, la complexation des ligands pinceurs avec différents métaux se produit avec la formation de deux métallacycles à cinq membres partageant le lien central métal-carbone. Cependant, quelques exemples de complexes pinceurs contenant deux métallocycles à six membres¹¹ ou un métallocycle à cinq et un métallocycle à six ont été rapportés.^{12,18}

Dans le cas des composés pinceurs dont les atomes donneurs neutres E sont disposés en trans, le mode de coordination méridional force le noyau aromatique ou la chaîne aliphatique du ligand pinceur à adopter une configuration proche de la configuration plan carré, particulièrement courante pour les centres métalliques d⁸ (Rh^I, Ir^I, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II}) ou avec la configuration pyramidale à base carrée caractéristique des centres métalliques d⁶ (Ru^{II}, Rh^{III}, Ir^{III}). La liaison σ M-C est stabilisée par ces types de géométries et rend les composés pinceurs thermiquement résistants et stables à l'air et à l'humidité. En conséquence, ils peuvent être manipulés, autant à l'état solide qu'en solution, pendant des semaines sans aucun signe de décomposition. Cette stabilité nous permet de modifier certains aspects du ligand tout en préservant le mode initial de coordination et sans donner lieu à la lixiviation du métal dans les réactions chimiques.⁹

Dans de tels systèmes pinceurs, la corrélation entre la modification des paramètres du ligand et les propriétés du centre métallique est vraiment importante (Figure 1.2). Par exemple, les deux hétéroatomes coordonnés au centre métallique peuvent être des donneurs durs ou mous, ce qui permet la complexation de différents types de métaux. Puisqu'en chimie organométallique seulement certains métaux sont applicables pour une réaction

catalytique, la variation des groupes donneurs offre accès au développement de nouveaux types de catalyseurs. En plus, les effets stériques des ligands déterminés par les groupes donneurs servent à contrôler l'accessibilité sur le métal en alternant la taille des substituants R ou en introduisant des groupes fonctionnels en position α des atomes donneurs. En incluant des groupes chiraux sur cette position, certaines réactions impliquant des substrats prochiraux pourraient être rendues énantiosélectives.

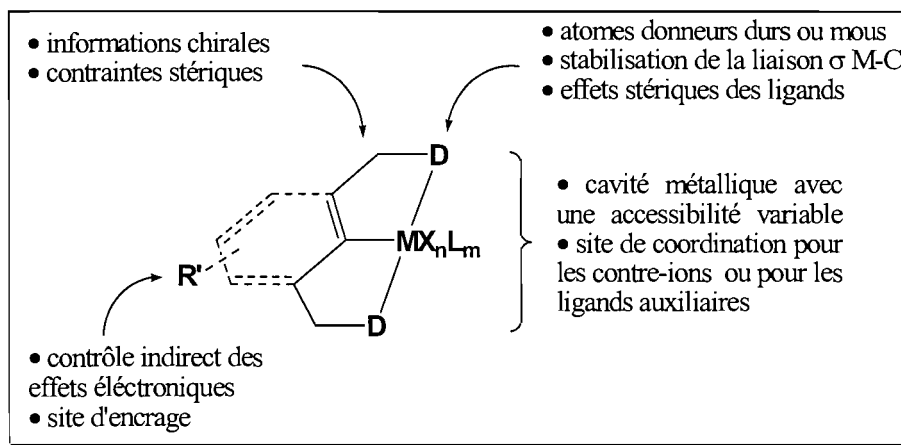


Figure 1.2: Modifications possibles sur le ligand de type pinceur et leur effet sur les propriétés du centre métallique

Certaines de ces modifications auront des conséquences électroniques. Ainsi, des effets électroniques forts sont dus au type d'atomes donneurs liés au métal, au caractère électroattracteur ou électrorépulsif des substituants sur les atomes donneurs et au type de carbone lié directement sur le métal (C_{sp2} vs C_{sp3}). De plus, grâce aux groupes fonctionnels R' ajoutés sur le squelette du ligand, un contrôle indirect des propriétés électroniques sur le métal peut être réalisé. Ces substituants permettent d'enrichir ou d'appauvrir la contribution électronique du lien σ M-C et de stabiliser différents états d'oxydation du métal, sans manifester un effet stérique trop important. La capacité d'un métal dans un complexe organométallique de changer réversiblement son état d'oxydation est souvent cruciale pour une application en catalyse.

En conclusion, on peut dire que les complexes de type pinceur possèdent une balance unique de la stabilité et de la réactivité qui peut être modulée par des modifications systématiques des ligands et/ou du centre métallique. Elle permet l'augmentation de la réactivité du complexe métallique, de la stabilité et de la sélectivité réactionnelle et elle fournit simultanément une large palette de nouvelles applications fondamentales et des possibilités attrayantes pour des applications catalytiques.

1.2 Les complexes pinceurs de type PCP vs POCOP

Parmi les nombreux systèmes pinceurs existants, ceux contenant des ligands pinceurs de type diphosphines PCP, $1,3-(R_2PCH_2)_2C_6H_4$ et $(R_2PCH_2CH_2)_2CH_2$ (R = alkyle ou aryle), rapportés pour la première fois par Shaw et ses collaborateurs il y a 30 ans⁷, sont les plus étudiés. Généralement, les complexes pinceurs diphosphines de type PCP (X = Y = CH₂; R = alkyle ou aryle),^{7,13,14} sont constitués d'un ligand anionique coordonné au centre métallique par les deux atomes de phosphore disposés en trans et par un atome de carbone de type aromatique (C_{sp2}) ou aliphatique (C_{sp3}) (Figure 1.3).

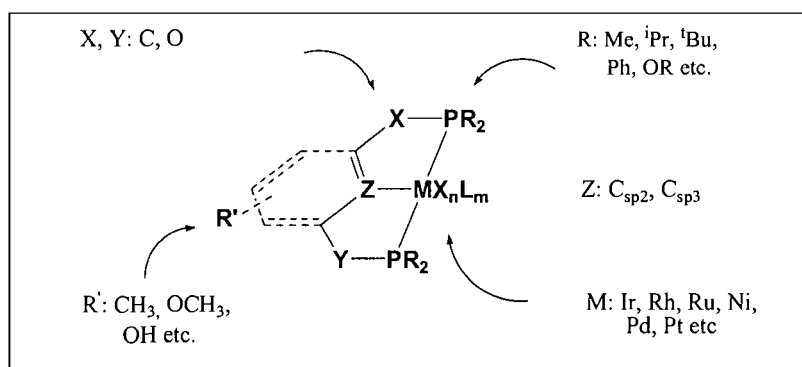


Figure 1.3: Complexes pinceurs de type PCP

De la même manière que pour les autres complexes de type pinceur, les propriétés physico-chimiques, stériques, électroniques et stéréochimiques des composés PCP peuvent

être modulées par différentes modifications systématiques. Ainsi on peut modifier le centre métallique (par exemple sa position dans le système périodique, l'état d'oxydation) et le type de carbone lié directement sur le métal par une liaison σ C-M, présumée directement responsable de la stabilité unique de ces complexes. On peut également modifier les groupes X et Y, la nature des substituants R et on peut introduire sur le squelette du ligand des groupes fonctionnels R', qui permettent un contrôle indirect des propriétés électroniques sur le centre métallique. Mais ces modifications, surtout pour contrôler les propriétés stéréochimiques, sont habituellement difficiles à réaliser et exigent souvent des synthèses à plusieurs étapes à partir de précurseurs assez chers.¹⁵

Par conséquent, plusieurs groupes de recherche ont investi un grand effort pour créer des nouveaux ligands pinceurs moins coûteux, simples à synthétiser et pour lesquels les propriétés stériques, électroniques et stéréochimiques peuvent être modulées plus facilement. Ainsi, en utilisant des voies de synthèse plus simples et des précurseurs moins chers à base de diols aromatiques, des nouvelles générations de ligands pinceurs de type PCP ont été conçues : les ligands diphosphites, X = Y = O; R = O-alkyle or O-aryle,¹⁶ les ligands diphosphinito, X = Y = O; R = alkyle ou aryle¹⁷ et les ligands phosphino-phosphinites, X = CH₂, Y = O; R = alkyle ou aryle (Fig. 1.3).¹⁸

Les complexes pinceurs de type diphosphinito, abrégés POCOP, ont été synthétisés pour la première fois en 2000, par Jensen et ses collaborateurs. Ils ont été inspirés dans leur travail par les résultats obtenus par Beller et Zapt qui ont découvert une remarquable augmentation de l'activité catalytique dans le couplage de Heck en utilisant les phosphites au lieu des phosphines dans le mélange réactionnel¹⁹ et par Bedford *et al.* qui ont trouvé que les complexes [Pd{ μ -Cl}{C₆H₂-2-{OP(OR)₂}-3,5-(*t*-Bu)₂}]₂ et [PdCl{PPh₃}{C₆H₂-2-{OP(OR)₂}-3,5-(*t*-Bu)₂}] (R= C₆H₃-2,4-(*t*-Bu)₂) sont des précurseurs extrêmement actifs pour l'oléfination catalytique des bromures d'aryle.²⁰ Une espèce à base d'un ligand pinceur PCP constituée d'un cycle benzénique lié aux atomes de phosphore par deux atomes électronégatifs d'oxygène devrait être un excellent catalyseur pour la réaction de

couplage de Heck. Ainsi, le premier complexe pinceur diphosphinito POCOP de palladium $\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{PdCl}$ a été synthétisé et rapporté dans la littérature (Figure 1.4).^{17a}

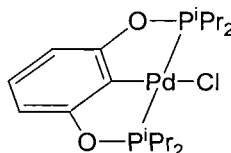


Figure 1.4: Le premier complexe pinceur de type POCOP rapporté

Depuis son apparition, un nombre croissant de groupes de recherche a été attiré non seulement par la voie de synthèse très simple et moins coûteuse de cette classe de ligands mais aussi par leur conversion aisée en divers systèmes catalytiques qui se sont avérés plus efficaces que leurs homologues PCP dans certaines réactions catalytiques.²¹

1.3 Synthèse des ligands pinceurs de type POCOP

La synthèse des ligands pinceurs de type diphosphinito (POCOP), facilement réalisée à partir des précurseurs moins chers, contraste avec les procédures synthétiques générales utilisées pour la préparation de leurs homologues PCP. Ces ligands peuvent être convenablement préparés avec de très bons rendements (~95%) par la réaction d'un diol aromatique approprié avec la chlorophosphine désirée, en présence d'une base (Figure 1.5).

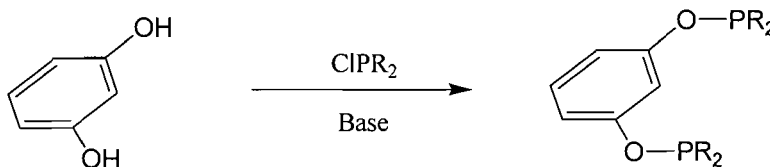


Figure 1.5: Synthèse des ligands pinceurs diphosphinito $\{1,3-(\text{R}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$

Généralement, les approches synthétiques utilisées pour la préparation des ligands de type diphosphinito dépendent du type de la phosphine choisie, plus précisément de l'encombrement stérique des substituants liés directement aux atomes de phosphores. Une première approche a été développée par Jensen *et al.* en 2000,^{17a} pour la synthèse du premier ligand pinceur diphosphinito, $\{1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$. En général, cette approche est utilisée pour l'addition du chlorure de diisopropylphosphine aux diols aromatiques appropriés (résorcinol ou un dérivé), dans le THF, en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) comme base. À cause de la réactivité très élevée du chlorure de diisopropylphosphine l'addition se fait à 0 °C et par la suite, le mélange réactionnel est agité 24 h, à la température de la pièce (Fig. 1.6).

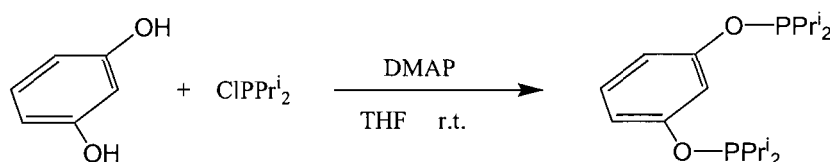


Figure 1.6: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$ développée par Jensen *et al.*

Une tentative infructueuse de synthétiser un complexe pinceur aliphatique de type $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ a été faite par Andersson *et al.*²² Pourtant, ils ont synthétisé un ligand diphosphinito aliphatique à base de cyclohexanediol $\{\text{cis, trans-}1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\}$, le seul de ce type à notre connaissance, dans des conditions similaires mais en utilisant le n-BuLi comme base.

Une deuxième approche repose sur l'addition d'une phosphine moins réactive à un diol aromatique en présence d'une base, à haute température. Ainsi, Bedford *et al.* ont additionné le chlorure de diphenylphosphine au résorcinol dans le toluène, en présence de triéthylamine, le mélange réactionnel étant chauffé à reflux pendant 18 heures (Figure 1.7).^{17c}

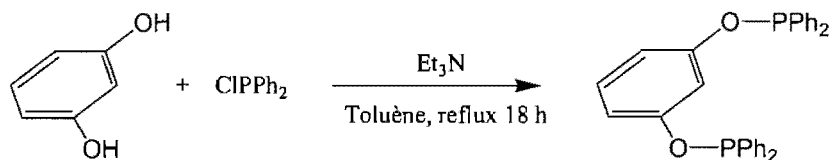


Figure 1.7: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$ développée par Bedford *et al.*

Brookhart *et al.* ont additionné le chlorure de di-tertbutylphosphine au diol aromatique approprié dans le THF, en utilisant comme base l'hydruide de sodium (Figure 1.8), une procédure qui nécessite aussi du chauffage mais le temps de réaction est plus court ($\sim 2\text{h}$).²³

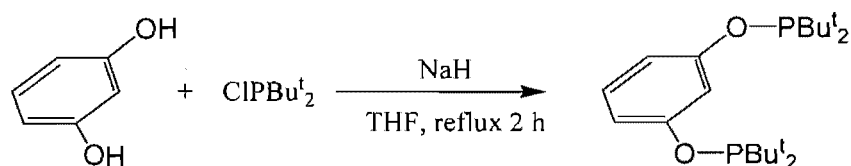


Figure 1.8: Voie de synthèse du ligand $\{1,3-(t\text{-Bu}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$ développée par Brookhart *et al.*

Ces approches extrêmement efficaces qui favorisent la conversion quantitative des diols aromatiques ne sont limitées que par la nature très sensible à l'air des ligands, excepté $\{1,3-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$ qui est stable. Elles présentent l'avantage d'être «propres» puisque le seul produit secondaire de réaction est la base protonée, facile à éliminer par extraction et les produits finaux, généralement de pureté très élevée, peuvent être utilisés dans les réactions de cycloméallation sans nécessiter une purification supplémentaire.

En solution, les ligands pinceurs de type diphosphinito peuvent être caractérisés par spectroscopie RMN ^1H , ^{13}C et ^{31}P , cette dernière étant la plus illustrative. Généralement, le spectre $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ montre un signal (un singlet) en accord avec la présence d'un seul type de phosphore ou deux signaux en accord avec la présence de deux types différents d'atomes de phosphore. Dans le cas des groupes OPR_2 on observe un très fort déplacement du signal à plus faible champ (entre 100 et 160 ppm), en contraste avec le ligand pinceur de type

phosphine ($\text{CH}_2\text{-PR}_2$) pour lequel un déplacement à plus haut champ est observé (entre 10 et 30 ppm).

1.4 Synthèse des complexes pinceurs de type POCOP

Contrairement aux composés pinceurs de type PCP, la liste des complexes pinceurs diphosphinito POCOP connus est beaucoup moins exhaustive. De l'ensemble des éléments de transition, le palladium constitue le métal le plus utilisé, quoique quelques exemples de complexes de Ir, Pt, Rh, Ru et Ni aient aussi été publiés.

La plupart des complexes pinceurs de type diphosphinito rapportés jusqu'à maintenant ont été synthétisés par l'activation de la liaison C-H, une méthode directe et simple de cycloméallation. Cette méthode est particulièrement attractive pour la formation d'une nouvelle liaison M-C parce qu'elle ne nécessite pas une préfonctionnalisation du ligand pinceur pour favoriser la cycloméallation régiosélective (Figure 1.9).

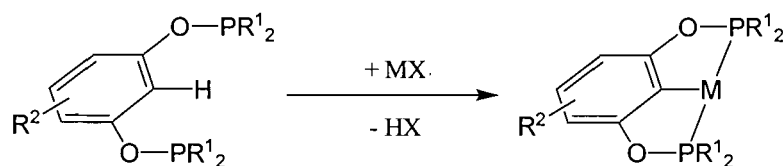


Figure 1.9: Activation directe de la liaison C-H du ligand pinceur

Parmi les méthodes de synthèse des complexes pinceurs PCP développées (activation C-H, transmétallation²⁴, transcycloméallation²⁵) l'activation de la liaison C-H suivie par une cycloméallation est la plus rencontrée. Elle a été utilisée avec succès depuis 1976, pour la complexation d'une large variété de métaux de transition avec des ligands PCP, les conditions de réactions dépendant du centre métallique mais aussi des groupes substituants sur les atomes de phosphores. Généralement, quand des substituants plus encombrants, par exemple le groupe *t*-Bu, sont utilisés, la cycloméallation nécessite des températures très élevées et des temps de réaction longs. Par contre, des températures plus

basses peuvent être utilisées et les temps de réaction sont plus courts quand les substituants sont moins volumineux comme Ph, *i*-Pr, PhCH₂ etc. Généralement, cette méthode n'est pas souhaitable pour les synthèses des complexes à base de ligand pinceurs ayant des substituants encombrants et/ou instables.

Une nouvelle stratégie dans la synthèse des complexes pinceurs de type POCOP, développée en 2006 par Kimura et Uozumi,²⁶ permet, grâce à une réaction d'addition oxydante, de lier le palladium au cycle aromatique du 2-iodorésorcinol avant la formation du ligand et d'obtenir un précurseur qui s'est avéré très efficace. L'addition électrophile des groupes (R₂P-) aux oxygènes hydroxyliques du précurseur, dans le toluène et en présence du NEt₃, conduit à la formation in situ du ligand, suivie par la cycloméallation (Figure 1.10).

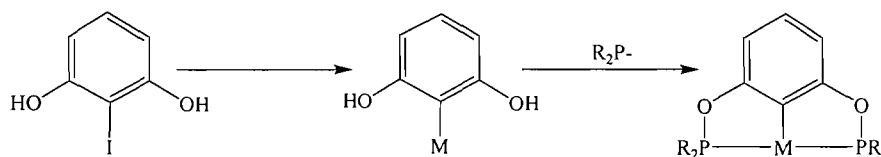


Figure 1.10: Nouvelle stratégie pour la synthèse des complexes pinceurs

Cette dernière approche offre la possibilité de synthétiser un précurseur de palladium(II) à base de diol, stable à l'air, qui réagit facilement à la température de la pièce avec différentes phosphines, indifféremment de l'encombrement stérique des substituants.

1.4.1 Complexes pinceurs palladium-diphosphinito.

Le palladium est l'un des métaux de transitions qui offre le plus de possibilités en matière de réactions catalytiques. Les nombreuses réactions mises au point depuis une trentaine d'années et le nombre croissant des publications scientifiques qui lui sont consacrées en témoignent. À cela on peut voir une double raison : d'une part sa grande

tolérance envers les groupements fonctionnels et, d'autre part, les multiples possibilités qu'il offre pour la création de liaisons carbone-carbone et carbone-azote.

Comme mentionné plus haut, le premier complexe POCOP de palladium(II) a été synthétisé en 2000 par Jensen *et al.*^{17a} grâce à une réaction de cycloméallation directe par l'activation de la liaison C-H du ligand $\{1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ en présence de $(\text{COD})\text{PdCl}_2$. Après un reflux de 5 h dans le toluène le complexe a été isolé avec un rendement de 90 % (Figure 1.11).

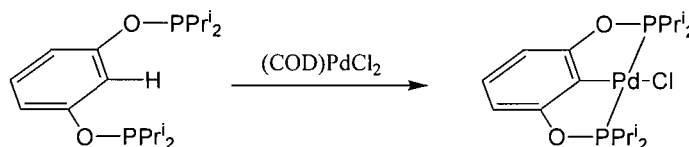


Figure 1.11: Synthèse du premier complexe POCOP: $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{PdCl}]$

À la fin de la même année, Bedford *et al.*²³ ont isolé deux complexes de palladium(II) par la réaction entre le ligand $\{1,3-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ à base de diphenylphosphine et le trifluoroacétate de palladium en utilisant la même voie de synthèse (Figure 1.12). Évidemment, les conditions de réactions utilisées ont été plus douces, le groupe phényle étant un substituant moins encombrant. Après deux heures d'agitation à la température de la pièce, les composés ont été obtenus avec un bon rendement.

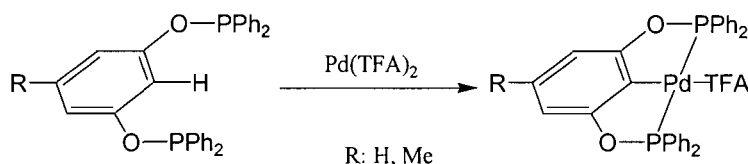


Figure 1.12: Synthèse des complexes $[2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{R}]\text{Pd-TFA}$

Trois ans plus tard, la synthèse d'un ligand POCOP asymétrique par Jensen et Yamamoto a permis l'obtention d'une série de complexes de Pd(II) contenant un métallocycle à cinq et un métallocycle à six (Figure 1.13). Ces complexes ont été étudiés

dans la réaction catalytique d'alkylation allylique entre l'acétate de cinnamyle et le diméthylmalonate de sodium afin d'évaluer l'influence de la structure de ce type de ligand et de la présence des anions liés ou non-liés sur la régiosélectivité. Des analyses détaillées ont montré que les complexes de palladium(II) à base du ligand non symétrique bis(phosphinito) sont beaucoup plus réactifs que les complexes de palladium(II) à base du ligand symétrique bis(phosphinito). Cette augmentation de l'activité catalytique a été expliquée par la présence du cycle à six à l'origine d'une plus grande flexibilité de la structure du complexe pinceur et d'une augmentation de l'angle P-M-P.¹⁸

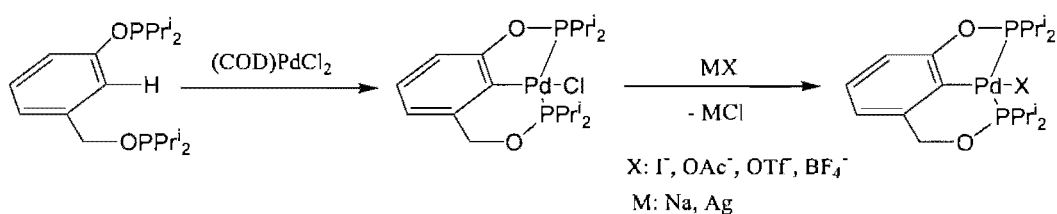


Figure 1.13: Synthèse du complexe $[\text{C}_6\text{H}_3(i\text{-Pr}_2\text{PO})\text{-}2\text{-(CH}_2\text{OP}(i\text{-Pr})_2\text{-}6)]\text{PdCl}$ et de ses dérivés

En 2006, par la voie de synthèse électrophilique décrite un peu plus haut, Kimura et Uozumi²⁶ ont synthétisé cinq complexes pinceurs diphosphinito de palladium en utilisant des phosphines différentes (Tableau 1.2). Ils ont montré que par cette voie de synthèse, la complexation est possible dans des conditions très douces en termes de température, avec des temps de réaction restreints et des rendements de 82 à 96 % et cela indépendamment de l'encombrement stérique des substituants sur les atomes de phosphore (Figure 1.14).

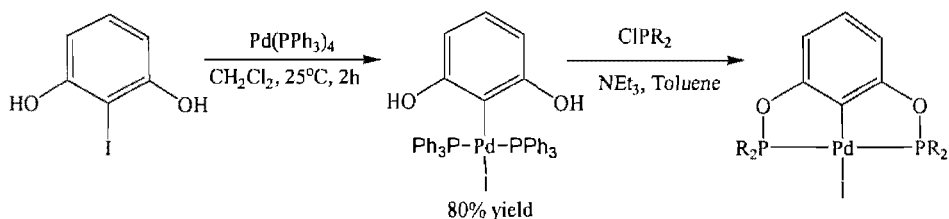
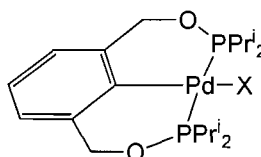


Figure 1.14: Stratégie synthétique par la voie électrophilique

Tableau 1.2: Synthèse des complexes POCOP-Pd par la voie électrophilique

No.	R	Temp.(°C)	Temps (h)	Rendement (%)
1	C ₆ H ₅	25	1	92
2	2-CH ₃ C ₆ H ₄	25	24	92
3	CH ₃ CH ₂	25	0.5	86
4	(CH ₃) ₂ CH	25	1	95
5	cyclo-C ₆ H ₁₁	25	3	82
6	(CH ₃ CH ₂) ₂ N	25	1	94

Très récemment (2007) David Morales-Morales en collaboration avec Craig Jensen a publié la synthèse du ligand pinceur {1,3-(*i*-Pr₂POCH₂)₂C₆H₄}.²⁷ La complexation de ce ligand avec (COD)PdCl₂ a conduit à un complexe pinceur à six membres qui a montré dans la réaction de Heck avec le chlorure de benzène une activité catalytique supérieure à son homologue {1,3-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₄} (Figure 1.15).

**Figure 1.15:** Complexe POCOP de type pinceur à six membres

1.4.2 Complexes pinceurs iridium-diphosphinito.

La première série de complexes pinceurs de type POCOP à base d'iridium a été synthétisée et rapportée au début de l'année 2004, par Brookhart *et al.*^{21c,28} grâce à la réaction de cyclométallation directe par l'activation de la liaison C-H du ligand aromatique {1,3-(*t*-Bu₂O)₂C₆H₂-R} en présence du (COD)IrCl₂ (Figure 1.16).

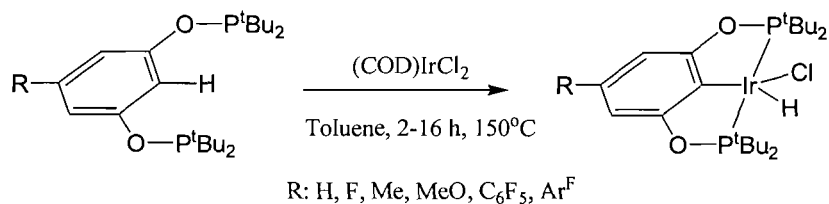


Figure 1.16: Complexes pinceurs iridium-diphosphinito synthésisés par Brookhart et *al.*

L'étude de la réactivité de ces complexes a montré des transformations stœchiométriques très intéressantes. Ainsi, des nouveaux types de complexes hydrure, carbonyle et (tolyl)hydrure ont été synthésisés (Figure 1.17).

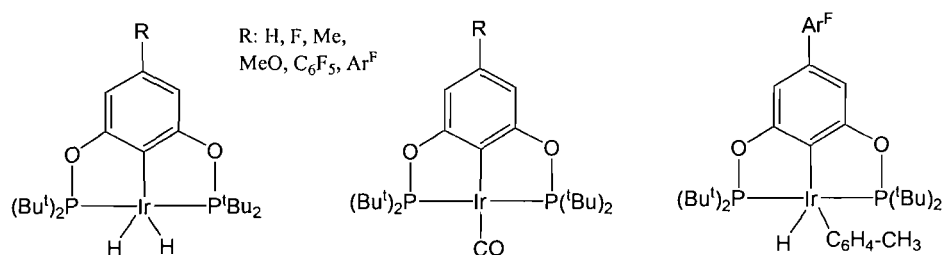


Figure 1.17

Quelques mois plus tard, Morales-Morales et Jensen^{17d} ont publié la synthèse d'un complexe diphosphinito d'iridium mais en utilisant un ligand pinceur de type POCOP à base d'isopropyle [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{IrClH}$] converti en complexe tétrahydure [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{IrH}_4$] en présence du LiBEt₃H, sous atmosphère de dihydrogène (Figure 1.18).

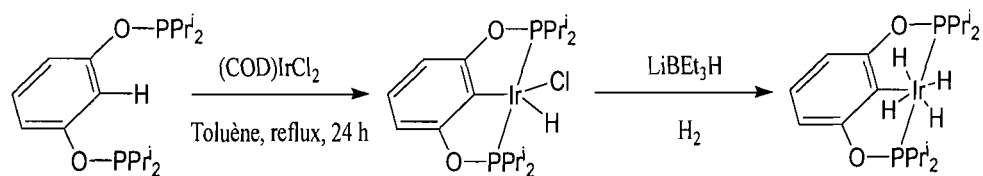


Figure 1.18: Synthèse des complexes [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{IrClH}$] et [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{IrH}_4$]

1.4.3 Complexes pinceurs diphosphinito de Pt, Ru, Rh, et Ni.

Plus récemment, en 2006, quelques complexes pinceurs de Pt, Ru, Rh et Ni ont été rapportés, l'intérêt pour cette classe de composés étant de plus en plus important. La réaction de cyclométabolisation directe par l'activation de la liaison C-H entre $\text{PtCl}_2(\text{SEt}_2)_2$ et le ligand pinceur $\{1,3-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$ a conduit à un complexe pinceur diphosphinito POCOP de platine(II), le seul de ce type rapporté dans la littérature, par Jensen et Morales-Morales (Figure 1.19).^{17e}

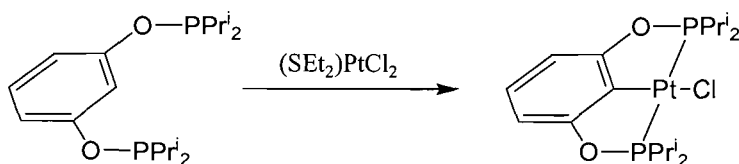


Figure 1.19: Synthèse des complexes $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{PtCl}]$

En utilisant la même procédure, Milstein^{17e} a synthétisé le premier complexe POCOP de rhodium par la réaction entre $[\text{Rh}(\text{COE})_2(\text{THF})_2][\text{BF}_4]$ (COE = cyclooctène) et le ligand 1,3-(di-isopropylphosphino)-2-méthylrésorcinol, à température ambiante. L'étude de la réactivité de ce complexe, par des réactions de substitution au centre métallique, a offert la possibilité de synthétiser d'autres dérivés (Figure 1.20).

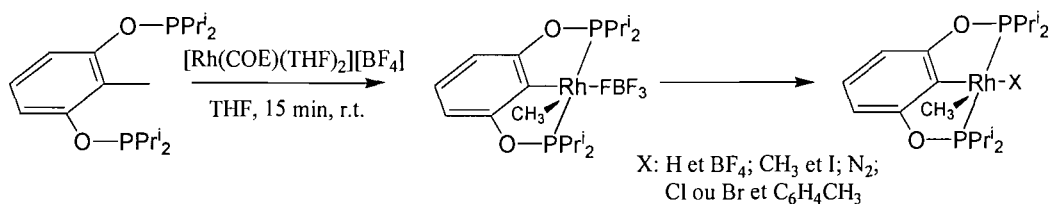


Figure 1.20: Synthèse du complexe $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Rh}(\text{CH}_3)\text{BF}_4]$ et ses dérivés

Les premiers complexes de ruthénium ont été synthétisés et rapportés par Bedford et Scully. Ils ont montré que la réaction de cyclométabolisation est possible entre les ligands diphosphinito et le ruthénium. De plus, quand des groupes encombrants, tel que *t*-Bu, sont

ajoutés sur le cycle du résorcinol, une accélération significative de l'activation de la liaison C-H a été observée, l'effet électronique des substituants étant très important (Figure 1.21).^{17g}

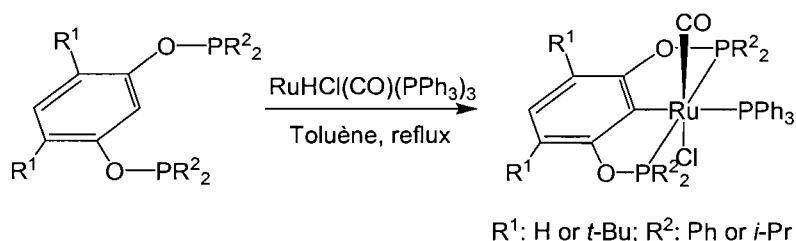


Figure 1.21: Synthèse du complexe [RuCl(POCOP)(CO)(PPh₃)]

En 2006, le premier complexe pinceur POCOP de Ni(II), (2,6-(Ph₂PO)₂C₆H₃)NiCl, a été rapporté par Morales-Morales *et al.*²⁹ Ce complexe, le seul de ce type à notre connaissance, a été synthétisé grâce à la réaction de cycloméatallation directe entre le ligand aromatique de type pinceur {1,3-(Ph₂PO)₂C₆H₄} et NiCl₂ (Figure 1.22).

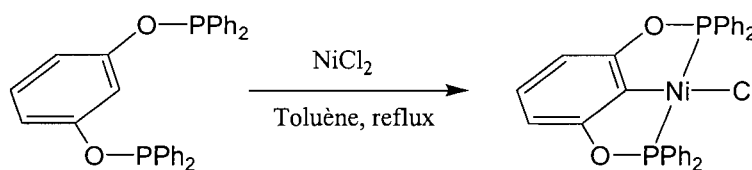


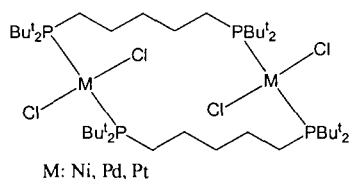
Figure 1.22: Synthèse du complexe [(2,6-(Ph₂PO)₂C₆H₃)NiCl]

1.5 Intermédiaires possibles dans le processus de cycloméatallation

Parmi les méthodes de synthèse des complexes pinceurs PCP développées, l'activation de la liaison C-H est l'approche la plus directe et de loin la plus rencontrée. Il est présumé que le processus de cycloméatallation consiste en une coordination η^2 du centre métallique par les deux groupes donneurs du ligand pinceur qui place la liaison centrale C-

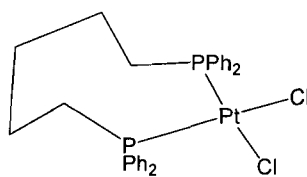
H dans une orientation agostique favorable pour l'activation. Mais, dans de rares situations, des complexes présentant des interactions de type η^2 -C-H ont été isolés comme des intermédiaires non-cyclométallés dans le processus de formation de pinceurs (Tableau 1.3).³⁰

Tableau 1.3: Exemples des différents types de complexes non-cyclométallés.

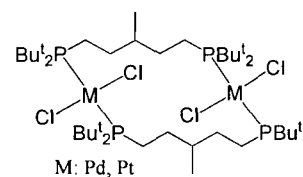


Shaw, 1979^{7b}

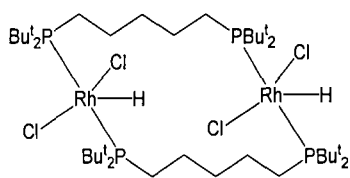
Castonguay, 2006³¹



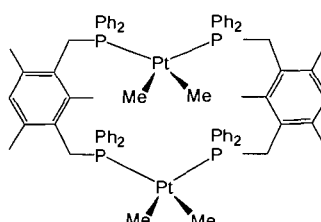
Shaw, 1979^{7b}



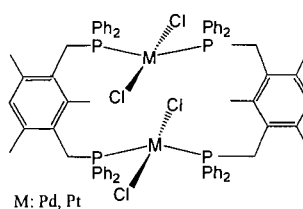
Shaw, 1980^{14a}



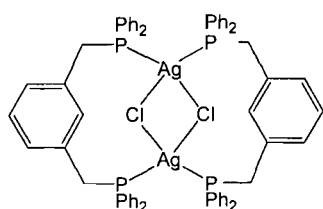
Shaw, 1980^{14b}



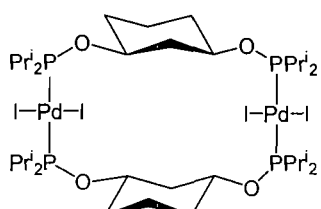
Milstein, 1996³²



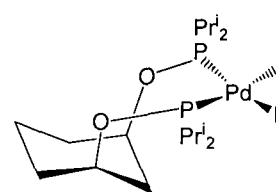
Milstein, 1996³²



Venanzi, 1995³³



Andersson, 2000²²



Andersson, 2000²²

Les premiers exemples de complexes non-métallés isolés, la plupart caractérisés par rayon X, sont de type *trans*-2:2, *cis*-2:2, *trans*-1:1 et *cis*-1:1. Généralement, ils ont été synthétisés par la réaction entre différentes diphosphines aliphatiques $(R_2PCH_2CH_2)_2CHR'$

(R= Ph, *t*-Bu; R'= H, Me), $(R_2PX)_2C_6H_{10}$ (R= Ph, *i*-Pr; X= O, CH₂ ou aromatiques $(Ph_2PCH_2)_2C_6HR_3$ (R= H, Me) et des précurseurs de Pd, Pt, Rh ou Ni.

Parce que la majorité de ces complexes peut être facilement cyclométallée soit par sublimation, soit par chauffage ou soit par la présence des acides ou des bases, ils pourraient être considérés comme des intermédiaires dans le processus de cyclométallation. Mais, dans quelques situations, les complexes obtenus dans les réactions entre les ligands de type pinceur et les précurseurs métalliques ont été isolés comme de simples chélates bidentates qui n'ont pas donné lieu à la dernière étape, la cyclométallation. Leur conversion en complexes de type pinceur nécessite probablement des conditions plus rudes.

1.6 Potentiel catalytique des complexes pinceurs de type POCOP

L'importance de la catalyse en chimie n'est plus à démontrer. Qu'il s'agisse de catalyse homogène ou hétérogène, les progrès constants observés dans cette discipline prouvent à l'évidence l'intérêt qu'elle suscite. Par la possibilité qu'elle offre d'améliorer les rendements des réactions chimiques en abaissant leurs seuils énergétiques, la catalyse ouvre une voie majeure dans la direction du développement durable et de la chimie verte qui constituent les grands défis de ces prochaines années.

L'efficacité d'un catalyseur est caractérisée par sa productivité symbolisée par le TON (= turnover number) qui est le rapport du nombre de moles de produit formé sur le nombre de moles de catalyseur. Le TON doit généralement être supérieur à 1000 pour des produits à haute valeur ajoutée et supérieur à 50000 pour des produits moins coûteux ou synthétisés à grande échelle. Enfin, l'activité du catalyseur (TOF = turnover frequency ou TON/h) doit être supérieure à 500 h⁻¹ pour des synthèses à petite échelle et supérieure à 10000 h⁻¹ pour des grandes échelles de production.

A cet égard, les complexes pinceurs de type diphosphinito synthétisés dans les six dernières années émergent comme une nouvelle classe de catalyseurs efficaces dans la formation des liens C—C, C—N et C—O. Cette méthodologie catalytique de couplage a

connu une rapide expansion et se trouve désormais largement utilisée pour la synthèse de différentes classes de produits depuis les substances naturelles jusqu'aux matériaux organiques (médicaments, pesticides).

Les derniers résultats rapportés sur cette classe de complexes ont montré que des complexes de Pd, Ir, Ru, Rh et Pt à base de ligands POCOP se sont avérés être des catalyseurs très efficaces. À date, des résultats remarquables ont été obtenus dans les réactions catalytiques de couplage C-C qui permettent de coupler des alcènes à des dérivés halogénés aromatiques ou vinyliques (réactions de type "Heck"),^{21a,b,10g,34} des acides arylboroniques à des halogénures aromatiques (réactions de type "Suzuki")^{23,34} et de coupler des halogénures d'aryles à des alcynes terminaux (réactions de type "Sonogashira").³⁵ Des résultats remarquables ont aussi été obtenus dans la réaction de déshydrogénation des alcanes en alcènes, les catalyseurs diphosphinito étant plus réactifs que leurs homologues PCP.

La réaction de Heck est l'une des méthodes les plus importantes pour générer de nouvelles liaisons carbone-carbone (Figure 1.23).³⁶ Bien que de nombreux complexes de palladium(0) et de palladium(II) soient utilisés pour cette réaction, les palladacycles comptent parmi les espèces les plus actives.³⁷ Leur réactivité provient en grande partie de leur durée de vie due à leur structure chélate, robuste. Dans ce contexte, la catalyse mettant en jeu des complexes de pinceurs a permis d'obtenir des valeurs de TON impressionnantes lors de la réaction de couplage d'iodo- et bromoaryles à des oléfines. Un grand nombre de catalyseurs extrêmement actifs est présent dans la littérature, allant jusqu'à des concentrations très faibles (10^{-7} % molaire) du catalyseur et des rendements souvent supérieurs à 90%.^{38,10e, 39,20}

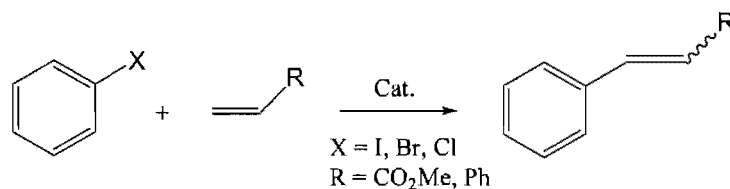


Figure 1.23: La réaction de couplage Heck

Par exemple, pour les composés iodés, le complexe $[\text{Pd}(\text{PCP})(\text{TFA})]$, **A**, possède un TON de 520000,^{10c} tout comme le composé saturé **B** (Figure 1.24).^{13a} Mais l'utilisation de phosphinites et l'introduction de groupements aryloxy dans **C** porte le TON à 8.9 millions et constitue à ce jour le meilleur TON obtenu pour la réaction de Heck des dérivés iodés avec un ligand pinceur.^{21a}

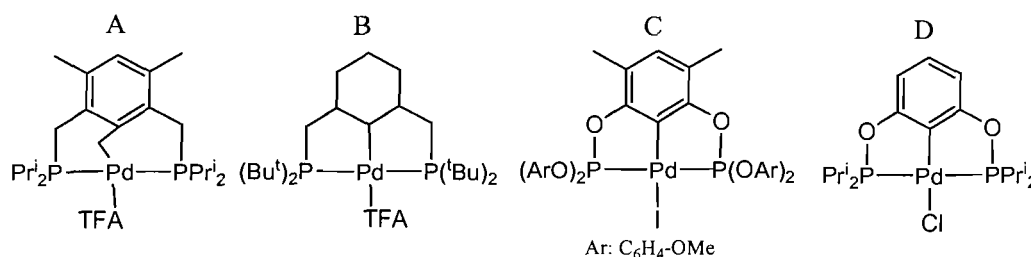


Figure 1.24: Les meilleurs catalyseurs pinceurs pour la réaction de Heck

L'efficacité catalytique pour le complexe phosphinito $[(\text{POCOP})\text{-PdCl}]$, **D**, synthétisé par Morales-Morales et Jensen est inférieure à celle de **A**, **B** et **C** pour les composés iodés. Par contre, ce complexe a montré la plus haute activité catalytique à ce jour pour les composés bromés (141 860 TON)^{17a} et surtout pour les composés chlorés (1204 TON),^{10g} en contraste avec leurs homologues PCP qui sont moins actifs.

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour la réaction de Heck. Milstein propose un cycle catalytique faisant intervenir les espèces palladium(0) /palladium(II),^{10c} tandis que Jensen fait intervenir un mécanisme de type palladium(II)/palladium(IV) qui commence par une addition oxydante de l'alcène suivie de l'élimination d'HCl (Figure 1.25).^{21b} Beletskaya et Cheprakov proposent la décomplexation d'une des phosphines chélates.^{37g} Les deux sites vacants sur le métal sont ensuite occupés lors de l'addition oxydante de l'halogénure aromatique. L'élimination réductrice du produit de couplage carbone-carbone régénère le catalyseur.

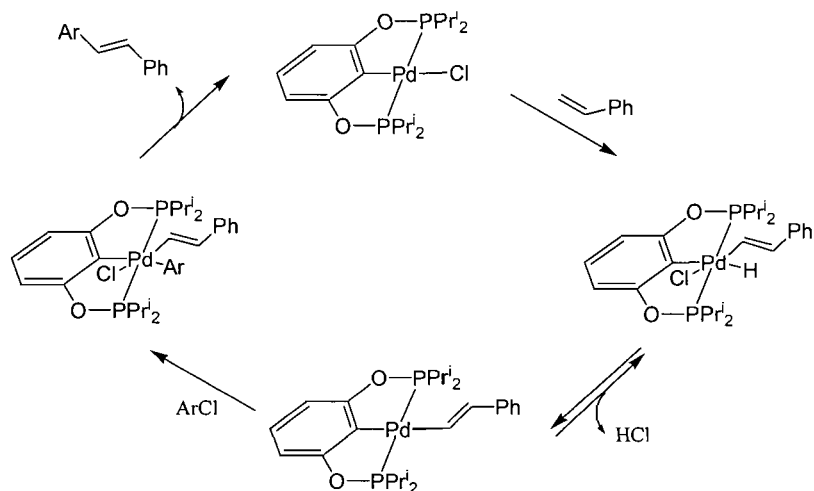


Figure 1.25: Le mécanisme proposé pour l'oléfination catalytique des chlorures d'aryles par $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{PdCl}]$

Le couplage de Suzuki, similaire au couplage de Heck du point de vue mécanistique, consiste en la réaction entre des halogénures aromatiques et des acides arylboroniques, en présence d'une base. Par rapport à cette réaction les complexes pinceurs PCP n'ont pas été vraiment étudiés, leur activité catalytique n'étant pas très remarquable. Mais, pour la première fois les complexes pinceurs diphosphinito $\{(2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-R})\text{Pd-TFA}$ ($\text{R} : \text{H, Me}$) synthétisés très facilement à partir de précurseurs moins chers par Welch *et al.*²³ ont montré une activité catalytique puissante (190 000 TON), pouvant être considérés comme des catalyseurs idéaux pour le couplage de Suzuki (Figure 1.26).

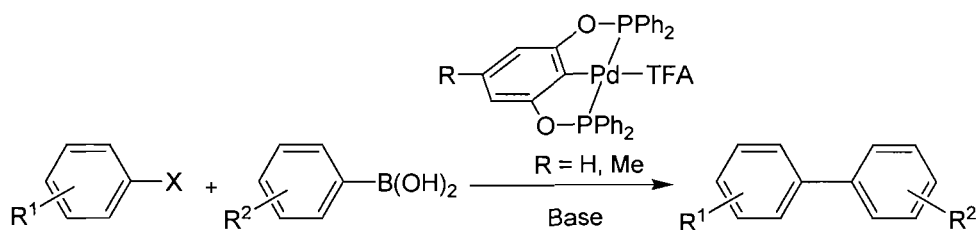


Figure 1.26: Le couplage de Suzuki catalysé par les complexes pinceurs diphosphinito $[\{(2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{-R})\text{Pd-TFA}]$ $\text{R} : \text{H, Me}$

Jusqu'à 2004 les complexes pinceurs PCP d'iridium (Figure 1.27) étaient considérés comme les catalyseurs les plus efficaces dans la réaction de déshydrogénation incluant la déshydrogénation des alcanes en alcènes, des cycloalcanes en cycloalcènes et arènes, de tétrahydrofuranes en furanes et d'éthylbenzène en styrène,^{40,41,42,43} et ce malgré leur grande sensibilité à l'air, à l'humidité et même à l'azote.

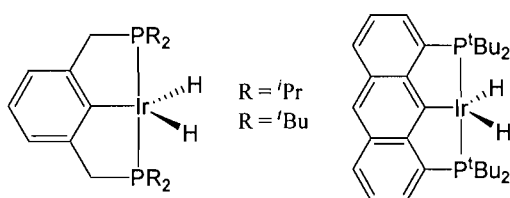


Figure 1.27: Complexes PCP d'iridium actifs dans la réaction de déshydrogénation

Mais, les complexes pinceurs d'Ir de type diphosphinito synthétisés et rapportés par Brookhart *et al.* en 2004^{21c,28}, stables à l'air et à l'humidité, ont montré pour la réaction de déshydrogénation une activité catalytique nettement supérieure à celle des complexes pinceurs de type PCP (de ~250 TON à ~2000 TON).

Les complexes pinceurs de type diphosphinito se sont aussi avérés actifs dans d'autres transformations organiques telles que le couplage de Stille,³⁴ les réactions d'alkylation allylique, de stannylation allylique,⁴⁴ d'allylation des aldéhydes et des imines⁴⁵ ou d'arylation des cétones⁴⁶ qui permettent l'accès à une large gamme de composés.

Tous ces résultats montrent la richesse de la chimie de synthèse autour du squelette POCOP, bien qu'elle ait été jusqu'alors, relativement peu explorée, et indiquent plus encore les opportunités à saisir concernant leur application en catalyse.

1.7 Description des Travaux

Le chapitre 1 consiste en une revue bibliographique destinée à situer ce travail par rapport aux connaissances actuelles. Dans un premier lieu, une présentation est faite sur les aspects généraux des ligands pinceurs, suivie par une discussion sur les complexes pinceurs de type PCP et POCOP et leurs applications catalytiques, en terminant par la description des travaux.

Le chapitre 2 est reproduit d'un article déjà publié : voir Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chemical Communications*, **2007**, 978. Cet article est plus particulièrement consacré à la préparation et à la caractérisation des deux espèces représentatives de la première série aromatique $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ et de la première série aliphatique $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ des complexes pinceurs diphosphinito de nickel(II) synthétisées : $[\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{NiBr}]$ et $[\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiBr}]$. La facilité d'oxydation du second composé a permis la synthèse du premier complexe pinceur POCOP de nickel(III), l'espèce pentacoordinée à 17-électrons $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{-Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$ dont la préparation et la caractérisation sont aussi décrites dans ce chapitre. Les études préliminaires de sa réactivité ont démontré qu'il présente une activité catalytique importante dans la réaction de Kharasch.

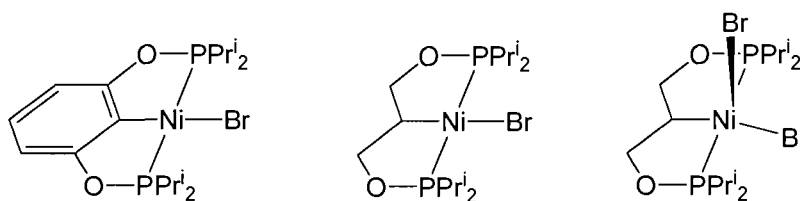


Figure 1.28: Composés pinceurs POCOP de Ni(II) et Ni(III)

Le chapitre 3, la reproduction d'un article déjà publié: voir Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics*, **2007**, 26, 4321, présente la suite de nos résultats concernant la synthèse, la caractérisation et la réactivité des nouvelles séries de composés de type pinceur de Ni(II) et de Ni(III) à base de ligands diphosphinito POCOP, $\{1,3-(i-$

$\text{Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4\}$ et $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}$. Ce travail a permis d'établir des voies de synthèse fiables pour les complexes pinceurs halogénés POCOP-NiX (X= Cl, Br, I) en utilisant des précurseurs de nickel plus réactifs tels que $(\text{THF})_{1.5}\text{NiCl}_2$, $(\text{THF})_2\text{NiBr}_2$ ou $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{NiBr}_2$ et $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{NiI}_2$ et la DMAP comme base. Cette voie de synthèse a été optimisée de point de vue du temps de réaction et de la température. Les composés pinceurs halogénés synthétisés ont servi de précurseurs pour l'obtention d'une autre variété de composés pinceurs neutres $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-X}$ (X= OSO_3CF_3 , Me, Et), cationiques $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-L}$ (L= CH_3CN , $\text{CH}_2=\text{CH-CN}$) et des espèces $\text{Ni}^{\text{III}}\text{-X}_2$ (X= Cl, Br). Les études de la réactivité de ces composés sont approfondies dans ce chapitre. La réaction d'addition du CCl_4 aux différentes oléfines (réaction de Kharasch), catalysée par l'espèce Ni^{III} a été étudiée en détail. Des études préliminaires de réactivité catalytique d'une espèce cationique sont également décrites et semblent démontrer que cette espèce peut promouvoir l'addition de type Michael avec de bons rendements.

Le chapitre 4 reproduit aussi un article déjà publié: voir Pandarus, V.; Castonguay, A.; Zargarian, D. *Dalton Trans.*, **2008**, 4756. Cet article décrit la synthèse et la caractérisation de deux complexes non-cyclométallés de Ni à base de ligands pinceurs de type diphosphinito $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ et de type pyrazole, $(\text{pz}^*\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ POCOP liés au métal de façon bidentate. Cet étude est continuée dans **le chapitre 5** et décrit la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux composés bidentés de palladium(II) synthétisés par la complexation de deux ligands pinceurs aliphatiques de type diphosphinito $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ comportant des groupes alkyles différents sur les atomes de phosphore, le ligand $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ et le nouveau ligand $(t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$, ainsi que les études préliminaires pour leur cyclométallation.

Le chapitre 6 consistera en une revue des résultats, une discussion sur l'ensemble du projet et quelques perspectives.

Références

- ¹ Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, United Nations Framework Convention on Climate Change, **1997**.
- ² (a) Anastas, P.T.; Warner, J.C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, **1998**. (b) Clark, J. H. *Green. Chem.* **1999**, 1.
- ³ Collman J.P.; Hegedus, L. S.; Noto, J. R.; Finke, R. G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, University Science Books Sausalito, California **1987**, 1-18.
- ⁴ (a) Johnson, J.A.; Li, N.; Sames, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6900. (b) Dangel, B.D.; Godula, K.; Youn, S.W.; Senzen, B.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11856.
- ⁵ Schriver, D.F.; Atkins, P. W. *Inorganic Chemistry* 3^{ed} edition; W. H. Freeman and Company New-York, USA, **1999**, pp 583-588.
- ⁶ Van Koten, G. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 1681.
- ⁷ (a) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1976**, 1020. (b) Al-Salem, N. A.; Empsall, H. D.; Markham, R.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *Dalton Trans.* **1979**, 1972.
- ⁸ Castonguay, A. ; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, 25 (3), 602.
- ⁹ (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750. (b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837.
- ¹⁰ (a) Empsall, H.D.; Hyde, E.M.; Markham, R.; Mc.Donald, W.S.; Norton, M.C.; Shaw, B.L.; Weeks, B. *Chem. Commun.* **1977**, 589. (b) Fryzuk, M.D.; MacNeil, P.A.; Rettig, S.J.; Secco, A.S.; Trotter, J. *Organometallics* **1982**, 1, 918. (c) van der Kuil, L.; Veldhuizen, Y. S. J.; Grove, D.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1994**, 113, 267. (d) Grove, D. M.; van Koten, G.; Zoet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1379. (e) Ohff, M.; Ohff, A.; van der Boom, M. E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11687. (f) Bergbreiter, D.E.;
-

Osburn, P.I.; Liu, Y.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9531. (g) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 958. (h) Haenel, M.W.; Oevers, S.; Angermund, K.; Kaska, W.C.; Fan, H.J.; Hall, M.B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3596.

¹¹ (a) Gozin, M.; Aizenberg, M.; Liou, S.-Y.; Weisman, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Nature* **1994**, *370*, 42. (b) Lu, Q.-N.; Chaloupka, S.; Venanzi, L.M.; *Wuji Huaxue*, **2001**, *17*, 227. (c) Lee, H. M.; Zeng, J. Y.; Hu, C.-H.; Lee, M.-T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*(21), 6822. (d) Groux, L.F.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634.

¹² Poverenov, E.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; Milstain, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 5937.

¹³ PCyP (C_{sp3}): (a) Sjövall, S.; Wendt, O. F.; Andersson, C. *Dalton Trans.* **2002**, 1396. (b) Kuznetsov, V. F.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359* (9), 2806.

¹⁴ (a) Al-Salem, N. A.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1980**, *59*. (b) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Odell, K. J.; Shaw, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373. (c) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1982**, 387. (d) Crocker, C.; Empsall, H. D.; Errington, R. J.; Hyde, E. M.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *Dalton Trans.* **1982**, 1217. (e) Briggs, J. R.; Constable, A. G.; McDonald, W. S.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1982**, 1225.

¹⁵ (a) Gorla, F.; Togni, A.; Venanzi, L. M.; Albinati, A.; Lianza, F. *Organometallics* **1994**, *13*, 1607. (b) Longmire, J. M.; Zhang, X.; Shang, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374. (c) Longmire, J. M.; Zhang, X. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1725. (d) Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G.P.M.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 4468. (e) Williams, B. S.; Dani, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3519.

¹⁶ POCOP diphosphites systemes (a) Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L.; Szabo, K. *J. Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1767. (b) Baber, R. A.; Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake,

M. E.; Coles, S. J. Haddow, M. F.; Hursthouse, M. B.; Orpen, A. G.; Pilarski, L. T.; Pringle, P. G.; Wingada, R. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3880.

¹⁷ (a) Morales-Morales, D.; Redon, R.; Young, C.; Jensen, C.M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2953. (b) Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C.; M. Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1923. (c) Salem, H.; Ben-David, Y.; Shimon, J. W. L.; Milstein, D. *Organometallics* **2006**, 25, 2292. (d) Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Draper, S. M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P. N. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1870.

¹⁸ Phosphino-phosphinites PCP': (a) Wang, Z.; Eberhard, M. R.; Jensen, C. M.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 189. (b) Eberhard, M. R.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Jensen C. M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 185. (c) Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Hernandez-Ortega, S.; Jensen, C.M. *J. Organomet. Chem* **2004**, 689, 2494.

¹⁹ Beller, M.; Zapf, A. *Synlett* **1998**, 792.

²⁰ Albisson, D.A.; Bedford, R.B. ; Scully, P.N. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 9793.

²¹ Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, (b) Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C.M. *Chem. Commun.* **2000**, 1619. (c) Göttker-Schnetmann, I.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics* **2004**, 23, 1766.

²² Sjövall, S.; Andersson, C.; Wendt, O. F. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 325, 182.

²³ Bedford, R.B.; Draper, S.M.; Scully P.N.; Welch, S.L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.

²⁴ (a) Pape, A.; Lutz, M.; Müller, G. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2375; (b) Pape, A.; Lutz, M.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2281.

²⁵ (a) Dani, P.; Albrecht, M.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, 19, 4468; (b) Albrecht, M.; Dani, P.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11 822;

²⁶ Kimura, T; Uozumi, Y. *Organometallics* **2006**, 25, 4883.

-
- ²⁷ Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Canseco-González, D.; Jensen, C. M. *Polyhedron* **2007**, *26*, 1445.
- ²⁸ (a) Göttker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804. (b) Zhu, K.; Achord, P.D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13044.
- ²⁹ Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059.
- ³⁰ (a) Vigalok, A.; Uzan, O.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539. (b) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L.; van Koten, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11317. (c) Gusev, D. G.; Madott, M.; Dolgushin, F. M.; Lyssenko, K. A.; Antipin, M. Y. *Organometallics* **2000**, *19*, 1734. (d) Dani, P.; Toornemann, M. A. M.; van Klink, G.P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2000**, *19*, 5287. (e) Agapie, T.; Bercaw, J. E. *Organometallics* **2007**, *26*, 2957.
- ³¹ Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m196.
- ³² van der Boom, M. E.; Gozin, M.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Frolow, F.; Kraatz, H.-B.; Milstein, D. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7068.
- ³³ Caruso, F.; Camalli, M.; Rimml, H.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 673.
- ³⁴ (a) Sjövall, S.; Johansson, M. H.; Andersson, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2907. (b) Sjövall, S.; Johansson, M. H.; Andersson, C. *Organometallics* **2006**, *25*, 331.
- ³⁵ Eberhard, M. R.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2002**, 818
- ³⁶ Heck, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *90*, 5518.
- ³⁷ (a) Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3009. (b) Dupont, J.; Pfeffer, M.; Spencer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1917.
- ³⁸ (a) Grundemann, S.; Albrecht, M.; Loch, J. A.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 5485.
- ³⁹ Ohff, M.; Ohff, A.; Milstein, D. *Chem. Commun.* **1999**, 357.
-

-
- ⁴⁰ (a) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Flesher, R.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1996**, 2083. (b) Gupta, M.; Hagen, C.; Kaska, W. C.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 840. (c) Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, 2443. (d) Lee, D. W.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Organometallics* **1998**, *17*, 1. (e) Liu, F.; Pak, E. B.; Singh, B.; Jensen, C. M.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4086.
- ⁴¹ Morales-Morales, D.; Lee, D. W.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1144.
- ⁴² Xu, W. W.; Rosini, G. P.; Gupta, M.; Jensen, C. M.; Kaska, W. C.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *Chem. Commun.* **1997**, 2273.
- ⁴³ (a) Krogh-Jespersen, K.; Czerw, M.; Goldman, A. S. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2002**, *189*, 95. (b) Gupta, M.; Kaska, W. C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1997**, 461.
- ⁴⁴ Wallner, O. A.; Szabo, K. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1829.
- ⁴⁵ (a) Solin, N.; Kjellgren, J.; Szabo, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7026. (b) Solin, N.; Wallner, O. A.; Szabo, K. J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 689. Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L.; Szabo, K. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1767.
- ⁴⁶ Churruca, F.; SanMartin, R.; Tellitu, I.; Dominguez, E. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3233
-

**Chapitre 2: New pincer-type diphosphinito (POCOP)
complexes of Ni^{II} and Ni^{III}**

Article 1

Valerica Pandarus and Davit Zargarian*

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,
Montréal, QC, Canada H3C 3J7

Chem. Commun. **2007**, 978

Abstract

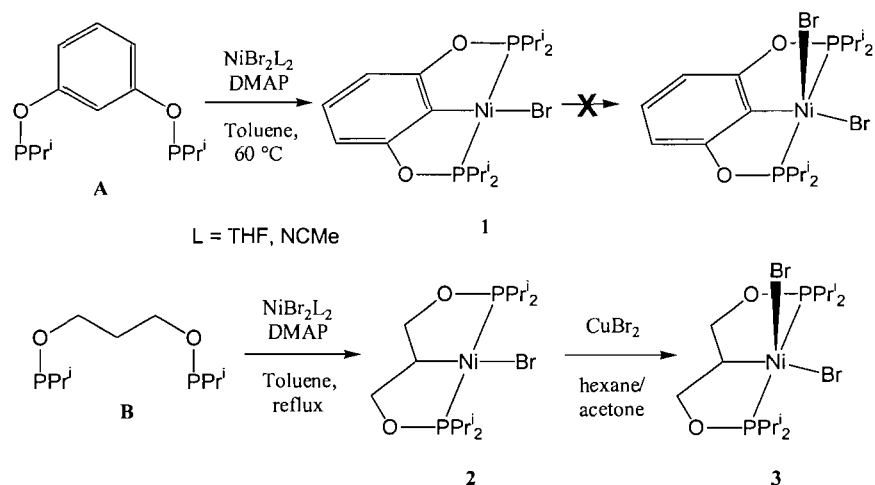
This communication reports the synthesis and characterization of the new, pincer-type, square-planar, 16-electron compounds $\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$, **1**, and $\{(\text{Pr}^i_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$, **2**, and the square-pyramidal, 17-electron complex $\{(\text{Pr}^i_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$, **3**.

Results and Discussion

Transition metal complexes featuring PCP or POCOP type pincer ligands can promote unusual stoichiometric transformations¹ and exceptionally efficient catalytic processes.^{2,3} Curiously, most PCP and POCOP complexes reported to date are based on 4d and 5d metals, while the chemistry of analogous complexes based on 3d metals remains underdeveloped. Our interest in the chemistry of organonickel complexes⁴ and the exciting results reported by van Koten's group⁵ on NCN–Ni compounds inspired us to investigate the reactivities of the PCP–Ni and POCOP–Ni complexes. In earlier reports, we have described the chemistry of the $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P–Ni}^{\text{II}}$ species $\{1,3\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{indenyl}\}\text{NiCl}^6$ and the $\text{PC}_{\text{sp}^3}\text{P–Ni}^{\text{II}}$ complexes $\{(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{H}$) and $[(\text{Bu}^t_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}]\text{NiL}]^+$ ($\text{L} = \text{NCCH}_3, \text{NCCH}=\text{CH}_2$).⁷ PCP–Ni^{II} complexes have also been reported by other groups.⁸

As an extension to our earlier studies, we have set out to explore the synthesis and reactivities of Ni complexes based on the diphosphinito type $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ and $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ ligands (**A** and **B** in Scheme 1) in order to probe the influence of ligand electronics on the structures and reactivities of these closely related families of pincer complexes. Herein we report our preliminary results on the synthesis and full characterization of the compounds $\{2,6\text{-}(\text{OPPr}^i)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ (**1**) and $\{(\text{Pr}^i_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ (**2**), the oxidation of the latter to the pentacoordinated 17-electron species $\{(\text{Pr}^i_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$ (**3**), and the

promotion by **3** of the Kharasch type addition of CCl_4 to olefins. Related POCOP–Ni^{II}⁹ and PNCNP–Ni^{II}¹⁰ complexes have also been reported recently.



Scheme 2.1

Stirring a toluene solution of $\text{NiBr}_2(\text{THF})_2$ and ligand **A** at room temperature for 1 h gave complex **1** as a yellow solid in 80% yield. The yield of this reaction can be increased to 95% by adding 4-dimethylaminopyridine (DMAP) to the reaction mixture and heating it to ca. 60 °C for 1 h (Scheme 2.1). The analogous reaction of $\text{NiBr}_2(\text{THF})_2$ with ligand **B** in the presence of DMAP gave complex **2** in 60–65% yield after a 5 h reflux; alternatively, **2** can be obtained in 90–93% yields if $\text{NiBr}_2(\text{NCCH}_3)_2$ is used as the Ni precursor.

The diamagnetic complexes **1** and **2** were identified readily on the basis of their NMR spectra. For instance, their $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra displayed singlet resonances at $\delta 188$ ppm (**1**) and 186 ppm (**2**) for two equivalent P nuclei, in accord with the trans disposition of the Pr^i_2P moieties in these compounds. The ^1H NMR spectrum of **1** showed only one signal for the four equivalent methyne protons and two signals corresponding to the non-equivalent methyl groups in each Pr^i moiety; these features are consistent with the presence of a mirror plane encompassing the square plane and the planar aromatic system of the ligand backbone. In complex **2**, on the other hand, the non-planar aliphatic linker system breaks the symmetry relating the groups above and below the coordination plane, thus giving rise to two signals for the non-equivalent methyne protons and four signals for

the non-equivalent methyl groups in each Pr^i_2 moiety. The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **1** and **2** were also consistent with these symmetry considerations. Moreover, these spectra showed the characteristic virtual triplets for $(\text{CH}_3)_2\text{CH-P-O-CH}_2-$ and the triplets for the metallated carbon nuclei.

The solid-state structures of **1** and **2** have been elucidated by single-crystal X-ray diffraction studies (Fig. 2.1). The asymmetric unit of complex **1** contains two molecules that are related by an approximate mirror plane and have very similar metrical parameters. The overall geometry around the Ni centre in both complexes is square planar, the largest distortions arising from the P–Ni–P angles of 166° . The Ni–P distances are fairly symmetrical in **1** and **2** (2.14–2.16 Å) and slightly shorter than the corresponding distances in the related complexes $\{(\text{tBu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiBr}^7$ and $(2,6\text{-}(\text{NHPBu}^t)_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NiCl}^7$ (2.20–2.21 Å). The Ni–C bonds also follow the same trend, being somewhat shorter in **1** (1.89 Å) vs. its $\text{PNC}_{\text{sp}^2}\text{NP}$ analogue (1.91 Å),¹⁰ and in **2** (1.96 Å) vs. its $\text{PC}_{\text{sp}^3}\text{P}$ analogue (1.97 Å).⁷ The generally shorter Ni–L distances in **1** and **2** relative to the analogous PCP- and PNCNP–Ni complexes may be attributed to the increased π -acidity of the OPR_2 moieties in **1** and **2**.

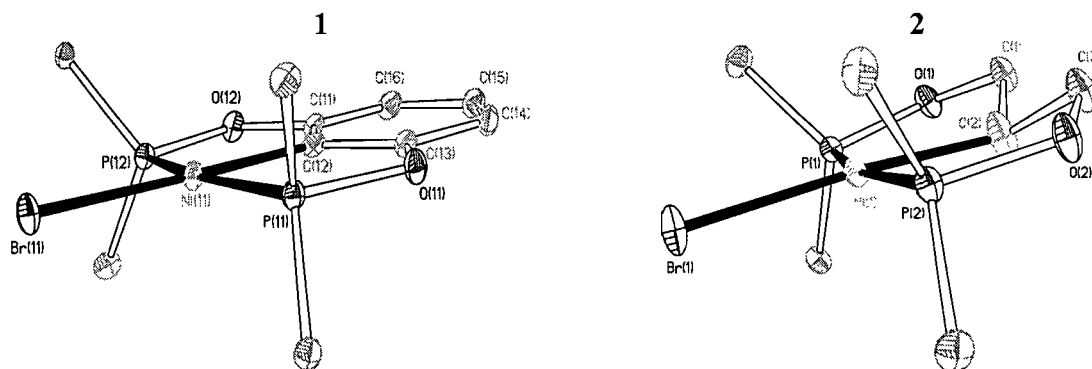


Figure 2.1: ORTEP diagrams for complexes **1** and **2**.

Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Methyl groups and hydrogens are omitted for clarity. Selected bond distances (in Å) and angles (in $^\circ$): Ni–C2= 1.885(3) (**1**), 1.964(3) (**2**); Ni–P1= 2.1534(8) (**1**), 2.1574(8) (**2**); Ni–P2= 2.1422(8) (**1**), 2.1527(8) (**2**); Ni–Br1= 2.3231(5) (**1**), 2.3458(5) (**2**); C2–Ni–Br1= 178.10(8) (**1**), 176.29(14) (**2**); P1–Ni–P2= 164.92(4) (**1**), 166.50(3) (**2**).

Complexes **1** and **2** are stable to atmospheric oxygen and moisture in the solid state and thermally stable up to 200 °C in DMF solutions. Cyclic voltammetry measurements showed, however, that both complexes can be oxidized. Thus, **1** undergoes a quasi-reversible single-electron oxidation ($E_{1/2} = 1.17$ V; Fig. 2.2), implying that a Ni^{III} species derived from **1** should, in principle, be accessible. The single-electron oxidation of **2** was even more facile but irreversible ($E_{ox} = 0.88$ V). Significantly, a second oxidation was also detected for this complex, implying that Ni^{IV} species might be accessible under certain conditions. We found that the large-scale oxidation of **2** proceeds in nearly quantitative yield in the presence of CuBr₂ to give a paramagnetic product identified as the pentacoordinated Ni^{III} complex (POC_{sp}³OP)NiBr₂ (**3**) (Scheme 2.1). Unfortunately, however, our efforts at preparing d⁷ POC_{sp}²OP–Ni compounds (by one-electron oxidation of **1**) or d⁶ POC_{sp}³OP–Ni compounds (by two-electron oxidation of **2**) were unsuccessful.

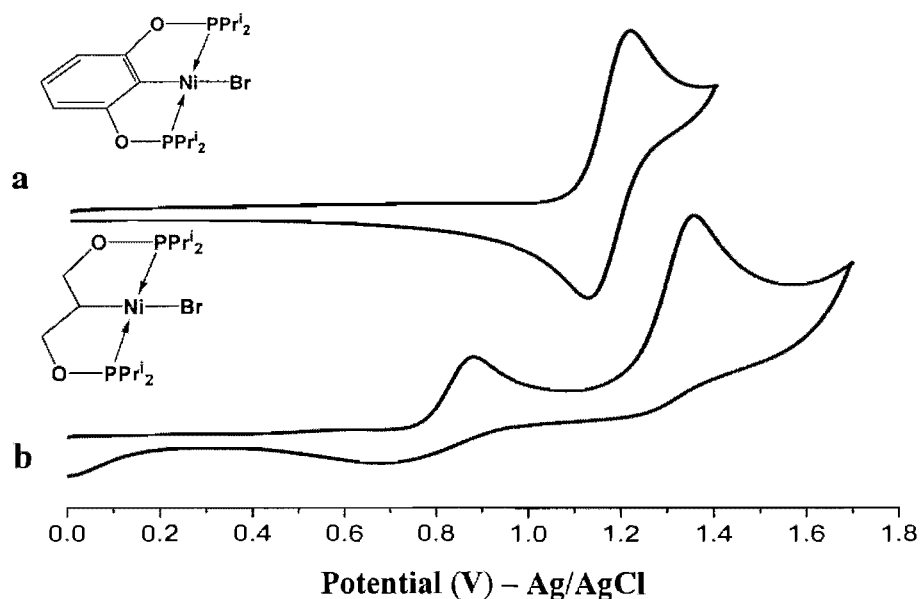


Figure 2.2: Cyclic voltammetry scans of 10⁻³ M solutions of **1** (a) and **2** (b) at a platinum electrode in acetone (0.1 M Bu₄NPF₆, scan rate 0.20V s⁻¹).

The dark red, air-stable crystals of **3** are freely soluble in almost all solvents but only sparingly soluble in hexane. That complex **2** is thermodynamically more stable than **3** is inferred from the observation that red solutions of the latter undergo a color change to yellow over 2 days, forming the diamagnetic parent complex. The characterization of **3** was as follows. Consistent with its (formal) 17-electron count, complex **3** displayed no ^{31}P NMR signal and its ^1H NMR spectrum showed significantly broadened signals. The paramagnetism of **3** was also confirmed by the Evans NMR method: analysis of a 10^{-3} M CDCl_3 sample of **3** gave an approximate value of $1.73 \mu_{\text{eff}}$, corresponding to one unpaired electron per molecule at 23°C .¹¹

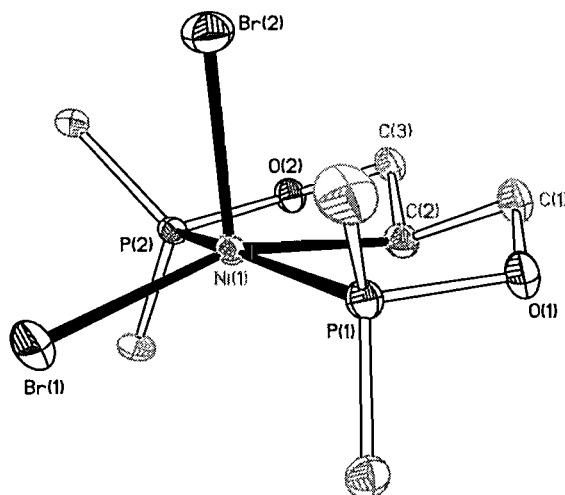
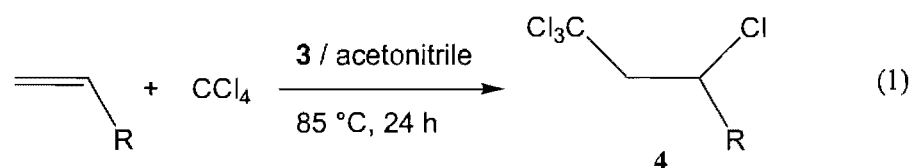


Figure 2.3: ORTEP diagram for **3** ($\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$) NiBr_2 complex.

Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Methyl groups and hydrogens are omitted for clarity. Selected bond distances (in Å) and angles (in $^\circ$): Ni–C2 = 2.011(5); Ni–P1 = 2.235(1); Ni–P2 = 2.251(1); Ni–Br1 = 2.3683(9); Ni–Br2 = 2.436(1); C2–Ni–Br1 = 157.09(15); P1–Ni–P2 = 160.57(6).

An X-ray diffraction analysis of **3** showed that it is the square-pyramidal pincer complex shown in Fig. 2.3. The Ni atom is displaced out of the basal plane (defined by the atoms C2, P1, P2 and Br1) in the direction of the apical atom Br(2) by 0.0972 Å. The angular structural parameter τ for the solid structure of **3** was calculated to be 0.05,

implying only a small degree of distortion towards a trigonal bipyramidal geometry.¹² By comparison, the NCN–Ni^{III}(I)₂ complex reported by van Koten displayed a greater trigonal distortion ($\tau \sim 0.25$).^{5a} The bond distances for Ni–C2 (2.011(5) Å) and Ni–P (average 2.243(1) Å) in **3** are *ca.* 0.088 Å longer than the corresponding distances in the four-coordinate Ni(II) complex **2**, presumably reflecting the greater coordination number of the metal center (5 *vs* 4) and the partial population of the antibonding d_z^2 orbital (SOMO). A similar lengthening of Ni–L_{basal} bonds was also observed for van Koten's NCN–Ni^{III}(I)₂ complex.^{5a} The much longer Ni–Br distance for the apical Br (2.44 *vs.* 2.37 Å) is consistent with a similar observation in the structure of NiBr₃(PPhMe₂)₂,¹³ whereas the two Ni–I bond distances in van Koten's NCN–Ni^{III}(I)₂ complex are fairly similar (2.61 and 2.63 Å).^{5a} In order to compare the reactivities of **3** to van Koten's NCN–Ni^{III} species,^{5e,f} we have evaluated the effectiveness of complex **3** for promoting the addition of CCl₄ to alkenes (Kharasch addition, eqn (1)).



Scheme 2.2

The reaction of 0.1 mol% of **3** with CCl₄ and styrene, 4-methylstyrene, or methyl methacrylate in refluxing acetonitrile gave 95–97% isolated yields of the addition product **4**; significantly, no telomerisation or polymeric products were detected.^{5f} Lower yields were obtained for the addition to acrolein (85%), methyl acrylate (80%) and acrylonitrile (65%).

As observed in the Kharasch additions promoted by the NCN–Ni^{III} species, the additions promoted by **3** had to be carried out in the absence of O₂ to prevent the quenching of the intermediate organic radicals. Moreover, complex **3** could be generated *in situ* from the Ni^{II} species **2** in air; the addition reaction was then carried out under anaerobic conditions. In contrast to the case of the NCN–Ni^{III} systems, the Kharasch additions

promoted by complex **3** do not proceed at room temperature, presumably because of the greater steric bulk of the phosphinite moieties in **3**.

In conclusion, complexes **1** and **2** can be prepared *via* simple C–H bond activation reactions, and the facile oxidation of **2** to **3** gives access to the first Ni^{III} derivative of POCOP type pincer complexes. The easy access to **3** and its effectiveness in promoting the Kharasch addition bode well for further developments in the chemistry of POCOP–Ni complexes.

The authors gratefully acknowledge NSERC of Canada for financial assistance of these studies.

References

-
- ¹ (a) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David and D. Milstein, *Nature*, 1994, **370**, 42; (b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6531; (c) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7723; (d) D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang and C. M. Jensen, *Organometallics*, 2001, **20**, 1144; (e) M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. Incarvito and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13644; (f) D. G. Gusev, F.-G. Fontaine, A. J. Lough and D. Zargarian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 216.
- ² PCP systems: (a) C. M. Jensen, *Chem. Commun.*, 1999, 2443; (b) F. Miyazaki, K. Yamaguchi and M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.*, 1999, **40**, 7379; (c) J. P. Wolfe, R.A. Singer, B. H. Yang and S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9550; (d) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, S. Gladiali and G. van Koten, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2000, **39**, 743; (e) D. Amoroso, A. Jabri, G. P. A. Yap, D. G. Gusev, E. N. dos Santos and D. E. Fogg, *Organometallics*, 2004, **23**, 4047.
- ³ POCOP systems: (a) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Yung and C. M. Jensen, *Chem. Commun.*, 2000, 1619; (b) Z. Wang, M. R. Eberhard, C. M. Jensen, S. Matsukawa and Y. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, 2003, **681**, 189; (c) I. Göttker-Schnetmann, P. White and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 1804; (d) D. Morales-Morales, R. Redón, C. Young and C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 2953; (e) Z. Wang, S. Sugiarti, M. Jensen and D. Morales-Morales, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1923; (f) H. Salem, Y. Ben-David, J. W. L. Shimon and D. Milstein, *Organometallics*, 2006, **25**, 2292; (g) R. B. Bedford, M. Betham, M. E. Blake, S. J. Coles, S. M. Draper, M. B. Hursthouse and P. N. Scully, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 1870.
- ⁴ (a) D. Gareau, C. Sui-Seng, L. F. Groux, F. Brisse and D. Zargarian, *Organometallics*, 2005, **24**, 4003; (b) Y. Chen, C. Sui-Seng and D. Zargarian, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2005, **44**, 7721; (c) S. Boucher and D. Zargarian, *Can. J. Chem.*, 2005, **84**, 233; (d) Y. Chen, C. Sui-Seng, S. Boucher and D. Zargarian, *Organometallics*, 2005, **24**, 149; (e) F.-G. Fontaine and D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 8786; (f) L. F. Groux and D. Zargarian,
-

Organometallics, 2003, **22**, 4759; (g) F.-G. Fontaine, R.-V. Nguyen and D. Zargarian, *Can. J. Chem.*, 2003, **81**, 1299; (h) L. F. Groux and D. Zargarian, *Organometallics*, 2003, **22**, 3124; (i) L. F. Groux, D. Zargarian, L. C. Simon and J. B. P. Soares, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **193**, 51; (j) E. Rivera, R. Wang, X. X. Zhu, D. Zargarian and R. Giasson, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2003, **204–205**, 325; (k) D. Zargarian, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **233–234**, 157; (l) R. Wang, L. F. Groux and D. Zargarian, *Organometallics*, 2002, **21**, 5531; (m) R. Wang, L. F. Groux and D. Zargarian, *J. Organomet. Chem.*, 2002, **660**, 98; (n) F.-G. Fontaine and D. Zargarian, *Organometallics*, 2002, **21**, 401; (o) D. Dubois, R. Wang, D. Zargarian, J. Tian, R. Vollmerhaus, Z. Li and S. Collins, *Organometallics*, 2001, **20**, 663; (p) L. F. Groux and D. Zargarian, *Organometallics*, 2001, **20**, 3811; (q) F.-G. Fontaine, D. Dubois and D. Zargarian, *Organometallics*, 2001, **20**, 5156; (r) R. Wang, F. Bélanger-Gariépy and D. Zargarian, *Organometallics*, 1999, **18**, 5548; (s) F.-G. Fontaine, T. Kadkhodazadeh and D. Zargarian, *Chem. Commun.*, 1998, 1253; (t) R. Vollmerhaus, F. Bélanger-Gariépy and D. Zargarian, *Organometallics*, 1997, **16**, 4762.

⁵ (a) D. M. Grove, G. van Koten and R. Zoet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1379. (b) D. M. Grove, G. van Koten, H. J. C. Ubbels and R. Zoet, *Organometallics*, 1984, **3**, 1003; (c) D. M. Grove, G. van Koten, G. W. P. Mul, A. A. H. van der Zeijden, J. Terheijden, M. C. Zoutberg and Z. H. Stam, *Organometallics*, 1986, **5**, 322; (d) D. M. Grove, G. van Koten, G. W. P. Mul, R. Zoet, J. G. M. van der Linden, J. Legters, J. E. J. Schmitz, N. W. Murrall and A. J. Welch, *Inorg. Chem.*, 1988, **27**, 2466; (e) A. W. Kleij, R. A. Gossage, R. J. M. K. Gebbink, N. Brinkmann, E. J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 12112; (f) L. A. van de Kuil, D. M. Grove, R. A. Gossage, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, W. Drenth and G. van Koten, *Organometallics*, 1997, **16**, 4985.

⁶ L. F. Groux, F. Bélanger-Gariépy and D. Zargarian, *Can. J. Chem.*, 2005, **83**, 634.

⁷ A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian and A. L. Beauchamp, *Organometallics*, 2006, **25**, 602.

⁸ (a) A. R. Kennedy, R. J. Cross and K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 195; F. Bachechi, *Struct. Chem.*, 2003, **14**, 263; (b) K. A. Kozhanov, M. P. Bupnov, V. K.

Cherkasov, G. K. Fukin and G. A. Abakumov, *Chem. Commun.*, 2003, 2610; (c) J. Cámpora, P. Palma, D. del Río and E. Alvarez, *Organometallics*, 2004, **23**, 1652; (d) J. Cámpora, P. Palma, D. del Río, M. Mar Canejo and E. Alvarez, *Organometallics*, 2004, **23**, 5653; (e) M. E. Van der Boom, S-Y. Liou, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David and D. Milstein, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 4015.

⁹ V. Gómez-Benítez, O. Baldovino-Pantaleón, C. Herrera-Álvarez, R. A. Toscano and D. Morales-Morales, *Tetrahedron Lett.*, 2006, **47**, 5059.

¹⁰ D. Benito-Garagorri, V. Bocokić, K. Mereiter and K. Kirchner, *Organometallics*, 2006, **25**, 3817.

¹¹ T. Ayers, R. Turk, C. Lane, J. Goins, D. Jameson and S. J. Slattery, *Inorg. Chim. Acta*, 2004, **357**, 202.

¹² A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn and G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 1349.

Supplementary Information

for: "New Pincer-Type Diphosphinito (POCOP) Complexes of Ni^{II} and Ni^{III}"

General considerations. Unless otherwise indicated, all manipulations were carried out under nitrogen using standard Schlenk procedures. Solvents were dried over sodium (hexane), sodium/benzophenone (toluene), or CaH₂ (acetonitrile), and then distilled under a nitrogen atmosphere. The reagents ClP(Prⁱ)₂, 4-dimethylaminopyridine (DMAP), CCl₄, and all the alkenes used as substrates in the Kharasch additions were purchased from Aldrich and used without further purification. Bruker ARX400 and AV400rg spectrometers were used for recording NMR spectra of CDCl₃ and C₆D₆ samples at ambient temperature (¹H, ¹H{³¹P} at 400 MHz; ³¹P{¹H} at 161.92 MHz; ¹³C{¹H} at 100.56 MHz). The ¹H, ¹H{³¹P}, and ¹³C{¹H} NMR spectra are referenced to the residual solvent signals, and the chemical shifts are reported in parts per million relative to TMS (7.26 and 77.16 ppm for CDCl₃; 7.16 and 128.06 ppm for C₆D₆). The ³¹P NMR spectra were referenced to an external 85% H₃PO₄ (0 ppm). The elementary analyses were performed by the Laboratoire d'Analyse Élémentaire, Département de chimie, Université de Montréal.

Experimental section

Preparation of ligands and Ni precursors. The pincer ligands {2,6-(OPPrⁱ)₂-C₆H₄}, **A**, and {(PrⁱPOCH₂)₂CH₂}, **B**, were prepared according to the slightly modified version of a literature procedure¹ (hexane was used as extraction solvent instead of toluene). The precursor [NiBr₂(THF)₂] was prepared according to a literature procedure;² following the same procedure, but using NCCH₃ instead of THF, gave [NiBr₂(NCCH₃)₂].³

[[2,6-(OPPrⁱ)₂-C₆H₃]NiBr] (1). Method A. A solution of ligand **A**, (0.50 g, 1.46 mmol) in toluene (20 mL) was slowly added to a stirred suspension of freshly prepared [NiBr₂(THF)₂] (0.636 g, 1.75 mmol) in toluene (20 mL), and the reaction mixture stirred at

room temperature for one hour. The resulting residue was filtered (in the air) and the filtrate was evaporated to dryness. The crude product was extracted (in the air) with several portions of hexane and the combined extracts were concentrated to 10 mL. Slow evaporation of this solution gave the pincer complex as large, deep yellow crystals that were covered by oily residues. Rapidly washing the crystals with acetone and hexane, followed by drying under vacuum, gave analytically pure **1**. Yield: 0.561 g (80 %).

Method B. Inside the dry box, a 100 mL Schlenk vessel was charged with freshly prepared $[\text{NiBr}_2(\text{THF})_2]$ (0.636 mg, 1.75 mmol), toluene (40 mL), ligand **A** (500 mg, 1.46 mmol), and 1 equiv of DMAP. The reaction vessel was taken out of the dry box and the mixture was heated to *ca.* 60 °C under nitrogen for one hour. Cooling to room temperature and filtration of the reaction mixture (in the air) gave a yellow-orange filtrate that was evaporated to dryness. The crude product was extracted with several portions of hexane and the combined extracts were evaporated to dryness. Analytically pure **1** was obtained as a deep yellow crystalline solid. Yield: 0.666 g (95 %). (Found: C, 45.2; H, 6.2. $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{BrO}_2\text{P}_2\text{Ni}$ requires C, 45.0 H, 6.5%). δ_{H} (400 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 1.33 (12 H, dt, J_{HH} 7.0 and J'_{HP} 7.1, 4 x CH_3), 1.43 (12 H, dt, J_{HH} 7.1 and J'_{HP} 7.6, 4 x CH_3), 2.46 (4 H, m, $J \sim 7$, 4 x $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.42 (2 H, d, J_{HH} 8.0, ArH), 6.96 (1 H, t, J_{HH} 8.0, ArH); $\delta_{\text{H}}\{^{31}\text{P}\}$ (400 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 1.33 (12 H, d, J_{HH} 7.0, 4 x CH_3), 1.43 (12 H, d, J_{HH} 7.1, 4 x CH_3), 2.46 (4 H, m, $J \sim 7$, 4 x $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.42 (2 H, d, J_{HH} 8.0, ArH), 6.96 (1 H, t, J_{HH} 8.0, ArH); δ_{C} (400 MHz; CDCl_3 ; Me_4Si): 16.86 (4 C, s, 2 x $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.92 (4 C, s, 2 x $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.14 (4 C, vt, $^{\nu}J_{\text{PC}}$ 11.4, 4 x $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 105.23 (1 C, vt, $^{\nu}J_{\text{PC}}$ 6.2, ArC), 127.9 (1 C, t, J_{PC} 20.8, ArC), 128.85 (1 C, s, ArC), 168.84 (1C, vt, $^{\nu}J_{\text{PC}}$ 10.0, ArC); δ_{P} (400 MHz; CDCl_3 ; 85% H_3PO_4): 188.2 (s).

$[\{(\text{Pr}^i\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiBr}]$ (**2**). To a stirred mixture of ligand **B** (0.50 g, 1.62 mmol, 1 equiv) and freshly prepared $[\text{NiBr}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ (1.28 g, 3.24 mmol, 2 equiv) in toluene (40 mL), was added 1 equiv of DMAP. The mixture was heated to reflux under nitrogen for *ca.* 5 h, and then cooled to room temperature. The resulting mixture was filtered (in the air) and

the filtrate evaporated to dryness to give a crude product, which was extracted with several portions of hexane and the combined extracts were evaporated to dryness. Analytically pure **2** was obtained as a deep yellow crystalline solid. Yield 0.672 g (93 %). (Found: C, 40.4; H, 7.4. $C_{15}H_{33}BrO_2P_2Ni$ requires C, 40.4; H, 7.4 %). δ_H (400 MHz; C_6D_6 ; Me_4Si): 1.16 (6 H, dt^v, J_{HH} 6.9 and J_{HP} 6.8, 2 x CH_3), 1.23 (6 H, dt^v, J_{HH} 6.8 and J_{HP} 7.0, 2 x CH_3), 1.40 (6 H, dt^v, J_{HH} 7.0 and J_{HP} 7.6, 2 x CH_3), 1.50 (6 H, dt^v, J_{HH} 7.0 and J_{HP} 7.7, 2 x CH_3), 2.06 (2 H, bs, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 2.31 (2 H, m, $J_{HH} \sim 7.1$, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 2.83-2.92 (1 H, m, CH_2CHCH_2), 3.24 (2 H, dd, J_{HP} 11.6 and J_{HH} 9.5, CH_2CHCH_2), 3.41-3.54 (2 H, m, CH_2CHCH_2); $\delta_H\{^{31}P\}$ (400 MHz; C_6D_6 ; Me_4Si): 1.16 (6 H, d, J_{HH} 6.9, 2 x CH_3), 1.23 (6 H, d, J_{HH} 6.8, 2 x CH_3), 1.40 (6 H, d, J_{HH} 7, 2 x CH_3), 1.50 (6 H, d, J_{HH} 7.0, 2 x CH_3), 2.06 (2 H, m, $J \sim 7.0$, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 2.31 (2 H, m, $J \sim 7.1$, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 2.83-2.92 (1 H, m, CH_2CHCH_2), 3.24 (2 H, dd, J_{HH} 11.6 and J_{HH} 9.5, CH_2CHCH_2), 3.46-3.50 (2 H, m, CH_2CHCH_2); δ_C (400 MHz; C_6D_6 ; Me_4Si): 16.29 (2 C, s, 2 x CH_3), 17.16 (2 C, s, 2 x CH_3), 18.20 (2 C, s, 2 x CH_3), 18.87 (2 C, s, 2 x CH_3), 28.26 (2 C, vt, J_{PC} 13.2, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 29.03 (2 C, vt, J_{PC} 11.1, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 54.78 (1 C, t, J_{PC} 11.1, CH_2CHCH_2), 75.97 (2 C, vt, J_{PC} 7.3, CH_2CHCH_2); δ_P (400 MHz; C_6D_6 ; 85% H_3PO_4): 186.33 (s).

[(PrⁱPOCH₂)₂CH]NiBr₂] (3). CuBr₂ (0.37 g, 1.681 mmol) was added to a solution of **2** (0.50 g, 1.121 mmol) in a hexane/acetone mixture (30:5 mL; both solvents non-distilled). Stirring at room temperature and in the air caused an immediate colour change (yellow to red). The mixture was filtered (in the air) after 15 min of stirring, and the filtrate evaporated to dryness. Analytically pure **3** was obtained as a dark-red crystalline solid. Yield 0.562 g (95 %). (Found: C, 33.9; H, 5.9. $C_{15}H_{33}Br_2O_2P_2Ni$ requires C, 34.2; H, 6.3 %).

General procedure for Kharasch additions. For the large-scale reactions, a 25 mL two-necked round bottom flask equipped with a condenser and a rubber septum was charged with the desired mass of complex **3** to give a **3** : CCl_4 : olefin ratio of 1 : 1000 : 250 (for methyl acrylate, acrolein, acrylonitrile) or 1 : 4000 : 1000 (for styrene, 4-methylstyrene, methyl methacrylate). The reaction vessel was then purged with nitrogen for 15 min and

charged with dry, air-free acetonitrile (14 mL) and deoxygenated CCl_4 (12 mL) and olefin (3 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 24 h under nitrogen. The final mixture was then evaporated to dryness (in the air) and purified by flash chromatography using hexane (acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, and 4-methylstyrene) or a 50 : 50 mixture of hexane and acetone (acrolein) as eluent. The reaction products were characterized by GC/MS and ^1H NMR. Smaller-scale reactions were carried out using 25% of the above quantities for all components. The yields of the styrene and methyl methacrylate runs were determined by direct isolation of the products and by GC/MS using a calibration curve based on *p*-xylene as internal standard. For the other reactions, the yields were determined by direct isolation of the products, as indicated above.

Cyclic Voltammetry. Electrochemical measurements were performed on a three-electrode Epsilon potentiostat with platinum working and auxiliary electrodes. Electrochemical studies were made using 0.001 M solutions of **1** and **2** in a 0.1 M acetone solution of the supporting electrolyte Bu_4NPF_6 . The potentials were referenced to an Ag/AgCl (0.1 mol dm^{-3} NaCl) reference electrode. Cyclic voltammetry measurements were performed in the potential range of 0 to 1.8 V using a scan rate of 0.2 V s^{-1} . Under these conditions, $E_{1/2}$ for the $\text{FeCp}_2^+/\text{FeCp}_2$ couple was 0.54 V.

Crystallographic data. Single crystals of these compounds were grown from hexane solutions at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ (for **1** and **2**) or slow diffusion of hexane into a saturated solution of the complex in acetone (for **3**). The crystallographic data for all complexes were collected on Bruker AXS Smart 2K diffractometer using SMART.⁴ Graphite monochromatic Cu K_α radiation ($\lambda=1.54178\text{ \AA}$) was used at 100 K for **1** and **2** and 200 K for **3**. Cell refinement and data reduction were done using SAINT.⁵ All structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least square and difference Fourier techniques using SHELXS-97⁶ and difmap synthesis using SHELXL97;⁷ the refinements were done on F^2 by full-

matrix least squares. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically while the hydrogen atoms (isotropic) were constrained to the parent atom using a riding model.

The crystal data and refinement parameters are presented in Table 2.1 while selected bond distances and angles are presented in Table 2.2. The asymmetric unit of complex 1 contains two molecules that are related by an approximate mirror plane and have very similar metrical parameters. The complete crystallographic data have also been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre [deposition numbers are CCDC 620341 (1), CCDC 620342 (2), CCDC 620343 (3)].

Table 2.1: Crystal Data Collection and Refinement Parameters for Complexes: 1, 2 and 3.

	1	2	3
Chemical formula	C ₁₈ H ₃₁ BrNiP ₂ O ₂	C ₁₅ H ₃₃ BrNiP ₂ O ₂	C ₁₅ H ₃₃ Br ₂ NiP ₂ O ₂
Fw	479.99	445.97	525.88
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)	200(2)
wavelength (Å)	1.542	1.542	1.542
space group	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c
<i>a</i> (Å)	12.9840(3)	8.7081(1)	34.4889(8)
<i>b</i> (Å)	13.0363(3)	13.9372(2)	7.0423(2)
<i>c</i> (Å)	13.4366(3)	17.1214(2)	22.1302(5)
α (deg)	78.494(2)	90	90
β (deg)	77.305(1)	90	127.664(1)
γ (deg)	88.467(2)	90	90
<i>Z</i>	4	4	8
<i>V</i> (Å ³)	2173.79(9)	2077.97(5)	4254.90(2)
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.467	1.426	1.642
μ (cm ⁻¹)	48.89	50.62	71.63
θ range (deg)	3.44 to 72.61	2.58 to 72.86	3.24 to 68.9
R1 ^a [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0358	0.0298	0.0520
R1 [all data]	0.0482	0.0322	0.0546
wR2 ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0840	0.0698	0.1735
wR2 [all data]	0.0875	0.0709	0.1758

$$^a \text{R1} = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|, ^b \text{wR2} = \{ \Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)] \}^{1/2}.$$

Table 2.2: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes **1**, **2**, and **3** and (PC_{sp3}P)NiBr^δ

	1	2	(PC _{sp3} P)NiBr	3
Ni – C2	1.885(3)	1.964(3)	1.971(4)	2.011(5)
Ni – P1	2.1534(8)	2.1574(8)	2.2182(1)	2.235(1)
Ni – P2	2.1422(8)	2.1527(8)	2.2123(1)	2.251(1)
Ni – Br1	2.3231(5)	2.3458(5)	2.3866(7)	2.3683(9)
Ni – Br2	-	-	-	2.436(1)
C2-Ni-Br1	178.10(8)	176.29(14)	169.89(13)	157.09(15)
P1-Ni-P2	164.92(4)	166.50(3)	170.16(5)	160.57(6)

References

- ¹ D. Morales-Morales, C. Grause, K. Kasaoka, R. Redon, R. E. Cremer and C. M. Jensen, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **300**, 958.
- ² A.L. Casalnuovo, T.V. Rajan Babu, T.A. Ayers and T.H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, **116**, 9869.
- ³ The elementary analysis of this complex shows the presence of two molecule of the solvent. (Found: C, 15.6; H, 1.8; N, 8,9 requires for C₄H₆Br₂Ni C, 15.9; H, 2.0; N, 9.3).
- ⁴ SMART, Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173, 1999.
- ⁵ SAINT, Release 6.06; Integration SoftWare for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173, 1999.
- ⁶ G.M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- ⁷ G.M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- ⁸ A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian and A. L. Beauchamp, *Organometallics*, 2006, **25**, 602.
-

Chapitre 3: New Pincer-type Diphosphinito (POCOP) complexes of Nickel

Article 2

Valerica Pandarus and Davit Zargarian*

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,
Montréal, QC, Canada H3C 3J7

Organometallics, 2007, 26, 4321

Abstract

This report describes the synthesis, characterization, and reactivities of a new series of pincer-type nickel complexes based on the diposphinito (POCOP) ligands 1,3-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₄, **1**, and (*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂, **2**. Reacting these ligands with (THF)_{1.5}NiCl₂, (THF)₂NiBr₂, or (CH₃CN)_nNiX₂ (X= Br, n= 2; I, n= 3) gives pincer-type complexes by metallation of the central carbon atom. The yields of these (POCOP)NiX complexes vary with the type of ligand and Ni-precursor used, as well as the reaction conditions. In general, the aromatic ligand **1** was metallated more readily to give excellent yields of the pincer complexes {2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiX (X= Cl, **1a**, 85% yield; X= Br, **1b**, 95% yield; X= I, **1c**, 85% yield), especially when the reaction mixture was heated to 60 °C for one hour in the presence of 1 equiv of 4-dimethylaminopyridine (DMAP). The analogous reactions of ligand **2** were more sluggish and required refluxing in toluene to give {(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}NiX (X= Cl, **2a**, 33% yield; X= Br, **2b**, 93% yield; X= I, **2c**, 70% yield). Displacement of Br from **1b** and **2b** by Ag(O₃SCF₃), acetonitrile, or acrylonitrile gave, respectively, the neutral Ni-O₃SCF₃ derivatives **1d** and **2d**, and the cationic adducts of CH₃CN (**1e** and **2e**) and CH₂=CHCN (**1f** and **2f**). Reacting **1b** with MeMgCl or EtMgCl gave the corresponding Ni-alkyl derivatives **1g** and **1h**, respectively, whereas alkylation of complexes **2a-c** was unsuccessful. The POC_{sp3}OP-based complexes **2a** and **2b** could be oxidized to paramagnetic, 17-electron species {(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}Ni^{III}X₂ (X= Cl, **2i**; Br, **2j**). Solid state structures are reported for Ni-halide derivatives, the neutral complexes **2d**, **1g**, and **1h**, the cationic adduct **1e**, and the Ni(III) derivative **2i**. The cationic acrylonitrile derivative **1f** promotes the Michael addition of morpholine, cyclohexylamine, or aniline to acrylonitrile, methacrylonitrile, or crotonitrile, whereas the paramagnetic Ni^{III} complex **2j** promotes the addition of CCl₄ to methyl acrylate, methyl methacrylate, styrene, 4-methylstyrene, acrolein, and acrylonitrile (Kharasch reaction).

Introduction

Transition metal complexes featuring PCP type pincer ligands have displayed remarkable reactivities ranging from unusual stoichiometric transformations¹ to exceptionally efficient catalytic reactions.² Although it is not known with certainty how PCP type pincer ligands bestow superior reactivities to metals to which they are ligated, it appears that their strongly chelating and electron-rich nature and the rigid geometries they impose on metals help maintain a robust architecture and stabilize unusual oxidation states.³

The most commonly investigated PCP type pincer complexes are based on the diphosphine ligands 1,3-(R₂PCH₂)₂C₆H₄ and R₂PCH₂(CH₂)₃CH₂PR₂ (Chart 3.1; X= Y= CH₂), which were originally reported by Shaw and co-workers over 30 years ago.^{4,5} Similarly to other diphosphines, the ligating properties of pincer ligands can be modulated by systematic modifications of the group linking the PR₂ moieties and the nature of the substituents R. Thus, a large variety of such ligands and their complexes has been prepared, including diphosphines (X = Y = CH₂; R₁ and R₂ = alkyl or aryl),^{3,5,6} diphosphinites (POCOP: X = Y = O; R₁ and R₂ = alkyl or aryl),⁷ diphosphites (X = Y = O; R₁ and R₂ = O-alkyl or O-aryl),^{2b,8} and phosphino-phosphinites (X = CH₂, Y = O; R₁, R₂ = alkyl or aryl).⁹

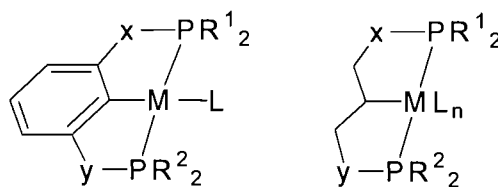


Chart 3.1

A number of recent reports have shown that Ru, Rh, Ir, Pd and Pt complexes bearing diphosphinite-type POC_{sp2}OP ligands catalyze a number of interesting transformations more effectively than the corresponding complexes bearing the

diphosphine-type $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P}$ ligands.¹⁷ For instance, Jensen and co-workers have reported that $\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{PdCl}$ is a more efficient catalyst than its PCP counterpart for the Heck olefination of aryl chlorides.^{7a,10} The complex $\{2,6-(\text{Ph}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Pd}\{\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3\}$ has also shown better activities than its $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P}$ analogue in the Suzuki biaryl coupling reaction,¹¹ and the complex $(\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP})\text{IrH}_4$ is more active than its $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P}$ counterpart for the dehydrogenation of linear alkanes to alkenes.^{7b,12}

Our long-standing interest in the chemistry of organonickel complexes¹³ and the emerging chemistry of PCP-Ni complexes¹⁴ inspired us to investigate the synthesis and reactivities of this family of compounds. In earlier reports, we have described the chemistry of the $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P-Ni}^{\text{II}}$ species $\{1,3-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-2-indenyl}\}\text{NiCl}$ ¹⁵ and the $\text{PC}_{\text{sp}^3}\text{P-Ni}^{\text{II}}$ complexes $\{(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{H}$) and $[\{(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiL}]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}, \text{CH}_2=\text{CHCN}$).¹⁶ As an extension of the latter studies, we set out to explore the synthesis and reactivities of Ni complexes based on diphosphinito type $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ and $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ ligands (Chart 1, $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$) in order to probe the influence of the ligand electronics on the structures and reactivities of these closely related families of pincer complexes. A recent communication¹⁷ has given a preliminary account of some of our results, including the syntheses of the compounds $\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ (**1b**) and $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ (**2b**), and the oxidation of the latter to the penta-coordinated 17-electron species $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$ (**2j**). Recent reports have also appeared on the closely related POCOP complexes $[\{2,6-(\text{OPPh}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{NiCl}]$ ¹⁸ and the analogous PNCNP systems $\{2,6-(t\text{-Bu}_2\text{PNH})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{NiCl}$.¹⁹

The present report describes the synthesis and full characterization of the complexes $(\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP})\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **1a**; I , **1c**; OSO_3CF_3 , **1d**; Me , **1g**; Et , **1h**), $(\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP})\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **2a**; I , **2c**; OSO_3CF_3 , **2d**), the cationic adducts $[(\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP})\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **1e**; $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, **1f**) and $[(\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP})\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, **2e**; $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, **2f**), and the Ni^{III} species $[(\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP})\text{Ni}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ (**2i**). We will also describe the reactivities of **2j** in the Kharasch type addition of CCl_4 to different olefins and the activities of the cationic species

1f in promoting the Michael addition of morpholine, cyclohexylamine, or aniline to acrylonitrile, methacrylonitrile, or crotonitrile.

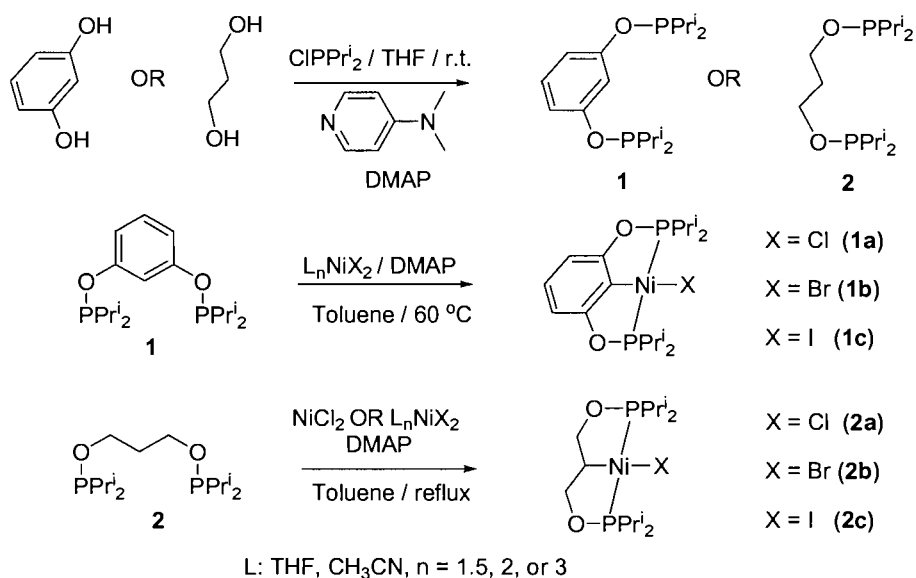
Results and Discussion

Synthesis and Characterization of Ligands and Ni-Halide Derivatives. In contrast to the synthetic procedures required for the preparation of 1,3-bis(phosphino)xylenes⁴ and 1,5-bis(phosphino)pentanes, the POCOP-type (phosphinito) pincer ligands can be obtained in good yields from inexpensive precursors via straight forward synthetic procedures. The ligands $\{1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4\}$, **1**, and $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}$, **2**, were thus prepared in 90-95% yields by reacting chloro di(isopropyl)phosphine with resorcinol^{7a} or 1,3-propanediol, respectively, in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP, Scheme 3.1). Ligands **1** and **2** require handling under an inert atmosphere to avoid hydrolysis, which takes place slowly in ambient atmosphere.

NMR spectra of the ligand **1**, reported previously, matched the literature values.^{7a} The ¹H NMR spectrum of the new ligand **2** displayed a doublet of triplets at ca. 3.8 ppm (POCH₂CH₂), a quintuplet at ca. 1.8 ppm (CH₂CH₂CH₂), a multiplet at ca. 2.6 ppm (PCH), and two doublets of doublets at ca. 1.0-1.1 ppm (P{CH(CH₃)₂})₂). The ³¹P{¹H} NMR spectrum showed a singlet at ca. 152 ppm for the equivalent P nuclei, while the ¹³C{¹H} spectrum showed doublets for the carbon nuclei $\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}_2\text{POCH}_2$, and a characteristic triplet for the central carbon nucleus CH₂CH₂CH₂.

Stirring a toluene mixture of ligand **1** and (THF)_{1.5}NiCl₂, (THF)₂NiBr₂, or (CH₃CN)₃NiI₂ for 1 h at room temperature gave complexes **1a**, **1b**, or **1c**, respectively, in 55–80% yields. The yields of these reactions can be increased to 85–95% by heating the mixture to ca. 60 °C for one 1 h in the presence of 1 equiv of DMAP (Scheme 3.1). The analogous reactions with ligand **2** gave complexes **2a** (15% yield after 48 h reflux), **2b** (60-65% yield after 5 h reflux), and **2c** (70% yield after 5 h reflux). Complexes **2a** and **2b** were also obtained in 33% and 93% yields, respectively, by using the precursors NiCl₂ and

$(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{NiBr}_2$. The generally greater yields for the metallation of ligand **1** is presumably due to its more rigid and planar skeleton that results in a favorable spatial disposition of the C-H bond in the vicinity of the Ni center.



Scheme 3.1

The diamagnetic pincer complexes **1a-c** and **2a-c** were identified readily based on their NMR spectra. For instance, the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra displayed one singlet resonance each at ca δ 186 (**1a**), 188 (**1b**), 194 (**1c**), 183 (**2a**), 186 (**2b**), and 192 (**2c**); this is in accord with the trans disposition of the $i\text{-Pr}_2\text{P}$ moieties that renders the two ^{31}P nuclei pair wise equivalent in these compounds. The ^1H NMR spectra of **1a-c** showed two signals corresponding to the nonequivalent methyl groups in each $i\text{-Pr}$ moiety, but only one signal for the 4 equiv methyne protons; these features are consistent with the presence of a mirror plane encompassing the square plane and the planar aromatic system of the ligand backbone. In complexes **2a-c**, on the other hand, the nonplanar aliphatic linker system breaks the symmetry relating the groups above and below the coordination plane, thus giving rise to two signals for the nonequivalent methyne protons and four signals for the

nonequivalent methyl groups. The $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of **1a-c** and **2a-c** were also consistent with these symmetry considerations; moreover, these spectra showed the characteristic virtual triplets for $(\text{CH}_3)_2\text{CH-P-O-CH}_2-$ and triplets for the metallated carbon nuclei.

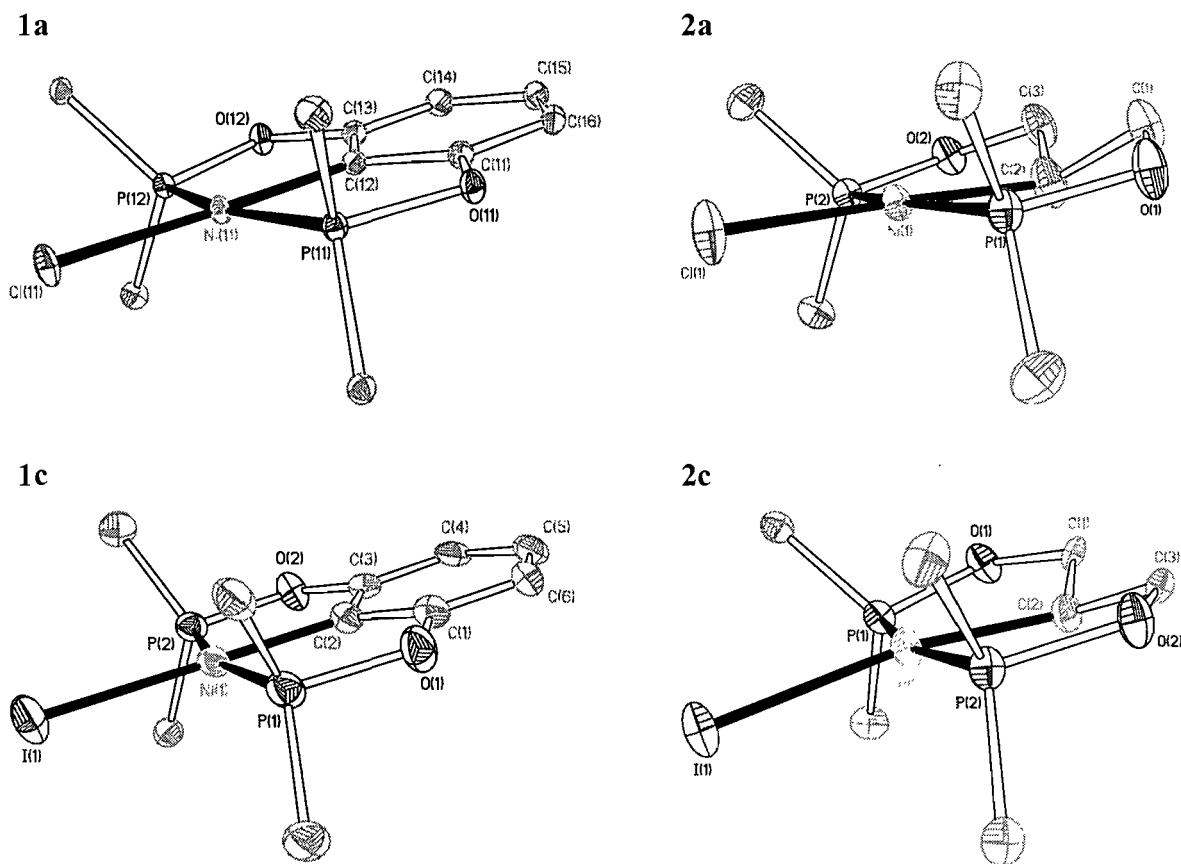


Figure 3.1: ORTEP diagrams for complexes **1a**, **1c**, **2a**, and **2c**.

Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.

These new (POC_{sp2}OP)- and (POC_{sp3}OP)Ni-(halide) complexes are stable to atmospheric oxygen and moisture, both in the solid state and in solution; they are also thermally stable in refluxing DMF solutions. Purification of these compounds was achieved by crystallization from hexane. Low temperature recrystallizations yielded single crystals for all of these complexes, thereby allowing us to confirm their identities by X-ray diffraction studies. Figure 3.1 shows the ORTEP diagrams for **1a**, **1c**, **2a**, and **2c**; the solid-state structures of **1b** and **2b** have been reported previously.¹⁷ Table 3.1 lists the crystal data and details of data collection, while Table 3.2 gives selected bond distances and angles. The asymmetric unit of complexes **1a** and **1b** each contains two molecules that are related by an approximate mirror plane and have very similar metrical parameters; a similar observation was made for the analogous Pd-POCOP complexes.^{7a} A 2-fold disorder has also been observed in the structure of the Ni-I derivative **2c**, so that two different positions were found for the C atoms on the aliphatic skeleton of the POC_{sp3}OP ligand.

The overall geometry around the Ni center in all complexes **1a-c** and **2a-c** is square planar, as defined by the atoms C2, P1, P2 and the halide. A slight tetrahedral distortion arises primarily from the relatively small P-Ni-P angles (*ca.* 165°); similar distortions have been reported for the analogous Ni-PCP^{14a} and Pd-POCOP^{7a} complexes. As expected, the Ni-C_{sp2} bonds in **1** are shorter than the Ni-C_{sp3} bonds in **2**. On the other hand, the Ni-P and Ni-C bond distances are fairly uniform in each series of complexes and slightly shorter than the corresponding distances in the related complexes {(*t*-Bu₂PCH₂CH₂)₂CH}NiBr¹⁶ and {2,6-(*t*-Bu₂PNH)₂-C₆H₃}NiCl;¹⁹ this discrepancy may be attributed to the increased π -acidity of the OPR₂ moieties in **1** and **2**, which is expected to strengthen Ni-ligand interactions.

Table 3.1: Crystal Data, Collection and Refinement Parameters for Complexes **1a**, **1c**, **2a**, and **2c**

	1a	1c	2a	2c
Chemical formula	C ₁₈ H ₃₁ ClNiP ₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₁ INiP ₂ O ₂	C ₁₅ H ₃₃ ClNiP ₂ O ₂	C ₁₅ H ₃₃ INiP ₂ O ₂
Fw	435.53	526.98	401.51	492.96
<i>T</i> (K)	100(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength (Å)	1.542	1.542	1.542	1.542
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	12.9455(2)	8.3950(4)	8.72950(10)	8.8178(1)
<i>b</i> (Å)	12.9983(2)	10.4148(5)	13.9371(2)	12.8678(2)
<i>c</i> (Å)	13.4011(2)	13.1212(7)	17.0320(2)	18.3162(2)
α (deg)	78.455(1)	81.803(3)	90	90
β (deg)	76.121(1)	80.886(3)	90	93.163(1)
γ (deg)	87.062(1)	88.316(3)	90	90
<i>Z</i>	4	2	4	4
<i>V</i> (Å ³)	2144.86(6)	1121.13(10)	2072.18(5)	2075.09(5)
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.349	1.561	1.287	1.578
μ (cm ⁻¹)	39.81	134.63	40.03	144.95
θ range (deg)	3.46 to 72.89	3.45 to 68.41	4.10 to 72.90	4.20 to 72.89
R1 ^a [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0352	0.0568	0.0417	0.0410
R1 [all data]	0.0430	0.0908	0.0447	0.0539
wR2 ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0906	0.1303	0.0900	0.0913
wR2 [all data]	0.0935	0.1452	0.0915	0.0957

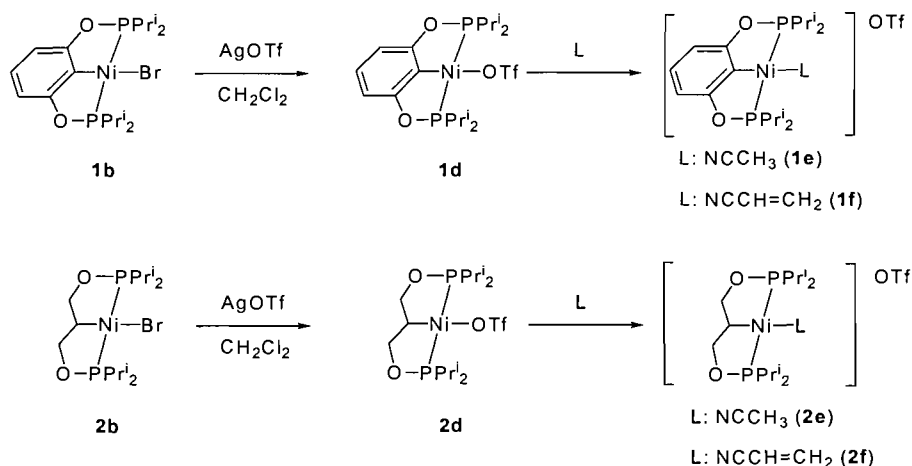
^a R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$. ^b wR2 = $\{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2]/\Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Table 3.2: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes **1a-1c** and **2a-2c**

	1a (X= Cl)	1b (X= Br)	1c (X= I)	2a (X= Cl)	2b (X= Br)	2c (X= I)*
Ni – C2	1.879(2)	1.885(3)	1.880(7)	1.957(3)	1.964(3)	1.986(7)
Ni – P1	2.1582 (6)	2.1534(8)	2.155(2)	2.1504(8)	2.1574 (8)	2.155(1)
Ni – P2	2.1603 (6)	2.1422(8)	2.145(2)	2.1544(8)	2.1527(8)	2.152(1)
Ni –X1	2.1944 (6)	2.3231(5)	2.492(1)	2.2125(8)	2.3458(5)	2.5307(7)
C2-Ni-X1	178.31 (6)	178.10(8)	178.9(2)	178.63(13)	176.29(14)	170.3(3)
P1-Ni-P2	164.01 (3)	164.92(4)	165.10(2)	166.13(3)	166.50(3)	166.33(5)

*: Bond distances and angles for one of the two positions of the CH₂CHCH₂ moiety.

Synthesis and Characterization of the Triflate Derivatives (POCOP)Ni(OTf) (OTf= O₃SCF₃). Addition of AgOTf to solutions of **1b** or **2b** in CH₂Cl₂ resulted in halide displacement and formation of the triflate complexes {2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}Ni(OTf) (**1d**) and {(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}Ni(OTf) (**2d**), which were isolated as yellow solids (Scheme 3.2). In the solid state, these derivatives are air-stable for 24 h under relatively anhydrous conditions, but gradual decomposition was observed upon longer exposures. In solution, **1d** and **2d** decompose after being exposed to air for several minutes. The presence of the triflate group in **1d** and **2d** was established from the IR and ¹⁹F NMR spectra and the results of X-ray diffraction studies, as described below.



Scheme 3.2

The observation in the IR spectra of an asymmetric sulfonyl stretching mode at 1324 cm⁻¹ for **1d** and at 1319 cm⁻¹ for **2d**,²⁰ and the presence of a singlet resonance at ca. -79 ppm in the ¹⁹F NMR spectra of both complexes support the presence in these compounds of an η¹-coordinated triflate group.^{20a} The NMR spectra show that the displacement of the bromide by the triflate resulted in minor changes only, such as a 2 ppm upfield shift in the ³¹P{¹H} NMR resonances. The identity of **2d** was also confirmed by the results of single-crystal X-ray diffraction studies, which showed that the asymmetric unit contains two molecules related by an approximate mirror plane and having very similar metrical parameters (Table 3.4), including similarly disordered triflate groups in both molecules. As seen in the ORTEP diagram (Figure 3.2), the overall geometry around the Ni center in **2d** is a slightly distorted square-planar geometry with a P-Ni-P angle of 178° and C-Ni-O angle of 165°. The considerably longer Ni-P bond distances observed in **2d** (ca. 2.18 Å) versus **2b** (2.15 Å) seem to arise from the steric repulsion between the noncoordinating oxygens of the unidentate OTf ligand and the *i*-Pr substituents of the pincer ligand. The Ni-O distance of 1.964(9) Å is comparable to the corresponding distance in the Ni-OTf complexes (1-PhCH₂-indenyl)Ni(PPh₃)(OTf) (1.972(9) Å)^{13c} and *trans*-[(PEt₃)₂Ni(OTf)(2-C₃F₄N)] (1.957(2) Å),^{20b} but longer than the Ni-O distances in the

complexes $(PC_{sp^2}P)Ni(OR)$ (1.865(2) Å for R= H, and 1.855 Å for R= OMe);^{14d} this is consistent with the lower nucleophilicity of OTf compared to OH or OMe.

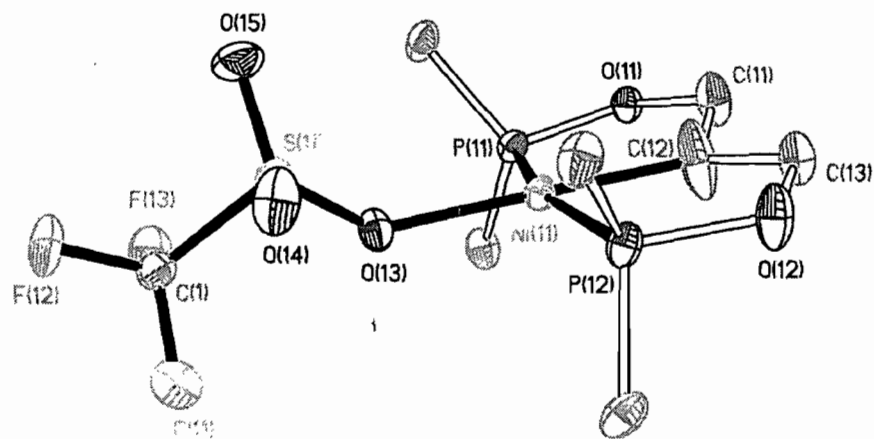


Figure 3.2: ORTEP diagram for complex 2d.

Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. All hydrogen atoms and the other orientations of the disordered CF₃SO₃ group are omitted for clarity.

Table 3.3: Crystal Data, Collection and Refinement Parameters for Complexes **1e**, **1g**, **1h**, **2d** and **2i**

	1e	1g	1h	2d	2i
Chemical formula	C ₂₁ H ₃₄ NNiSP ₂ O ₅ F ₃	C ₁₉ H ₃₄ NiP ₂ O ₂	C ₂₀ H ₃₆ NiP ₂ O ₂	C ₁₆ H ₃₃ NiSP ₂ O ₅ F ₃	C ₁₅ H ₃₃ Cl ₂ NiP ₂ O ₂
Fw	590.19	415.11	429.14	515.13	436.96
<i>T</i> (K)	150 (2)	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Wavelength (Å)	1.542	1.542	1.542	1.542	1.542
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /c
<i>a</i> (Å)	20.0267(4)	13.0447(3)	9.7318(2)	9.6621(3)	13.5766(3)
<i>b</i> (Å)	12.6735(2)	13.0888(4)	16.9949(4)	9.9213(2)	6.9842(2)
<i>c</i> (Å)	33.2826(6)	13.3978(4)	14.0405(3)	28.2123(7)	22.2642(5)
α (deg)	90	78.418(1)	90	80.107(1)	90.00
β (deg)	102.516(1)	76.138(1)	103.733(1)	83.663(1)	104.721(1)
γ (deg)	90	87.343(1)	90	60.950(1)	90.00
<i>Z</i>	12	4	4	4	4
<i>V</i> (Å ³)	8246.7(3)	2175.7(1)	2255.79(9)	2327.9(1)	2041.83(9)
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.426	1.267	1.264	1.47	1.421
μ (cm ⁻¹)	32.87	27.32	26.51	37.74	52.85
θ range (deg)	2.26 to 68.97	3.45 to 69.00	4.16 to 68.84	1.59 to 68.75	3.37 to 68.95
R1 ^a [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0364	0.0331	0.0281	0.0550	0.0305
R1 [all data]	0.0521	0.0356	0.0347	0.0756	0.0319
wR2 ^b [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0974	0.0951	0.0752	0.1402	0.0879
wR2 [all data]	0.1056	0.0978	0.0788	0.1541	0.891

$$^a R1 = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|. \quad ^b wR2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}.$$

Table 3.4: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complex **2d**

Molecule 1		Molecule 2	
Ni(11)-C(12)	1.922(5)	Ni(21)-C(22)	1.949(4)
Ni(11)-P(11)	2.187(1)	Ni(21)-P(21)	2.173(1)
Ni(11)-P(12)	2.182(1)	Ni(21)-P(22)	2.185(1)
Ni(11)-O(13)	1.964(9)	Ni(21)-O(23)	1.935(10)
C(12)-Ni(11)-O(13)	177.3(4)	C(22)-Ni(21)-O(23)	173.7(4)
P(11)-Ni(11)-P(12)	164.93(5)	P(21)-Ni(21)-P(22)	165.59(5)

Synthesis and Reactivities of Cationic Species. The facile displacement of the labile triflate ligand in **1d** and **2d** by acetonitrile or acrylonitrile gave the pale yellow cationic species [$\{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}(\text{RCN})\][\text{OTf}]$ (R = Me, **1e**; CH₂=CH, **1f**) and [$\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}(\text{RCN})\][\text{OTf}]$ (R = Me, **2e**; CH₂=CH, **2f**) in 65-75% yields (Scheme 2). Complete characterization by NMR and IR spectroscopy and by X-ray crystallography for **2e** confirmed the structural features attributed to these complexes, as described below.

The formation of the cationic complexes was signaled by the disappearance of the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR signals for the precursor triflate complexes and the emergence of new resonances at ca. 192-194 ppm; interestingly, the $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR singlet resonance for the new species was at the same frequency as in the neutral triflate compound (ca. -79 ppm). The ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of the cationic complexes displayed the expected signals characteristic of the aromatic or aliphatic POCOP ligands and some of the signals for CH₃CN or CH₂=CHCN. For instance, the CH₃CN and CH₃CN signals in **1e** were found at 2.20 ppm and 3.40 ppm in the ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra, respectively,^{21,22} while the CH₂=CHCN and CH₂=CHCN signals in **1f** were detected at ca. 4.55, 4.78, and 5.16 ppm in the ^1H NMR spectrum and at ca. 107 and 143 ppm in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum.¹⁶ On the other hand, the quaternary nitrile carbon was not detected, presumably because coupling to the P nuclei reduces the intensity of this signal. Similar observations have been reported for other N-bound acrylonitrile adducts (M = Pd,²³ Ir²⁴).

The IR spectra of the cationic species also helped estimate the extent of σ -donation and π -back-bonding type of interactions in the Ni-N \equiv CR moiety on the basis of the frequencies of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ bands. Thus, the enhanced energy of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ absorption bands in **1e** (2292 cm^{-1}), **2e** (2284 cm^{-1}), **1f** (2257 cm^{-1}), and **2f** (2252 cm^{-1}) compared to the corresponding frequencies in free CH_3CN (2253 cm^{-1}) and free $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ (2229 cm^{-1}) indicated that the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond is reinforced upon coordination in all the cationic species. We conclude, therefore, that the Ni-nitrile interactions are dominated by $\text{N}\rightarrow\text{Ni}$ σ -donation, which is known to diminish the antibonding character of the N lone pair with respect to the C-N bond.^{21,24,25} Moreover, the frequencies of the asymmetrical sulfonyl stretching mode $\nu(\text{SO}_3)$ decreased from 1324 cm^{-1} and 1319 cm^{-1} in the neutral Ni-OTf species **1d** and **2d** complexes, respectively, to 1274 cm^{-1} (**1e**), 1279 cm^{-1} (**2e**), 1266 cm^{-1} (**1f**), and 1270 cm^{-1} (**2f**) in the cationic complexes. The decrease in the frequency of $\nu(\text{SO}_3)$ is characteristic of non-coordinating sulfonyl anions.^{20a}

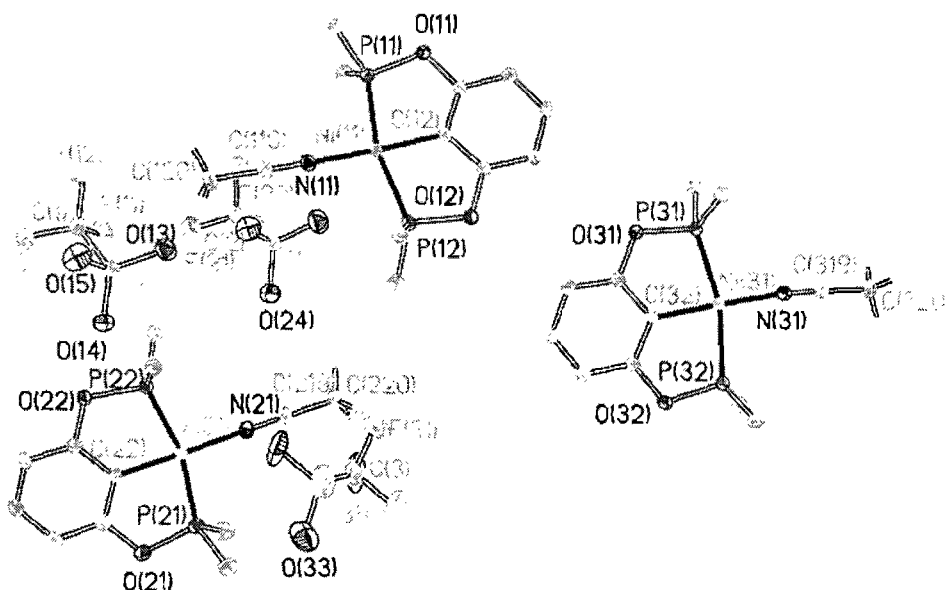


Figure 3.3a: Solid-state structure of **1e**; three independent molecules in the asymmetric unit. Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.

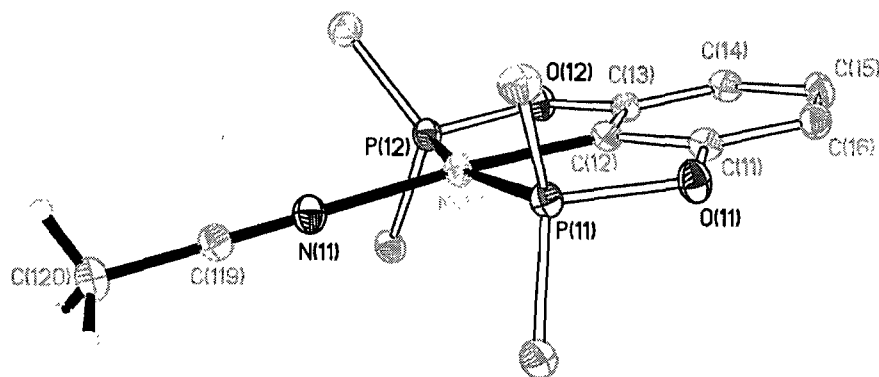


Figure 3.3b: ORTEP diagram for complex **1e**. Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.

Table 3.5: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complex **1e**

Molecule 1		Molecule 2		Molecule 3	
Ni(11)-C(12)	1.881(2)	Ni(21)-C(22)	1.882(2)	Ni(31)-C(32)	1.883(2)
Ni(11)-P(11)	2.1683(7)	Ni(21)-P(21)	2.1552(8)	Ni(31)-P(31)	2.1785(7)
Ni(11)-P(12)	2.1704(7)	Ni(21)-P(22)	2.1638(7)	Ni(31)-P(32)	2.1702(7)
Ni(11)-N(11)	1.874(2)	Ni(21)-N(21)	1.877(2)	Ni(31)-N(31)	1.884(2)
N(11)-C(119)	1.140(3)	N(21)-C(219)	1.137(3)	N(31)-C(319)	1.138(3)
C(12)-Ni(11)-N(11)	175.8(1)	C(22)-Ni(21)-N(21)	177.25(10)	C(32)-Ni(31)-N(31)	172.61(9)
P(11)-Ni(11)-P(12)	164.38(3)	P(21)-Ni(21)-P(22)	164.39(3)	P(31)-Ni(31)-P(32)	163.69(3)

X-ray diffraction studies have revealed that the solid-state structure of **1e** consists of three independent molecules in the asymmetric unit (Figure 3.3a), one of which is shown in Figure 3.3b. The crystal data and refinement parameters are summarised in Table 3.3 and the structural metrics for all three molecules are listed in Table 3.5. The geometry around the Ni center in **1e** is best described as distorted square planar. That the overall structure observed in **1b** is largely maintained in **1e** is evident from the more or less unchanged Ni-P and Ni-C2 distances and the P-Ni-P and C-Ni-X (X= Br, N) angles. The fairly short N-C distance of ca. 1.14 Å is consistent with the strong C≡N bond implied from the IR data. The Ni-N bond distance of 1.874(2) Å is significantly shorter than the corresponding distances

in the analogous PCP species [$\{(i\text{-Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}(\text{NCCH}_3)\text{]}^+$ ¹⁶ and other cationic Ni-NCCH₃ complexes reported in the literature.²⁶ This is presumably an indication that the Ni center in [POCOP-Ni]⁺ is fairly electrophilic, which bodes well for using these cations in Lewis acid-promoted transformations (*vide infra*).

Synthesis and Characterization of the Alkyl Derivatives (POC_{sp2}OP)Ni(Me) and (POC_{sp2}OP)Ni(Et). Given the importance of transition metal-alkyl complexes in a variety of catalytic reactions, we undertook to prepare alkyl derivatives of our pincer complexes and study their structural and reactivity profiles. Reacting the Ni-Cl derivative **1a** with 1 equiv of MeMgCl or EtMgCl in Et₂O gave the corresponding Ni-R derivatives, as confirmed by NMR spectroscopy, but the purification of the desired products was complicated by the gradual regeneration of the Ni-Cl precursor; this is presumably because the MgCl₂ generated in the reaction did not separate from the Ni-alkyl product. We also failed to isolate any Ni-alkyl derivatives generated from the reactions of the POC_{sp3}OP precursor **2b** with Grignard reagents, because these species appear to be thermally labile. In contrast, the analogous reaction of the Ni-Br precursor **1b** with the appropriate Grignard reagents gave the corresponding Ni-Me and Ni-Et derivatives **1g** and **1h**, respectively, which could be isolated in analytically pure form after a workup routine that included washing the final mixture with deoxygenated water to remove the undesired salts generated during the syntheses. The Ni-Me and Ni-Et derivatives **1g** and **1h** are thermally stable for days in ambient temperature solutions, but decomposition sets in at higher temperature. The stability of **1h** toward β -H elimination (at room temperature) is particularly noteworthy. The compounds **1g** and **1h** were fully characterized by NMR spectroscopy, elemental analysis, and X-ray crystallography, as described below.

The ³¹P{¹H} NMR spectra of these complexes display a single resonance at 191.9 ppm (**1g**) and 189 ppm (**1h**) in agreement with the trans geometry of the phosphine moieties. In the ¹H and ¹³C{¹H} NMR spectra, compound **1g** displays a characteristically high-field triplet (¹H: -0.63 ppm, *J* = 8.7 Hz; ¹³C: -21.38 ppm, *J* = 18.2 Hz). The ¹H NMR

spectrum of compound **1h** displays a triplet (1.14 ppm; $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz) and a multiplet (0.61 ppm) for the Ni-Et moiety. The latter is also identified in the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum by a singlet (16.85 ppm, CH_2CH_3) and a high-field triplet (-9.0 ppm, $J = 17.8$ Hz, CH_2CH_3). Single crystals suitable for X-ray crystallography were obtained by recrystallization of **1g** and **1h** in hexane at -20 °C. The ORTEP diagrams for these compounds are shown in Figure 3.4 and selected distances and angles are given in Table 3.6. The asymmetric unit of complex **1g** contains two “head-to-head” packed molecules of $\{2,6\text{-}(i\text{-Pr})_2\text{PO}\}_2\text{-C}_6\text{H}_3\}$ NiMe,²⁷ while only one molecule is observed in the asymmetric unit of **1h**. The overall coordination geometry in both complexes is distorted square-planar ($\text{P-Ni-P} \approx 164^\circ$, $\text{C-Ni-C} \approx 179^\circ$). The solid-state structure of complex **1h** constitutes a relatively rare example for a Ni-alkyl complex bearing β -hydrogens.²⁸ The Ni-Me and Ni-Et bond lengths are fairly equivalent (ca. 1.99 Å). These bonds are quite similar to other Ni-C distances that are trans from another Ni-C bond such as the Ni-Me bond distance in the 2-pyridyl derivative $\text{trans-}[\text{NiMe}(3\text{-C}_5\text{NF}_4)(\text{PEt}_3)_2]$,²⁹ but somewhat longer than Ni- C_{sp^3} bonds that are trans to ligands with weaker trans influences, such as the Ni-Me bonds in $\text{trans-}[(\text{PMe}_3)_2\text{Ni}(\text{OPh})\text{Me}]\cdot\text{PhOH}$ (ca. 1.95 Å)³⁰ and $\{N(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{PR}_2)_2\}\text{Ni-Me}$ (ca. 1.97 Å).²⁸

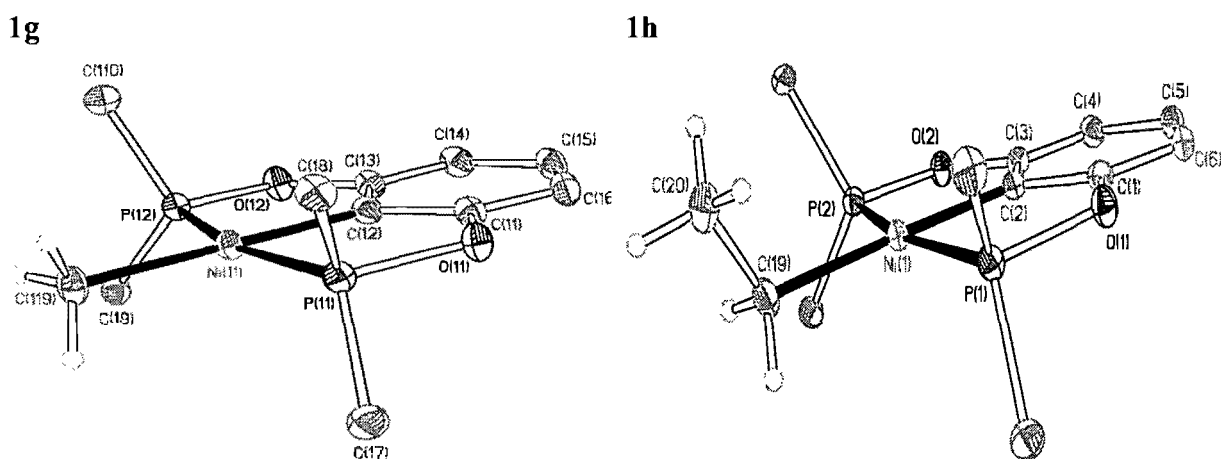


Figure 3.4: ORTEP diagram for complexes **1g** and **1h**. Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.

Table 3.6: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes **1g** and **1h**

(POC _{sp2} OP)NiMe (1g)				(POC _{sp2} OP)NiEt (1h)	
Molecule 1		Molecule 2			
Ni(11)-C(12)	1.901(2)	Ni(21)-C(22)	1.903(2)	Ni(1)-C(2)	1.911(2)
Ni(11)-P(11)	2.1287(4)	Ni(21)-P(21)	2.1306(4)	Ni(1)-P(1)	2.1433(5)
Ni(11)-P(12)	2.1158(4)	Ni(21)-P(22)	2.1322(4)	Ni(1)-P(2)	2.1204(5)
Ni(11)-C(119)	1.994(2)	Ni(21)-C(219)	1.997(2)	Ni(1)-C(19)	1.995(2)
C(12)-Ni(11)-C(119)	179.07(6)	C(22)-Ni(21)-C(219)	177.67(7)	C(2)-Ni(1)-C(19)	176.57(7)
P(11)-Ni(11)-P(12)	164.28(2)	P(21)-Ni(21)-P(22)	163.31(2)	P(1)-Ni(1)-P(2)	163.98(2)

17-Electron Ni(III) Species. Cyclic voltammetry studies of the halide derivatives **1a-c** and **2a-c** showed that they undergo a one-electron oxidation process that is quasi-reversible in the case of **1b** ($E_{1/2} = 1.17$ V) and irreversible in the case of **2b** (peak maximum at 0.87 V). Interestingly, the voltammogram for the POC_{sp3}OP system **2b** indicates that this species might be undergoing a second oxidation process ($\text{Ni}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ni}^{\text{IV}}$, peak maximum at 1.37 V).¹⁷ Tests showed that complexes **2a** and **2b** could be oxidized by mild oxidants such as CuBr₂, CuCl₂, CCl₄, and FeCl₃; the Ni^{III} pincer complexes $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiX}_2$ (**2i**: X = Cl; **2j**: X = Br) were then prepared in 90-95 % yields by reacting the corresponding Ni^{II} precursors with CuX₂. Curiously, the POC_{sp2}OP analogues **1a** and **1b** did not undergo oxidation in the presence of these reagents. Complexes **2i** and **2j** and the closely related NCN-Ni^{III} compounds reported earlier by van Koten's group³¹ constitute rare examples of pincer-type compounds of Ni^{III}. The analogous PCP complexes $[2,6\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_3)\text{Ni}(\text{catecholate})]$ (catecholate = 3,5- or 3,6-di-tert-butyl-o-benzosemiquinone)^{14c} are also paramagnetic, but the unpaired electron in these complexes is thought to be stabilized on the catecholate ligand, thus giving Ni^{II} species.

The ¹H NMR spectra of **2i** and **2j** displayed broad, featureless signals, while their ³¹P NMR spectra showed no signals at all, implying that the paramagnetic character of these complexes is maintained in solution. However, monitoring by NMR showed that the signals for their precursors, **2a** and **2b**, reappear after about 30 h, implying that **2i** and **2j**

have limited stability in solution. This is presumably due to the spontaneous, homolytic cleavage of the relatively weak Ni-halide bond (vide infra), but we have not studied this reaction in any detail. Consistent with the maintenance of the paramagnetic character of these Ni(III) species in solution, magnetic moments corresponding to one unpaired electron were obtained by the Evans method³² on CDCl_3 solutions of **2j**. Comparison of the UV-visible spectra (Figure 3.5) of **2a** and **2b** to those of **2i** and **2j**, respectively, showed that the one-electron oxidation results in a 16 nm red-shift in the MLCT bands of these complexes, consistent with the observed colour changes from yellow (**2a** and **2b**) to orange (**2i**) and red (**2j**). In addition, a new band emerged in both cases beyond 500 nm.³³

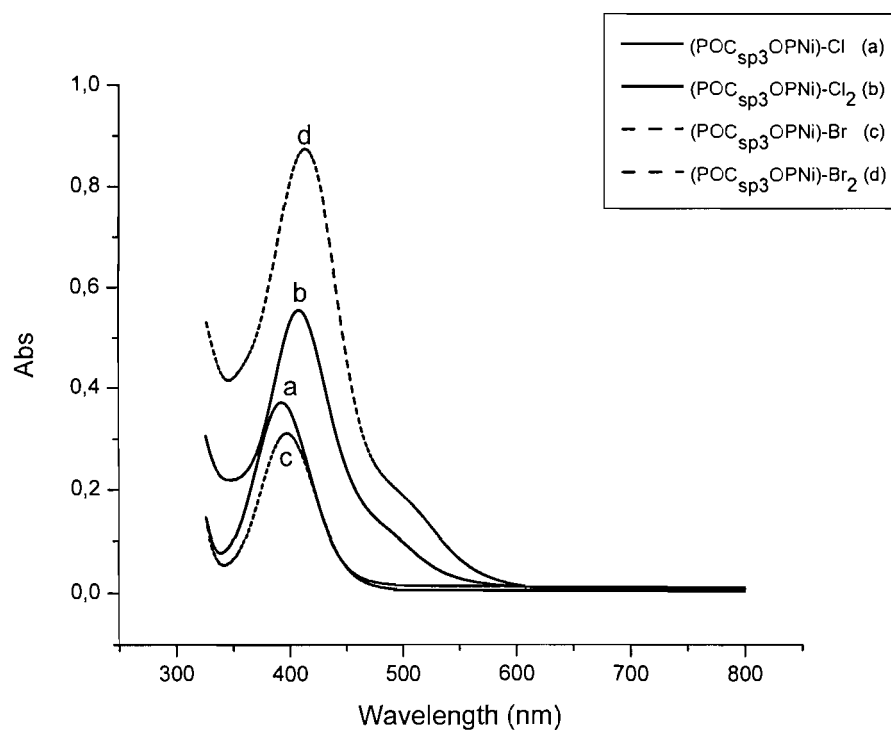


Figure 3.5: Solution UV-visible spectra of the complexes **2a** (curve a), **2i** (curve b), **2b** (curve c), and **2j** (curve d), all samples having an approximate concentration of 0.57×10^{-4} M in acetone.

Single crystals of **2i** and **2j** were grown by slow evaporation of a hexane-acetone solution and their solid-state structures determined by X-ray diffraction studies. The structure of **2j** has been communicated recently.¹⁷ The ORTEP diagram for **2i** is shown in Figure 3.6, the crystal data and collection details are listed in Table 3.3, and the metric parameters for both structures are listed in Table 3.7. These 17-electron, isostructural species adopt a square-pyramidal geometry displaying a slight pyramidal distortion reflected in (a) the out-of-plane displacement of the Ni center from the equatorial plane defined by the atoms P1, C1, P2, and X (by ca. 0.1 Å), and b) the angles C1-Ni-X1 (ca. 158°) and X1-Ni-X2 (ca. 104°-106°).³⁴ The unusually large difference between the Ni-X1 and Ni-X2 distances (2.26 vs. 2.32 Å in **2i**; 2.37 vs. 2.44 Å in **2j**) arises presumably from the partial occupation of the p_z/d_{z^2} hybrid orbital that has antibonding character with respect to the Ni- X_{axial} bond. Similar observations have been made for the axial and equatorial Ni-X bonds in the above-mentioned PCP-Ni^{II}(catecholate) compounds (Ni-O1 = 1.92 Å vs. Ni-O2 = 2.06 Å),^{14c} whereas the two Ni-I bond distances in van Koten's NCN-Ni^{III}(I)₂ complex are fairly similar (2.61 and 2.63 Å).³⁵

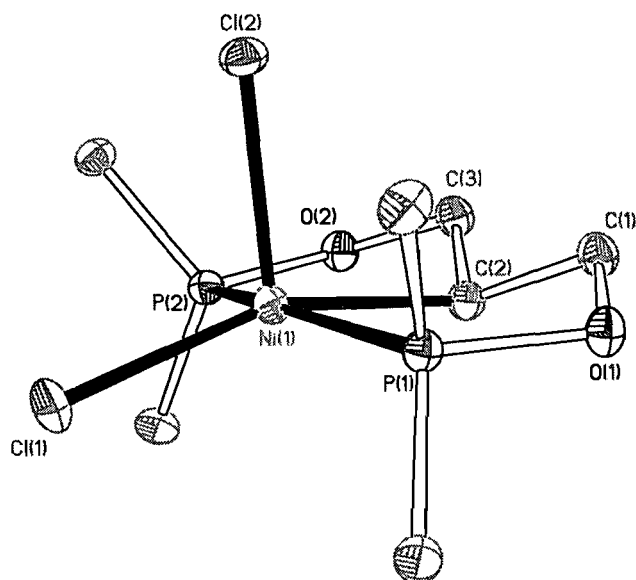
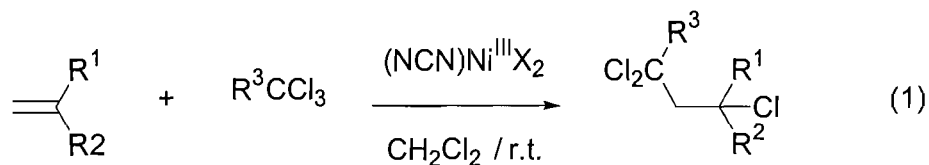


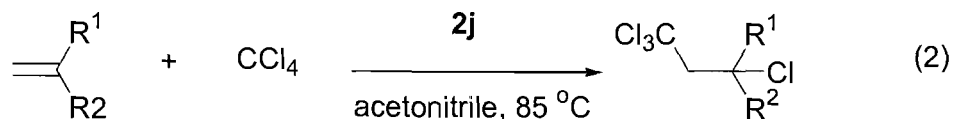
Figure 3.6: ORTEP diagram for complex (POCsp₃OP)NiCl₂, **2i**. Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. Hydrogen atoms and methyl groups are omitted for clarity.

Table 3.7: Selected Bond Distances (Å) and Angles (°) for Complexes **2i** and **2j**

	2i (X= Cl)	2j (X= Br)
Ni – C2	2.012(2)	2.011(5)
Ni – P1	2.2259(5)	2.235(1)
Ni – P2	2.2440(5)	2.251(1)
Ni – X1	2.2620(5)	2.3683(9)
Ni – X2	2.3236(5)	2.436(1)
C2-Ni-X1	157.52(6)	157.09(15)
C2-Ni-X2	97.96(5)	93.54(4)
X1-Ni-X2	104.41(2)	106.13(4)
P1-Ni-P2	161.53(2)	160.57(6)

Catalytic Activities of Ni-Pincer Complexes. Kharasch Additions. A variety of paramagnetic complexes are known to promote the Kharasch addition of CCl_4 to various olefins. Of relevance to our studies, van Koten's group has shown that Ni^{III} complexes based on NCN-type pincer ligands are efficient promoters of the addition of polyhalogenated alkanes to olefins to give the anti-Markovnikov product (eq. 1). Mechanistic studies by this group have concluded that this reaction proceeds through a nonchain cycle wherein the carbon-based radical entities are held within the solvent cage of the Ni complex, which results in 1:1 additions exclusively as opposed to polymerization or telomerisation reactions. We have examined the reactivities of our (POCOP)- Ni^{III} systems in the Kharasch addition of CCl_4 to styrene, 4-methylstyrene, methyl acrylate (MA), methyl methacrylate (MMA), acrylonitrile and acrolein in order to allow a comparison to the reactivities of van Koten's NCN- Ni^{III} systems, as described below.





The addition of CCl_4 to MMA in CH_2Cl_2 was selected as a test reaction for evaluating the efficacy of our system in comparison to van Koten's,³⁶ which gives about 200 turnovers in 1 h at room temperature ($[\text{Ni}]:[\text{olefin}] \approx 1:300$; 65% yield). Initial experiments showed that **2j** was completely ineffective in promoting this reaction at room temperature, even after 24 h, but in refluxing CH_2Cl_2 the reaction proceeded with 90 and 300 turnovers over 8 and 24 h, respectively. In agreement with van Koten's findings, the reaction gives the 1:1 anti-Markovnikov addition product exclusively. The catalysis proceeded somewhat faster in refluxing acetonitrile (eq. 2; $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{COOMe}$), giving 300 turnovers in 8 h (Figure 3.7) and up to 1000 turnovers in 24 h (runs 1-3, Table 3.8).

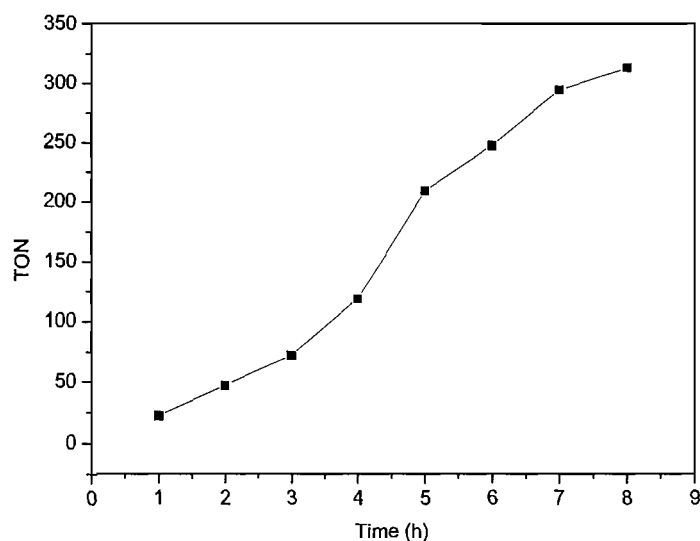


Figure 3.7: Reaction profile (Turnover vs. Time) for the Kharasch addition of CCl_4 to methyl methacrylate promoted by compound **2j** in refluxing acetonitrile. Yields were determined by GC/MS analysis based on a calibration curve prepared by using *p*-xylene as internal standard.

Table 3. 8: Kharasch Addition of CCl₄ to Olefins Promoted by **2j**^a

run	substrate	[Ni] : [alkene]	time (h)	yield (%)
1	MMA	1 : 300	8	100
2	MMA	1 : 1000	24	100
3	MMA	1 : 1000	24	97 ^b
4	styrene	1 : 300	8	100
5	styrene	1 : 1000	24	100
6	styrene	1 : 1000	24	96 ^b
7	4-methylstyrene	1 : 1000	24	95 ^b
8	acrolein	1 : 250	24	85 ^b
9	methyl acrylate	1 : 250	24	80 ^b
10	acrylonitrile	1 : 250	24	65 ^b
11	α -methylstyrene	1 : 250	24	0

^a Unless otherwise noted, yields were determined by GC/MS analysis based on a calibration curve prepared by using *p*-xylene as internal standard. ^b Isolated yields.

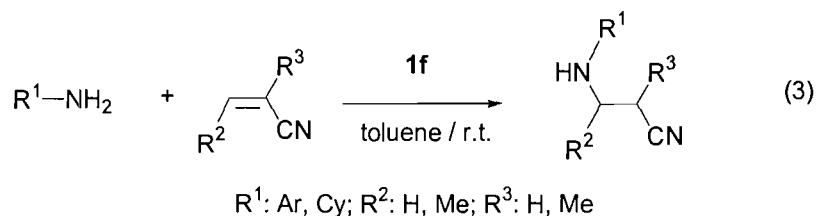
The reaction works equally well with styrene (runs 4-6) and 4-methylstyrene (run 7), somewhat less efficiently with acrolein (run 8), methyl acrylate (run 9), and acrylonitrile (run 10), and not at all with α -methylstyrene (run 11), 1-hexyne, and 3-hexyne.

We have confirmed van Koten's observations regarding the important reaction parameters. For instance, the addition can be initiated either by using pre-formed Ni^{III} or generating the latter in situ by premixing the Ni^{II} precursors with CCl₄. In either method, strictly anaerobic conditions should be maintained during the catalysis in order to avoid quenching the active species. GC/MS analyses of the reaction mixtures from the unsuccessful runs (e.g., with α -methylstyrene) found ca. 10% CCl₃-CCl₃, implying that the in-situ generated CCl₃ radicals eventually leave the solvent cage and recombine if the addition to the olefin is sluggish.

Michael Additions. Catalytic amination of olefins is an attractive route to industrially important amines,³⁷ and many reports have described olefin hydroamination processes catalyzed by complexes of lanthanides,³⁸ group 4 metals,³⁹ Rh,⁴⁰ Ir,⁴¹ Ni,⁴² Pd,⁴³ Pt,⁴⁴ and Cu.⁴⁵ Interestingly, a number of reports have also shown that homogeneous intermolecular hydroamination of styrene by electron-rich anilines can be promoted by acids such as HOTf⁴⁶ or even HCl,⁴⁷ while PhNH₃B(C₆F₅)₄.Et₂O promotes both the hydroamination and hydroarylation of styrene and cyclic olefins such as norbornene and *cis*-cyclooctene.⁴⁸





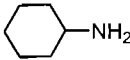



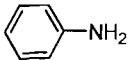

The Michael addition of amines to activated olefins is somewhat analogous to olefin hydroamination. Although in some cases these reactions proceed in the absence of a catalyst,⁴⁹ a large variety of Lewis acids (e.g. AlCl₃, InCl₃, TiCl₄, etc.)⁵⁰ have been employed to accelerate the addition rate or impart stereoselectivity. Metal-catalyzed Michael additions are thought to proceed by the nucleophilic attack of the amine on the olefin that is coordinated to a Lewis acidic metal centre either via the C=C moiety or a coordinating substituent. A recent report has also invoked the possibility of nucleophilic attack by Cu-amido species on free olefins.⁴⁵ Hartwig's group has reported that the combination of Ru, Rh, Ir, and Pd salts with various ligands can catalyze the addition of aniline, piperidine, and *n*-BuNH₂ to acrylic acid derivatives.⁵¹ Togni's group has reported that a dicationic Ni-tris(phosphine) complex catalyzes the anti-Markovnikov addition of aniline, piperidine, or morpholine to acrylic acid derivatives.⁵²

The facile access to the cationic [POCOP-NiL]⁺ complexes discussed above prompted us to evaluate their effectiveness in promoting the addition of morpholine, cyclohexylamine, and aniline to acrylonitrile, crotonitrile, and methacrylonitrile (eq. 3).



Comparing the results of the Ni-catalyzed and control experiments (see Experimental Section) has shown that in all cases the addition reaction is accelerated dramatically in the presence of our cationic pincer complexes. For instance, in the presence of 0.05% mol of the acrylonitrile adduct **1f**, the addition of morpholine to acrylonitrile proceeded quantitatively within 5 min at 22 °C (run 1, Table 3. 9); under similar reaction conditions (ca. 0.52 M toluene solutions of the substrates at room temperature), the uncatalyzed reactions gave no conversion after 1 h, 7% yield after 6 h, and 25% yield after 24 h. The **1f**-catalyzed addition of morpholine to crotonitrile appeared somewhat slower, giving about 500 catalytic turnovers in 5 min (run 3). The addition to methacrylonitrile seemed slower still (run 5 vs run 3), but up to 900 catalytic turnovers could be obtained over 15 h (run 6). (N.B.: The latter reaction could be run for longer periods because the uncatalyzed addition of morpholine to methacrylonitrile does not occur under the reaction conditions and hence does not distort the results of the catalyzed addition.)

Table 3.9: Michael Addition of Amines to Activated Olefins Promoted by **1f**^a

Amine	Olefin	Run	% 1f	Time	Isolated Yield (%)	TON ^b
		1	0.05	5 min	---	2 000
		2	1.00	5 min	93	100
		3 ^c	0.20	5 min	94	500
		4	1.00	5 min	93	100
		5 ^c	0.20	3 h	---	425
		6 ^c	0.10	15 h	---	900
		7	1.00	5 min	97	100
		8	0.10	15 min	---	630
	1 h			80	880	
		9	1.00	3 h	83	89
		10	1.00	3 h	78	83
		11 ^d	3.00	72 h	---	16
		12 ^d	2.00	24 h	---	45
		13 ^d	0.54	4 h	---	105
				24 h	---	155

^a The catalytic reactions were carried out at room temperature (22-24 °C) for all runs except runs 12 and 13, which were conducted at 115 °C. ^b The catalytic turnover numbers were determined by GC/MS analysis of the reaction mixtures, as explained in the Experimental section. ^c The concentration of the substrates was 1.00 M in these runs. ^d For these runs, a 1:3 ratio of aniline to acrylonitrile was used.

A simple competition experiment was performed to confirm the relative rates of the catalyzed additions involving acrylonitrile, crotonitrile, and methacrylonitrile. One equiv of morpholine was added to a toluene solution containing 1 equiv each of acrylonitrile,

crotonitrile, and methacrylonitrile (1% catalyst, 0.5 M concentration of substrates) and the mixture stirred at room temperature. GC/MS analyses showed a quantitative conversion for acrylonitrile ($t = 5$ min), but no trace of the products of the addition to crotonitrile or methacrylonitrile. The latter were detected in a 60:40 ratio 5 min after a second equiv of morpholine was added to the reaction mixture, implying that the addition to crotonitrile is about 50% more facile. The more sluggish conversion of methacrylonitrile is likely due to the greater steric bulk of this substrate, which hinders its coordination to the Ni center.

The analogous addition of (cyclohexyl)NH₂ to acrylonitrile was examined next. We found catalytic turnover numbers of 630 (15 min) and 800 (1 h) for the addition to acrylonitrile (runs 7 and 8); the uncatalyzed addition gave no conversion after 6 h and only traces of product were detected after 24 h. It is noteworthy that the product of this addition, (cyclohexyl)NH(CH₂CH₂CN), can further react with excess acrylonitrile to give the tertiary amine (cyclohexyl)N(CH₂CH₂CN)₂; the second addition is more sluggish, however, requiring 24 h for a 40% conversion (1% catalyst, 0.5 M concentration of substrates). The additions of (cyclohexyl)NH₂ to crotonitrile and methacrylonitrile gave about 80 turnovers in 3 h (runs 9 and 10). Finally, the addition of weakly nucleophilic aniline to acrylonitrile was very sluggish at room temperature (run 11), but ca. 150 catalytic turnovers were obtained in refluxing toluene (runs 12 and 13).

Conclusion

The relatively facile access to a new series of pincer-type nickel complexes based on the diposphinito (POCOP) ligands 2,6-(i-Pr₂PO)₂-C₆H₄, **1**, and (i-Pr₂POCH₂)₂CH₂, **2**, has allowed us to explore the reactivities of these complexes. Of particular interest to us is the possibility to prepare Ni(III) derivatives by one-electron oxidation of the more electron-rich derivatives based on **2**. The complexes {(i-Pr₂POCH₂)₂CH₂}NiX₂ are rare examples of organonickel(III) complexes that should reveal interesting reactivities. Like their NCN counterparts {2,6-(Me₂NCH₂)₂-C₆H₄}NiX₂ reported earlier by van Koten's group,^{31,35,36} our POCOP-Ni^{III} species promote the Kharasch addition reaction, albeit somewhat more sluggishly. Future studies will examine the influence of less bulky P-substituents on the rate of this reaction, the use of alkyl halides other than CCl₄, and the derivatization of the products of the addition reaction.

The easy access to the neutral OTf derivatives **1d** and **2d** and the cationic nitrile adducts **1e**, **2e**, **1f**, and **2f** bearing fairly labile Ni-O and Ni-N linkages, respectively, has provided an opportunity to examine the Lewis acidity of the in situ generated cations [POCOP-Ni]⁺. Preliminary tests have shown, for instance, that **1f** is an efficient catalyst for the Michael addition of morpholine, cyclohexylamine, and aniline to acrylonitrile, crotonitrile, and methacrylonitrile. The reaction of the more nucleophilic amine morpholine proceeds at room temperature with the highest catalytic efficiencies reported thus far (TONs in the range of 10³). Future studies will focus on examining these and other Michael additions catalyzed by enantiopure C₂-symmetric precursors. Finally, we will also investigate the myriad of reactions possible with the Ni^{II}- and Ni^{III}-alkyl derivatives of our POCOP complexes.

Experimental Section

General Procedures. Unless otherwise indicated, all manipulations were carried out under nitrogen using standard Schlenk procedures and a Drybox. Solvents were dried over sodium (hexane), sodium / benzophenone (benzene, toluene, THF, diethyl ether), or CaH₂ (acetonitrile), and then distilled under a nitrogen atmosphere. Unless otherwise indicated, all reagents used in this study were purchased from Aldrich and used without purification.

The NMR spectra were recorded at 400 (¹H, ¹H{³¹P}) and 161.9 MHz (³¹P{¹H}) using a Bruker AV400 spectrometer, at 400 (¹H) and 100.56 MHz (¹³C{¹H}) using a Bruker ARX400 spectrometer, and at 121.5 (³¹P{¹H}) and 282 MHz (¹⁹F{¹H}) using a Bruker AV300 spectrometer. Chemical shift values are reported in ppm (δ) and referenced internally to the residual solvent signals (¹H and ¹³C: 7.26 and 77.16 ppm for CDCl₃; 7.16 and 128.06 ppm for C₆D₆) or externally (³¹P, H₃PO₄ in D₂O, δ= 0; ¹⁹F, C₆F₆ (δ= -164.9)). Coupling constants are reported in Hz. UV/vis spectra were measured on a Varian Cary 500i. The IR spectra of samples prepared as KBr pellets were recorded on a Perkin-Elmer 1750 FTIR (4000-450 cm⁻¹) spectrometer. The elemental analyses were performed by the Laboratoire d'Analyse Élémentaire, Département de chimie, Université de Montréal. Accurate mass measurements were performed on a LC-MSD-Tof instrument from Agilent technologies in positive electrospray mode. Samples were directed towards the mass spectrometer at a flow rate of 0.5 mL/min with 100 % methanol. Sodium adduct peaks (M+Na)⁺ were used for empirical formula confirmation.

Preparation of the Ni precursors. (THF)_{1.5}NiCl₂ was prepared following a procedure reported in the literature.⁵³ (THF)₂NiBr₂ was prepared using a slightly modified version of a procedure reported in the literature.⁵⁴ Using this modified procedure (see below) with acetonitrile instead of THF allowed us to prepare (CH₃CN)_nNiX₂ (X= Br, n= 2; I, n= 3).

[(THF)₂NiBr₂]. Bromine (1.96 mL, 6.126 g, 38.33 mmol, 1.5 equiv) was added dropwise to a slurry of nickel powder (1.500 g, 26 mmol, 1 equiv) in 50 mL of THF under an atmosphere of nitrogen. A hygroscopic, salmon-coloured solid formed after one day of stirring at room temperature. Filtration (under nitrogen) gave the solid product, which was washed with Et₂O (2 × 40 mL) and dried under a stream of nitrogen for 10 min. Yield: 8.81 g (95 %).

[(CH₃CN)₂NiBr₂]. The above procedure was used in 40 mL of acetonitrile. The mixture was concentrated under vacuum to 20 mL, cooled to 0 °C, and the hygroscopic green-yellow solid was collected by filtration, washed with acetonitrile (2 × 20 mL), and dried under a stream of nitrogen. Yield: 5.78 g (75 %). The elemental analysis of this complex corroborated the coordination of two acetonitrile molecules to Ni: Anal. Calcd for C₄H₆Br₂N₂Ni (300.605): C, 15.98; H, 2.01; N, 9.32. Found: C, 15.6; H, 1.8; N, 8.9.

[(CH₃CN)₃NiI₂]. To a mixture of nickel powder (1.500 g, 26 mmol) and iodine (10.292 g, 39 mmol, 1.5 equiv) that had been purged under nitrogen for 30 min was added 40 mL of acetonitrile. After stirring for one day at room temperature, the mixture was concentrated under vacuum to 10 mL and cooled to 0 °C to give a dark red solid, which was collected by filtration, washed with acetonitrile (2 × 10 mL), and dried under a stream of nitrogen. Yield: 8.07 g (72 %). The elemental analysis of this complex corroborated the coordination of three acetonitrile molecules to Ni: Anal. Calcd. for C₆H₉I₂ N₃Ni (435.658): C, 16.54; H, 2.08; N, 9.65. Found: C, 15.94; H, 2.14; N, 9.27

Preparation of the ligands. The pincer ligands {2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₄}, **1**, and {(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}, **2**, were prepared according to a slightly modified version of a literature procedure,^{7a} as follows.

(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂, 2. A solution of 1,3-propanediol (0.5 mL, 527 mg, 6.93 mmol) and DMAP (1.778 g, 13.85 mmol) in 50 mL of THF was added slowly to a solution of CIP(*i*-Pr)₂ (2.221 g, 14.55 mmol) in 25 mL of THF, while stirring at 0°C. The resulting mixture was allowed to reach room temperature (r.t.) and stirred for an additional 24 h. After removal of the solvent under vacuum, the solid residue was extracted with several portions of hexane (3×40 mL) and the combined extracts were evaporated to give the crude product as a colorless oil (2.03 g, 95%). NMR spectroscopy showed the product to be greater than 98% pure, and it was used without further purification.

¹H NMR (δ, C₆D₆): 1.00 (dd, *J*_{HP} = 15.5, *J*_{HH} = 7.3, 12H, CH₃), 1.12 (dd, *J*_{HP} = 10.1, *J*_{HH} = 7.0, 12H, CH₃), 1.61 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 1.82 (q, *J*_{HH} = 6.3, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3.80 (dt, *J*_{HP} = 8.3 and *J*_{HH} = 6.3, 4H, OCH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 17.18 (d, *J*_{PC} = 8, 4C, PCH(CH₃)₂), 18.22 (d, *J*_{PC} = 21, 4C, PCH(CH₃)₂), 28.45 (d, *J*_{PC} = 17, 4C, PCH(CH₃)₂), 34.23 (t, *J*_{PC} = 6.9, 1C, CH₂CH₂CH₂), 69.28 (d, *J*_{PC} = 20.8, 2C, CH₂CH₂CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 151.6 ppm (s). Mass measurements for (C₁₅H₃₄O₂P₂ + Na)⁺: calcd MW, 331.19262; found: 331.19397.

General procedure for the synthesis of the pincer complexes **1a**, **1b**, and **1c**.

Method A. A solution of ligand **1** in toluene (20 mL) was slowly added to a stirred suspension of freshly prepared nickel precursor ([(THF)_{1.5}NiCl₂], [(THF)₂NiBr₂], or [(CH₃CN)₃NiI₂]) in toluene (20 mL), and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The resulting residue was filtered (in the air) and the filtrate was evaporated to dryness. The crude product was extracted with several portions of hexanes and the combined extracts were concentrated to 10 mL. Slow evaporation of this solution gave the pincer complex as large crystals that were covered by oily residues. Rapidly washing the crystals with acetone and hexane, followed by drying under vacuum, gave analytically pure **1a**, **1b**, or **1c**.

Method B. Inside the drybox, a 100 mL Schlenk vessel was charged with a freshly prepared sample of the nickel precursor ([(THF)_{1.5}NiCl₂], [(THF)₂NiBr₂], or

[(CH₃CN)₃NiI₂]), toluene (40 mL), ligand **1** and 1 equiv of DMAP. The reaction vessel was taken out of the dry box and the mixture was heated to ca. 60 °C under nitrogen for 1 h. Cooling the reaction mixture to room temperature and filtration (in the air) gave a yellow-orange filtrate that was evaporated to dryness. The crude product was extracted with several portions of hexane and the combined extracts were evaporated to dryness. Analytically pure **1a**, **1b**, or **1c** was obtained as a dark yellow-orange, crystalline solid.

[[2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}]NiCl], 1a. Using 500 mg of ligand **1** (1.46 mmol, 1 equiv) and 417 mg of [(THF)_{1.5}NiCl₂] (1.75 mmol, 1.2 equiv), in addition to 1 equiv of DMAP for Method B, gave the final product as large, dark-yellow crystals (Method A: 413 mg, 65%; Method B: 541 mg, 85%). ¹H NMR (δ, CDCl₃): 1.34 (dt^v, *J*_{HH} = 7.0 and ^v*J*_{HP} = 7.1, 12H, CH₃), 1.43 (dt^v, *J*_{HH} = 7.2 and ^v*J*_{HP} = 7.4, 12H, CH₃), 2.42 (m, *J* ≈ 7.0, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.39 (d, *J*_{HH} = 8.0, 2H, *m*-H), 6.94 (t, *J*_{HH} = 8.0, 1H, *p*-H). ¹H{³¹P} NMR (δ, CDCl₃): 1.33 (d, *J*_{HH} = 7.0, 12H, CH₃), 1.43 (d, *J*_{HH} = 7.2, 12H, CH₃), 2.42 (m, *J* ≈ 7.0, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.39 (d, *J*_{HH} ≈ 8.0, 2H, *m*-H), 6.94 (t, *J*_{HH} ≈ 8.0, 1H, *p*-H). ¹³C{¹H} NMR (δ, CDCl₃): 16.79 (s, 4C, CH₃), 17.57 (s, 4C, CH₃), 27.84 (vt, ^v*J*_{PC} = 11.1, 4C, PCH(CH₃)₂), 105.21 (vt, ^v*J*_{PC} = 5.9, 2C, C_{meta}), 125.2 (t, *J*_{PC} = 21.5, 1C, C_{ipso}), 128.71 (s, 1C, C_{para}), 168.97 (vt, ^v*J*_{PC} = 10.0, 2C, C_{ortho}). ³¹P{¹H} NMR (δ, CDCl₃): 185.50 (s). Anal. Calcd. for C₁₈H₃₁ClO₂P₂Ni (435.531): C, 49.64; H, 7.17. Found: C, 49.42; H, 7.53.

[[2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}]NiBr], 1b. Using 500 mg of ligand **1** (1.46 mmol, 1 equiv) and 636 mg of [(THF)₂NiBr₂] (1.75 mmol, 1.2 equiv), in addition to 1 equiv of DMAP for Method B, gave the final product as large dark yellow-orange crystals (Method A: 561 mg, 80%; Method B: 666 mg, 95%). ¹H NMR (δ, CDCl₃): 1.33 (dt^v, *J*_{HH} = 7.0 and ^v*J*_{HP} = 7.1, 12H, CH₃), 1.43 (dt^v, *J*_{HH} = 7.1 and ^v*J*_{HP} = 7.6, 12H, CH₃), 2.46 (m, *J* ≈ 7.0, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.42 (d, *J*_{HH} ≈ 8.0, 2H, *m*-H), 6.96 (t, *J*_{HH} ≈ 8.0, 1H, *p*-H). ¹H{³¹P} NMR (δ, CDCl₃): 1.33 (d, *J*_{HH} = 7.0, 12H, CH₃), 1.43 (d, *J*_{HH} = 7.1, 12H, CH₃), 2.46 (m, *J* ≈ 7.0, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.42 (d, *J*_{HH} ≈ 8.0, 2H, *m*-H), 6.96 (t, *J*_{HH} ≈ 8.0, 1H, *p*-H). ¹³C NMR (δ, CDCl₃): 16.86 (s,

4C, CH₃), 17.92 (s, 4C, CH₃), 28.14 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 11.4$, 4C, PCH(CH₃)₂), 105.23 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 6.2$, 2C, C_{meta}), 127.9 (t, $J_{PC} = 20.8$, 1C, C_{ipso}), 128.85 (s, 1C, C_{para}), 168.84 (vt, $^{\nu}J_{PC} \approx 10.0$, 2C, C_{ortho}) ³¹P NMR (δ, CDCl₃): 188.21 (s). Anal. Calcd. for C₁₈H₃₁BrO₂P₂Ni (479.983): C, 45.04; H, 6.51. Found: C, 45.24; H, 6.23.

[(2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃)NiI], 1c. Using 500 mg of ligand **1** (1.46 mmol, 1 equiv) and 691mg of [(CH₃CN)₃NiI₂] (1.59 mmol, 1.09 equiv), in addition to 1 equiv of DMAP for Method B, gave the final product as large, dark yellow-orange crystals (Method A: 423 mg, 55%; Method B: 654 mg, 85%). ¹H NMR (δ, CDCl₃): 1.31 (dt^ν, $J_{HH} = 6.7$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.1$, 12H, CH₃), 1.42 (dt^ν, $J_{HH} = 6.9$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.9$, 12H, CH₃), 2.54 (m, $J \approx 7.0$, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.47 (d, $J_{HH} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.99 (t, $J_{HH} \approx 8.0$, 1H, *o*-H). ¹H {³¹P} NMR (δ, CDCl₃): 1.31 (d, $J_{HH} = 6.7$, 12H, CH₃), 1.42 (d, $J_{HH} = 6.9$, 12H, CH₃), 2.54 (m, $J \approx 7.0$, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.47 (d, $J_{HH} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.99 (t, $J_{HH} \approx 8.0$, 1H, *o*-H). ¹³C NMR (δ, CDCl₃): 16.84 (s, 4C, CH₃), 18.39 (s, 4C, CH₃), 28.60 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 11.8$, 4C, PCH(CH₃)₂), 104.99 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 6.2$, 2C, C_{meta}), 128.89 (s, 1C, C_{para}), 132.49 (t, $J_{PC} = 19.4$, 1C, C_{ipso}), 168.40 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 9.7$, 2C, C_{ortho}). ³¹P {¹H} NMR (δ, CDCl₃): 194.39 (s). Anal. Calcd. for C₁₈H₃₁IO₂P₂Ni (526.983): C, 41.02; H, 5.93. Found: C, 40.84; H, 6.03.

{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}NiCl, 2a. To a stirred mixture of ligand **2** (500 mg, 1.62 mmol, 1 equiv) and anhydrous NiCl₂ (420 mg, 3.24 mmol, 2 equiv) in toluene (40 mL) was added 1 equiv of DMAP. The mixture was heated to reflux under nitrogen for ca. 48 h, and then cooled to room temperature. The resulting mixture was filtered (in the air) and the filtrate evaporated to dryness. The residues were extracted with several portions of hexane and the combined extracts were concentrated to 10 mL. Slow evaporation of this solution gave the pincer complex as large crystals that were covered by oily residues. Rapidly washing the crystals with acetone and hexane, followed by drying under vacuum, gave analytically pure **2a**. Yield: 216 mg (33 %). ¹H NMR (δ, C₆D₆): 1.18 (dt^ν, $J_{HH} = 7.0$ and $^{\nu}J_{HP} = 6.8$, 6H, CH₃), 1.25 (dt^ν, $J_{HH} = 7.0$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.40 (dt^ν, $J_{HH} = 7.2$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.6$, 6H, CH₃),

1.51 (dt^v, $J_{HH} = 7.2$ and ${}^vJ_{HP} = 7.5$, 6H, CH₃), 2.02 (br m, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.23 (m, $J \approx 7.0$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.87-2.78 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.24 (dd, $J_{HH} = 11.7$ and $J_{HH} = 9.4$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.50-3.37 (m, 2H, CH₂CHCH₂). ¹H{³¹P} NMR (δ, C₆D₆): 1.18 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.25 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.40 (d, $J_{HH} = 7.2$, 6H, CH₃), 1.51 (d, $J_{HH} = 7.2$, 6H, CH₃), 2.02 (m, $J \approx 7$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.23 (m, $J \approx 7.1$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.87-2.78 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.24 (dd, $J_{HH} = 11.7$ and $J_{HH} = 9.4$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.43 (m, 2H, CH₂CHCH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 16.30 (s, 2C, CH₃), 17.15 (s, 2C, CH₃), 17.78 (s, 2C, CH₃), 18.63 (s, 2C, CH₃), 27.96 (vt, ${}^vJ_{PC} = 12.5$, 2C, PCH(CH₃)₂), 28.70 (vt, ${}^vJ_{PC} = 10.8$, 2C, PCH(CH₃)₂), 51.21 (t, $J_{PC} = 11.8$, 1C, CH-Ni), 76.37 (vt, ${}^vJ_{PC} = 7.6$, 2C, CH₂CHCH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 183.46 (s). Anal. Calcd. for C₁₅H₃₃ClO₂P₂Ni (401.515): C, 44.87; H, 8.28. Found: C, 45.46; H, 8.63.

{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}NiBr, 2b. To a stirred mixture of ligand **2** (500 mg, 1.62 mmol, 1 equiv) and freshly prepared [(CH₃CN)₂NiBr₂] (1.28 g, 3.24 mmol, 2 equiv) in toluene (40 mL) was added 1 equiv of DMAP. The mixture was heated to reflux under nitrogen for *ca.* 5 h, and then cooled to room temperature. The resulting mixture was filtered (in the air) and the filtrate evaporated to dryness. The residues were then extracted with several portions of hexane and the combined extracts were evaporated to give analytically pure **2b** as a deep yellow crystalline solid. Yield: 672 mg (93 %). ¹H NMR (δ, C₆D₆): 1.16 (dt^v, $J_{HH} = 6.9$ and ${}^vJ_{HP} = 6.8$, 6H, CH₃), 1.23 (dt^v, $J_{HH} = 6.8$ and ${}^vJ_{HP} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.40 (dt^v, $J_{HH} = 7.0$ and ${}^vJ_{HP} = 7.6$, 6H, CH₃), 1.50 (dt^v, $J_{HH} = 7.0$ and ${}^vJ_{HP} = 7.7$, 6H, CH₃), 2.06 (br, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.31 (m, $J_{HH} \approx 7.1$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.83-2.92 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.24 (dd, $J_{HH} = 11.6$ and $J_{HH} = 9.5$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.41-3.54 (m, 2H, CH₂CHCH₂). ¹H{³¹P} NMR (δ, C₆D₆): 1.16 (d, $J_{HH} = 6.9$, 6H, CH₃), 1.23 (d, $J_{HH} = 6.8$, 6H, CH₃), 1.40 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.50 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH₃), 2.06 (m, $J \approx 7$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.31 (m, $J_{HH} \approx 7.1$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.83-2.92 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.24 (dd, $J_{HH} = 11.6$ and $J_{HH} = 9.5$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.46-3.50 (m, 2H, CH₂CHCH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 16.29 (s, 2C, CH₃), 17.16 (s, 2C, CH₃), 18.20 (s, 2C, CH₃), 18.87 (s, 2C, CH₃), 28.26 (vt, ${}^vJ_{PC} = 13.2$, 2C,

PCH(CH₃)₂), 29.03 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 11.1$, 2C, PCH(CH₃)₂), 54.78 (t, $J_{PC} = 11.1$, CH-Ni), 75.97 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 7.3$, 2C, CH₂CHCH₂). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C₆D₆): 186.33 (s). Anal. Calcd. for C₁₅H₃₃BrO₂P₂Ni (445.966): C, 40.40; H, 7.46. Found: C, 40.45; H, 7.42.

{{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}NiI, 2c. To a stirred mixture of ligand **2** (500 mg, 1.62 mmol, 1 equiv) and freshly prepared [(CH₃CN)₃NiI₂] (1.28 g, 2.94 mmol, 1.8 equiv) in toluene (40 mL) was added 1 equiv of DMAP. The mixture was heated to reflux under nitrogen for ca. 5 h, and then cooled to room temperature. The resulting mixture was filtered (in the air) and the filtrate evaporated to dryness. The residues were then extracted with several portions of hexane and the combined extracts were evaporated to give analytically pure **2c** a deep orange crystalline solid. Yield: 550 mg (70 %). ^1H NMR (δ , C₆D₆): 1.13 (dt^v, $J_{HH} = 6.7$ and $^{\nu}J_{HP} = 6.8$, 6H, CH₃), 1.19 (dt^v, $J_{HH} = 6.6$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.1$, 6H, CH₃), 1.41 (dt^v, $J_{HH} = 6.8$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.7$, 6H, CH₃), 1.46 (dt^v, $J_{HH} = 6.7$ and $^{\nu}J_{HP} = 7.6$, 6H, CH₃), 2.13 (br, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.43 (m, $J \approx 7.0$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.91-3.00 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.26 (dd, $J_{HH} = 11.7$ and $J_{HH} = 9.3$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.50-3.63 (m, 2H, CH₂CHCH₂). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C₆D₆): 1.14 (d, $J_{HH} = 6.7$, 6H, CH₃), 1.19 (d, $J_{HH} = 6.6$, 6H, CH₃), 1.41 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH₃), 1.46 (d, $J_{HH} = 6.7$, 6H, CH₃), 2.13 (m, $J \approx 7.0$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.43 (m, $J \approx 7.0$, 2H, PCH(CH₃)₂), 2.91-3.00 (m, 1H, CH₂CHCH₂), 3.26 (dd, $J_{HH} = 11.7$ and $J_{HH} = 9.3$, 2H, CH₂CHCH₂), 3.50-3.63 (m, 2H, CH₂CHCH₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C₆D₆): 16.41 (s, 2C, CH₃), 17.17 (s, 2C, CH₃), 19.07 (s, 2C, CH₃), 19.23 (s, 2C, CH₃), 28.86 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 13.9$, 2C, PCH(CH₃)₂), 29.81 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 11.8$, 2C, PCH(CH₃)₂), 60.64 (t, $J_{PC} = 10.1$, 1C, CH-Ni), 75.4 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 6.9$, 2C, CH₂CHCH₂). ^{31}P NMR (δ , CDCl₃): 191.98 (s). Anal. Calcd. for C₁₅H₃₃IP₂O₂Ni (492.967): C, 36.55; H, 6.75. Found: C, 36.62; H, 6.94.

{2,6-(i-Pr₂PO)₂-C₆H₃}Ni(O₃SCF₃), 1d. A mixture of {2,6-(i-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiBr, **1b** (200 mg, 0.417 mmol) and 1 equiv of Ag(O₃SCF₃) was stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature. After 2 h, 30 mL of hexane were added and the mixture was filtered by cannula to remove AgBr. Evaporation of the filtrate to dryness gave analytically pure

product as a pale yellow solid. Yield: 175 mg (76%). ^1H NMR (δ , C_6D_6): 1.07 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.0$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.0$, 12H, CH_3), 1.36 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.2$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.4$, 12H, CH_3), 2.30 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.40 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.76 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.07 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$, 12H, CH_3), 1.36 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$, 12H, CH_3), 2.30 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.40 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.76 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *p*-H). ^{13}C NMR (δ , C_6D_6): 16.64 (s, 4C, CH_3), 17.48 (s, 4C, CH_3), 28.44 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 10.7$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 106.18 (vt, $^\vee J_{\text{P}} = 5.9$, 2C, C_{meta}), 115.8 (t, $J_{\text{PC}} = 21.1$, 1C, C_{ipso}), 130.4 (s, 1C, C_{para}), 169.99 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 9.0$, 2C, C_{ortho}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 186.03 (s). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.62 (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1015 (SO_3), 1180 (CF_3), 1237 (CF_3), 1324 (SO_3) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (549.149): C, 41.56; H, 5.69; S, 5.84. Found: C: 41.90; H: 5.69; S, 5.83.

$\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$, **2d**. A mixture of $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{NiBr}$, **2b** (200 mg, 0.448 mmol) and 1 equiv of $\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$ was stirred in CH_2Cl_2 (20 mL) at room temperature. After one hour, 30 mL of hexane were added and the mixture was filtered by cannula to remove AgBr . Evaporation of the filtrate to dryness gave analytically pure product as a pall yellow solid. Yield: 167 mg (72 %). ^1H NMR (δ , C_6D_6): 1.09 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 6.8$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 6.8$, 6H, CH_3), 1.10 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 6.9$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.0$, 6H, CH_3), 1.37 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.1$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.5$, 6H, CH_3), 1.44 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.2$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.5$, 6H, CH_3), 2.12 (m, $J_{\text{HH}} \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (m, $J \approx 7.1$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.55-2.64 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 2.80-2.92 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 2.99 (dd, $J_{\text{HH}} = 11.7$ and $J_{\text{HH}} = 9.9$, 2H, CH_2CHCH_2). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.09 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 6H, CH_3), 1.10 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH_3), 1.37 (d, $J_{\text{HH}} = 7.1$, 6H, CH_3), 1.44 (d, $J_{\text{HH}} = 7.2$, 6H, CH_3), 2.12 (m, $J \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (m, $J \approx 7.1$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.55-2.64 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 2.80-2.91 (m, 4H, CH_2CHCH_2), 3.00 (dd, $J_{\text{HH}} = 11.7$ and $J_{\text{HH}} = 9.9$, 2H, CH_2CHCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 16.39 (s, 2C, CH_3), 16.72 (s, 2C, CH_3), 17.78 (s, 2C, CH_3), 18.38 (s, 2C, CH_3), 28.10 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 12.8$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.33 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 10.4$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 45.74 (m, 1C, CH-Ni), 76.22 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 6.6$, 2C, CH_2CHCH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 184.46 (s).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.77 ppm (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1024 (SO_3), 1171 (CF_3), 1233 (CF_3), 1319 (SO_3) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (515.132): C, 37.31; H, 6.46; S, 6.22. Found: C, 37.71; H, 6.45; S, 5.56.

[[2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃]Ni(NCCH₃)](O₃SCF₃), 1e. A mixture of {2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiBr, **1b** (200 mg, 0.417 mmol) and 1 equiv of Ag(O₃SCF₃) was stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature. After 2 h, 20 mL of hexane were added and the mixture was filtered by cannula to remove AgBr. To the filtrate was added ca. 2 mL of acetonitrile and the mixture was stirred for ca. 10 min, and then concentrated to ca. 1 mL. Adding 5 mL of Et₂O and cooling the mixture at 0°C the final product was precipitated and isolated by filtration as an analytically pure pall yellow crystalline solid. Yield: 197 mg (80%). ^1H NMR (δ , C_6D_6): 1.12 (dt^v, $J_{\text{HH}} = 6.8$ and $^{\text{v}}J_{\text{HP}} = 7.0$, 12H, CH₃), 1.32 (dt^v, $J_{\text{HH}} = 7.0$ and $^{\text{v}}J_{\text{HP}} \approx 7.6$, 12H, CH₃), 2.38 (br s, 3H, NCCH₃), 2.45 (m, $J_{\text{HH}} \approx 7.0$, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.43 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$, 2H, *m*-H), 6.78 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.12 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 12H, CH₃), 1.32 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$, 12H, CH₃), 2.38 (br s, 3H, NCCH₃), 2.45 (m, $J_{\text{HH}} \approx 7.0$, 4H, PCH(CH₃)₂), 6.43 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$, 2H, *m*-H), 6.78 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). ^{13}C NMR (δ , C_6D_6): 3.63 (s, NCCH₃), 16.67 (s, 4C, CH₃), 17.59 (s, 4C, CH₃), 28.51 (vt, $^{\text{v}}J_{\text{PC}} \approx 11.4$, 4C, PCH(CH₃)₂), 106.26 (vt, $^{\text{v}}J_{\text{PC}} = 5.9$, 2C, *C_{meta}*), 121.62 (m, 1C, *C_{ipso}*), 131.17 (s, 1C, *C_{para}*), 169.79 (vt, $^{\text{v}}J_{\text{PC}} = 9.0$, 2C, *C_{ortho}*). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 192.86 (s). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.98 (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1032 (SO_3), 1144 (CF_3), 1274 (SO_3), 2292 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{NO}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (590.201): C, 42.74; H, 5.81; N, 2.37; S, 5.43. Found: C, 42.34 H, 5.83; N, 2.34 S, 5.25.

[{(i-Pr₂POCH₂)₂CH}Ni(NCCH₃)](O₃SCF₃), 2e. A mixture of {(i-Pr₂POCH₂)₂CH}NiBr, **2b** (200 mg, 0.448 mmol) and 1 equiv of Ag(O₃SCF₃) was stirred in CH₂Cl₂ (20 mL) at room temperature. After one hour, 20 mL of hexane was added and the mixture was filtrated by cannula to remove AgBr, followed by addition of ca. 1 mL of acetonitrile. The mixture was stirred for ca. 10 min and concentrated until 1 mL. Adding 5 mL of Et₂O and

cooling the mixture at 0°C the final product was precipitated and isolated by filtration as an analytically pure light yellow crystalline solid. Yield: 186 mg (75 %). ^1H NMR (δ , C_6D_6): 1.10-1.17 (m, 12H, CH_3), 1.25 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 6.9$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.7$, 6H, CH_3), 1.35 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.0$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.7$, 6H, CH_3), 2.12 (m, $J \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (m, $J \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.68-2.78 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 3.06-3.20 (m, 4H, CH_2CHCH_2). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.14 (m, 12H, CH_3), 1.25 (d, $J_{\text{HH}} = 6.9$, 6H, CH_3), 1.35 (d, $J_{\text{HH}} = 7.0$, 6H, CH_3), 2.12 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.29 (m, $J \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.68-2.78 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 3.06-3.20 (m, 4H, CH_2CHCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 16.39 (s, 2C, CH_3), 16.92 (s, 2C, CH_3), 17.69 (s, 2C, CH_3), 18.33 (s, 2C, CH_3), 28.26 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 13.5$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.48 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 11.4$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 55.14 (m, 1C, CH-Ni), 76.44 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 5.6$, 2C, CH_2CHCH_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 191.54 (s). $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.00 (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1030 (SO_3), 1151 (CF_3), 1279 (SO_3), 2284 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (556.184): C, 38.87; H, 6.52; N, 2.52; S, 5.77. Found: C, 39.00; H, 6.59; N, 2.49; S, 5.35.

[{2,6-(*i*-Pr $_2$ PO) $_2$ -C $_6$ H $_3$ }Ni(NCCH=CH $_2$)](O $_3$ SCF $_3$), 1f. Repeating the above procedure for the preparation of 1e, except for the use of 1 mL of acrylonitrile instead of acetonitrile, gave the final product as a pale yellow crystalline solid. Yield: 195 mg (78%). ^1H NMR (δ , C_6D_6): 1.06 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 6.8$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.1$, 12H, CH_3), 1.35 (dt $^\vee$, $J_{\text{HH}} = 7.1$ and $^\vee J_{\text{HP}} = 7.7$, 12H, CH_3), 2.30 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.55 (dd, $J_{\text{HH}} = 17.8$ and $J_{\text{HH}} = 11.7$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 4.78 (d, $J_{\text{HH}} = 11.7$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 5.16 (d, $J_{\text{HH}} = 17.8$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 6.40 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.76 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.06 (d, $J_{\text{HH}} = 6.8$, 12H, CH_3), 1.35 (d, $J_{\text{HH}} = 7.1$, 12H, CH_3), 2.30 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 4.55 (dd, $J_{\text{HH}} = 17.8$ and $J_{\text{HH}} = 11.7$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 4.78 (d, $J_{\text{HH}} = 11.7$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 5.16 (d, $J_{\text{HH}} = 17.8$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 6.40 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.76 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 16.71 (s, 4C, CH_3), 17.58 (s, 4C, CH_3), 28.62 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 11.4$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 106.34 (vt, $^\vee J_{\text{PC}} = 5.9$, 2C, C_{meta}), 107.10 (s, 1C, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 121.99 (m, 1C, C_{ipso}), 131.4 (s, 1C, C_{para}), 143.01 (s, 1C, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$),

169.72 (vt, ${}^{\nu}J_{PC} = 8.7$, 2C, C_{ortho}). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 193.69 ppm (s). ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.79 ppm (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1032 (SO_3), 1142(CF_3), 1266 (SO_3), 2257 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{NO}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (602.211); C, 43.88; H, 5.69; N, 2.33; S, 5.32. Found: C, 43.92; H, 5.67; N, 2.30; S, 5.20.

[{(i-Pr)₂POCH₂]₂CH}Ni(NCCH=CH₂)](O₃SCF₃), 2f. Repeating the above procedure for the preparation of **2e**, except for the use of 1 mL of acrylonitrile instead of acetonitrile, gave the final product as a pale yellow crystalline solid. Yield: 186 mg (73 %). ${}^1\text{H}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.08 (dt $^{\nu}$, $J_{HH} = 6.2$ and ${}^{\nu}J_{HP} = 6.7$, 6H, CH_3), 1.10 (dt $^{\nu}$, $J_{HH} = 6.2$ and ${}^{\nu}J_{HP} = 6.7$, 6H, CH_3), 1.35 (dt $^{\nu}$, $J_{HH} = 6.8$ and ${}^{\nu}J_H = 7.7$, 6H, CH_3), 1.43 (dt $^{\nu}$, $J_{HH} = 7.0$ and ${}^{\nu}J_{HH} = 7.7$, 6H, CH_3), 2.11 (m, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (m, $J_{HH} \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.56-2.65 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 2.81-2.94 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 3.00 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 4.68 (br, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 4.89 (d, $J_{HH} = 10.5$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 5.27 (d, $J_{HH} = 16.4$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$). ${}^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 1.08 (d, $J_{HH} = 6.2$, 6H, CH_3), 1.10 (d, $J_{HH} = 6.2$, 6H, CH_3), 1.35 (d, $J_{HH} = 6.8$, 6H, CH_3), 1.43 (d, $J_{HH} = 7.0$, 6H, CH_3), 2.11 (m, $J_{HH} = 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.26 (m, $J_{HH} \approx 7.0$, 2H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.56-2.65 (m, 1H, CH_2CHCH_2), 2.81-2.94 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 3.00 (m, 2H, CH_2CHCH_2), 4.68 (br, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 4.89 (d, $J_{HH} = 9.4$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 5.27 (d, $J_{HH} = 17.3$, 1H, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$). ${}^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 16.39 (s, 2C, CH_3), 16.952 (s, 2C, CH_3), 17.55 (s, 2C, CH_3), 18.21 (s, 2C, CH_3), 28.33 (vt, ${}^{\nu}J_{PC} = 13.5$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 29.53 (vt, ${}^{\nu}J_{PC} = 11.4$, 2C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 56.36 (m, 1C, CH-Ni), 76.38 (vt, ${}^{\nu}J_{PC} = 6.9$, 2C, CH_2CHCH_2), 106.67 (s, 1C, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$), 142.97 (s, 1C, $\text{NCCH}=\text{CH}_2$). ${}^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 192.16 (s). ${}^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): -78.79 (s). IR (ν_{max} ; KBr disk): 1032 (SO_3), 1150(CF_3), 1270 (SO_3), 2252 ($\text{N}\equiv\text{C}$) cm^{-1} . Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{NO}_5\text{F}_3\text{P}_2\text{SNi}$ (568.194); C, 40.16; H, 6.39; N, 2.47; S, 5.64 Found: C, 40.11; H, 6.45; N, 2.39; S, 5.79

[{2,6-(i-Pr)₂PO)₂-C₆H₃}NiMe], 1g. A stirred, room temperature solution of **1b** (200 mg, 0.417 mol) in 20 mL of Et_2O was treated with 2 equiv of MeMgCl , added dropwise using a

microsyringe. After 15 min, 30 mL hexane was added and the mixture was filtered by cannula, washed with deoxygenated water (2×40 mL), and dried over MgSO_4 . Removal of the volatiles gave the analytically pure product as a pale yellow solid. Yield: 149 mg (86 %). ^1H NMR (δ , CDCl_3): -0.63 (t, $J = 8.7$, 3H, Ni- CH_3), 1.22-1.29 (m, 24H, CH_3), 2.37 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.47 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.91 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). ^{13}C NMR (δ , CDCl_3): -21.38 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 18.21$, Ni- CH_3), 17.15 (s, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.85 (s, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 27.98 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 11.0$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 104.00 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 5.9$, 2C, C_{meta}), 127.45 (s, 1C, C_{para}), 139.79 (t, $J_{\text{PC}} = 20.9$, 1C, C_{ipso}), 167.62 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 19.2$, 2C, C_{ortho}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , C_6D_6): 191.87 (s). Anal. Calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (415.113): C, 54.97; H, 8.26. Found: C, 55.24; H, 8.54.

[[2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃]NiEt], 1h. A stirred, room temperature solution of **1b** (200 mg, 0.417 mol) in 20 mL of Et_2O was treated with 2 equiv of EtMgCl , added dropwise using a microsyringe. After 30 min, the mixture was filtered by cannula, washed with deoxygenated water (2×40 mL), and dried over MgSO_4 . Removal of the volatiles gave the analytically pure product as a pale yellow solid. Yield: 145 mg (81 %). ^1H NMR (δ , CDCl_3): 0.58-0.64 (m, 2H, Ni CH_2CH_3), 1.14 (t, $J_{\text{HH}} = 7.6$, 3H, Ni CH_2CH_3), 1.23-1.29 (m, 24H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 2.40 (m, $J \approx 7.0$, 4H, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 6.44 (d, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 2H, *m*-H), 6.89 (t, $J_{\text{HH}} \approx 8.0$, 1H, *p*-H). ^{13}C NMR (δ , CDCl_3): -9.00 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 17.78$, 1C, Ni CH_2CH_3), 16.85 (s, 1C, Ni CH_2CH_3), 17.16 (s, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 17.88 (s, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 28.23 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 10.6$, 4C, $\text{PCH}(\text{CH}_3)_2$), 103.81 (s, 2C, C_{meta}), 127.50 (s, 1C, C_{para}), 139.68 (t, $J_{\text{PC}} = 19.9$, 1C, C_{ipso}), 167.38 (vt, $^{\nu}J_{\text{PC}} = 10.2$, 2C, C_{ortho}). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3): 189 (s). Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}$ (429.140): C, 55.98; H, 8.46. Found: C, 55.46; H, 8.58.

[(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH]NiCl₂], 2i. To a solution of **2a** (100 mg, 0.249 mmol, 1 equiv) in a hexane/acetone mixture (5:2 mL, both solvents non-distilled) stirring at room temperature and exposed to ambient air was added CuCl_2 (101 mg, 0.744 mmol, 3 equiv). The addition caused an immediate colour change from yellow to orange. The mixture was stirred for 15

min and filtered (in the air), and the filtrate was evaporated to dryness to give analytically pure **2i** as an orange crystalline solid. Yield: 89 mg (90 %). Anal. Calcd. for $C_{15}H_{33}Cl_2O_2P_2Ni$ (436.968); C, 41.23; H, 7.61; Found: C, 40.92; H, 7.73.

General procedures for the catalytic runs

Kharasch additions. For the large-scale reactions, a 25 mL two-neck, round bottom flask equipped with a condenser and a rubber septum was charged with the desired mass of complex **2j** to give a **2j** : CCl_4 : olefin ratio of 1:1000:250 (for methyl acrylate, acrolein, acrylonitrile) or 1:4000:1000 (for styrene, 4-methylstyrene, methyl methacrylate). The reaction vessel was then purged with nitrogen for 15 min and charged with dry, air-free acetonitrile (14 mL) and deoxygenated CCl_4 (12 mL) and olefin (3 mL). The reaction mixture was heated to reflux for 24 h under nitrogen. The final mixture was then evaporated to dryness (in the air) and purified by flash chromatography using as eluent hexane (for acrylonitrile, methyl methacrylate, styrene, and 4-methylstyrene) or a 50:50 mixture of hexane and acetone (for acrolein). The reaction products were characterized by GC/MS and 1H NMR. Smaller-scale reactions were carried out using 25% of the above quantities for all components. The yields of the styrene and methyl methacrylate runs were determined by direct isolation of the products and by GC/MS using a calibration curve based on *p*-xylene as internal standard. For the other reactions, the yields were determined by direct isolation of the products, as indicated above.

Michael additions. Most of the catalyzed runs were carried out as follows: a mixture of the amine (1.14 mmol), the olefin (1.14 mmol), and **1f** (1 mol% or less) in anhydrous toluene (2 mL) was stirred in the air and at ambient temperature for 5 min or more. For runs using smaller amounts of the catalyst, the mass of **1f** was kept constant while the masses of the substrates were increased. For the high temperature reactions using aniline, the same procedure was followed but the runs were conducted in two-neck flasks equipped with a condenser and kept under nitrogen. The reaction progress was monitored by GC/MS, as

follows. A small portion of the mixture was drawn and diluted in hexane to precipitate the less-soluble cationic complex, and the soluble portion was then analyzed by GC/MS. The final yields of the runs involving aniline were determined using a GC/MS calibration curve based on p-xylene as internal standard. The yields and turnover numbers (TON) determined for other runs were corroborated in some cases by direct isolation of the product, which was affected by false chromatography (eluent used was a 1:1 hexane : ethyl acetate solution).

The uncatalyzed (control) experiments were conducted by stirring toluene solutions of the substrates (ca. 0.52 M) at the appropriate reaction temperature. The final reaction mixtures were analyzed as above. In all cases examined, little or no conversion was observed during the reaction times specified for the corresponding catalytic runs. For example, uncatalyzed addition of morpholine to acrylonitrile showed no conversion after 1 h, 7% yield after 6 h, and 25% yield after 24 h. Similarly, the uncatalyzed addition of cyclohexylamine to acrylonitrile gave no conversion after 6 h and only traces of product were detected after 24 h. The uncatalyzed additions of morpholine or cyclohexylamine to crotonitrile and methacrylonitrile showed no conversion after 24 h. Finally, addition of aniline to acrylonitrile did not proceed after 24 h even in refluxing toluene.

X-Ray Crystal Structures of complexes 1a, 1c, 1e, 1g, 1h, 2a, 2c, 2d and 2i. Single crystals of these compounds were grown from hexanes solutions at -20 °C (for **1a**, **1c**, **1g**, **1h**, **2a**, and **2c**), or benzene-d₆ solution at 4 °C (for **1d**), or slow diffusion of diethyl ether into a saturated solution of the complex in dichloromethane (for **1e**). The crystallographic data for all complexes were collected on Bruker AXS diffractometer equipped with a SMART 2K CCD detector with graphite-monochromatic Cu K_α radiation ($\lambda=1.54178$) using SMART.⁵⁵ Cell refinement and data reduction were done using SAINT.⁵⁶ All structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least square and difference Fourier techniques using SHELXS-97⁵⁷ and difmap synthesis using SHELXL97;⁵⁸ the refinements were done on F² by full-matrix least squares. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically while the hydrogen atoms (isotropic) were

constrained to the parent atom using a riding model. The crystal data, collection details, and refinement parameters are presented in Tables 3.1 (**1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, and **2c**), and 3.3 (**1e**, **1g**, **1h**, **2d**, and **2i**). Bond distances and angles are listed in Tables 3.2 (**1a**, **1b**, **1c**, **2a**, **2b**, and **2c**), 3.4 (**2d**), 3.5 (**1e**), 3.6 (**1g** and **1h**), and 3.7 (**2i** and **2j**).

Supporting Information. The complete crystallographic data for structural analysis have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre; deposition numbers are CCDC No. 640874 (**1a**), 640878 (**1c**), 640876 (**2a**), 640875 (**2c**), 640877 (**1e**), 640880 (**2d**), 640881 (**1g**), 640882 (**1h**), and 640879 (**2i**). These data can be obtained free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK (fax, +44-1223-336-033; e-mail, deposit@ccdc.cam.ac.uk; web, [www: http://www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).

Acknowledgements. The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and “Le Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies” are gratefully acknowledged for their financial support. We are grateful to Dr. M. Simard and F. Bélanger-Gariépy for their assistance with the X-ray analyses, and to Profs. D. Rochefort and G. Hanan and their groups for their valuable help with the electrochemical and UV-vis measurements.

References

¹(a) Gozin, M.; Aizenberg, M.; Liou, S.-Y.; Weisman, A.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Nature* **1994**, *370*, 42. (b) van der Boom, M. E.; Liou, S.-Y.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6531. (c) van der Boom, M. E.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6652. (d) Cohen, R.; van der Boom, M. E.; Shimon, L. J. W.; Rozenberg, H.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7723. (e) Morales-Morales, D.; Lee, D. W.; Wang, Z.; Jensen, C. M. *Organometallics* **2001**, *20*, 1144. (f) Kanzelberger, M.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Goldman, A. S.; Zhao, J.; Incarvito, C.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13644. (g) Gusev, D.G.; Fontaine, F.G.; Lough, A. J.; Zargarian, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, No. 2, 216.

² (a) Jensen, C.M. *Chem. Commun.* **1999**, 2443. (b) Miyazaki, F.; Yamaguchi, K.; Shibasaki, M. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7379. (c) Wolfe, J. P.; Singer, R. A.; Yang, B. H.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9550. (d) Dani, P.; Karlen, T.; Gossage, R.A.; Gladiali, S.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, No. 4, 743. (e) Amoroso, D.; Jabri, A.; Yap, G. P. A.; Gusev, D. G.; dos Santos, E. N.; Fogg, D. E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4047.

³ For recent reviews on the various aspects of the chemistry of PCP-type pincer ligands see: (a) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. (b) van der Boom, M. E.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759. (c) Singleton, J. T. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 1837.

⁴ For some of the original reports on PC_{sp2}P type pincer complexes see: (a) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1976**, 1020. (b) Al-Salem, N. A.; Empsall, H. D.; Markham, R.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *Dalton Trans.* **1979**, 1972.

⁵ For some of the original reports on PC_{sp3}P type pincer complexes see: (a) Al-Salem, N. A.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1980**, 59. (b) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Odell, K. J.; Shaw, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373. (c) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton,

C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1982**, 387. (d) Crocker, C.; Empsall, H. D.; Errington, R. J.; Hyde, E. M.; McDonald, W. S.; Markham, R.; Norton, M. C.; Shaw, B. L.; Weeks, B. *Dalton Trans.* **1982**, 1217. (e) Briggs, J. R.; Constable, A. G.; McDonald, W. S.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1982**, 1225.

⁶ PCyP (C_{sp3}): (a) Sjövall, S.; Wendt, O. F.; Andersson, C. *Dalton Trans.* **2002**, 1396. (b) Kuznetsov, V. F.; Lough, A. J.; Gusev, D. G. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359 (9), 2806.

⁷ (a) Morales-Morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Redón, R.; Cramer R.E. and Jensen, C.M. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300, 958. (b) Göttker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1804. (c) Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C.M. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2953. (d) Wang, Z.; Sugiarti, S.; Morales, C. M.; Jensen, C.; M. Morales-Morales, D. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1923. (e) Salem, H.; Ben-David, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2006**, 25, 2292. (f) Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Draper, S. M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P. N. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1870.

⁸ Wallner, O. A.; Olsson, V. J.; Eriksson, L.; Szabó, K. J. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1767.

⁹ (a) Wang, Z.; Eberhard, M. R.; Jensen, C. M.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 189. (b) Eberhard, M. R.; Matsukawa, S.; Yamamoto, Y.; Jensen C. M. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 687, 185. (c) Naghipour, A.; Sabounchei, S. J.; Morales-Morales, D.; Hernández-Ortega, S.; Jensen, C.M. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2494.

¹⁰ Morales-Morales, D.; Redón, R.; Yung, C.; Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **2000**, 1619.

¹¹ Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Scully P. N.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, 24, 745.

¹² (a) Göttker-Schnetmann, I.; White, P. S.; Brookhart, M. *Organometallics* **2004**, 23, 1766. (b) Zhu, K.; Achord, P. D.; Zhang, X.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13044.

¹³ (a) Baho, N.; Zargarian, D. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 299. (b) Gareau, D.; Sui-Seng, C.; Groux, L. F.; Brisse, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 4003. (c) Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D. *Angew. Chemie, Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 7721. (d) Boucher, S.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *84*, 233. (e) Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian, D. *Organometallics* **2005**, *24*, 149. (f) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786. (g) Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 4759. (h) Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 1299. (i) Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3124. (j) Groux, L. F.; Zargarian, D.; Simon, L. C.; Soares, J. B. P. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *19*, 51. (k) Rivera, E.; Wang, R.; Zhu, X. X.; Zargarian, D.; Giasson, R. *J. Molec. Catal. A* **2003**, *204-205*, 325. (l) Zargarian, D. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233-234*, 157. (m) Wang, R.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 98. (n) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 401. (o) Dubois, M.-A.; Wang, R.; Zargarian, D.; Tian, J.; Vollmerhaus, R.; Li, Z.; Collins, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 663. (p) Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811. (q) Groux, L. F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 3811. (r) Fontaine, F.-G.; Dubois, M.-A.; Zargarian, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 5156. (s) Wang, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548. (t) Fontaine, F.-G.; Kadkhodazadeh, T.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **1998**, 1253. (u) Vollmerhaus, R.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 4762. (v) Huber, T. A.; Bayrakdarian, M.; Dion, S.; Dubuc, I.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1997**, *16*, 5811. (w) Bayrakdarian, M.; Davis, M. J.; Reber, C.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2194. (x) Huber, T. A.; Bélanger-Gariépy, F.; Zargarian, D. *Organometallics* **1995**, *14*, 4997.

¹⁴ (a) Kennedy, A. R.; Cross, R. J.; Muir, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 195. (b) Bachechi, F. *Structural Chemistry* **2003**, *14(3)*, 263. (c) Kozhanov, K. A.; Bubnov, M. P.; Cherkasov, V. K.; Fukin, G. K.; Abakumov, G. A. *Chem. Commun.* **2003**, 2610. (d) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Canejo, M. M.; Alvarez, E. *Organometallics*, **2004**, *23*,

5653. (e) Cámpora, J.; Palma, P.; del Río, D.; Alvarez, E. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1652. (f) van der Boom, M. E.; Liou, S-Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4015. (g) Castonguay, A.; Charbonneau, F.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2005**, *E61*, m2240.

¹⁵ Groux, L.F.; Bélanger-Garlépy, F.; Zargarian, D. *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 634.

¹⁶ (a) Castonguay, A.; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602. (b) Castonguay, A.; Beauchamp, A. L.; Zargarian, D. *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m196. (c) Sui-Seng, C.; Castonguay, A.; Chen, Y.; Gareau, D.; Groux, L. F.; Zargarian, D. *Topics in Catalysis* **2006**, *37*, 81.

¹⁷ Pandarus, V.; Zargarian, D. *Chem. Commun.* **2007**, 978.

¹⁸ Gómez-Benítez, V.; Baldovino-Pantaleón, O.; Herrera-Álvarez, C.; Toscano, R. A.; Morales-Morales, D. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5059.

¹⁹ Benito-Garagorri, D.; Bocokić, V.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3817.

²⁰ (a) Lawrance, G.A. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 17. (b) Braun, T.; Parsons, S.; Perutz, R. N.; Voith, M. *Organometallics* **1999**, *18*, 1710. (c) Wang, R.; Groux, L.F.; Zargarian, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5531. (d) Poverenov, E.; Leitius, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2005**, *24* (24), 5937.

²¹ For characterization of Ni-NCCH₃ complexes by NMR spectroscopy see refs. 16, 20c, and: Uehara, K.; Hikichi, S.; Akita, M. *Dalton Trans.* **2002**, 3529.

²² For characterization of other transition metal-NCCH₃ complexes by NMR spectroscopy see: (a) Liu, S. H.; Ng, S. M.; Wen, T. B.; Zhou, Z. Y.; Lin, Z.; Lau, C. P.; Jia, G. *Organometallics* **2002**, *21*, 4281. (b) Li, K.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Hii, K. K. (Mimi) *J. Organomet. Chem.* **2003**, *665*, 250. (c) Lail, M.; Gunnoe, T. B.; Barakat, K.A.; Cundari, T. R. *Organometallics* **2005**, *24*, 1301.

²³ Stojcevic, G.; Prokopchuk, E. M.; Baird, M. C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4349.

²⁴ Chin, C. S.; Chong, D.; Lee, S.; Park, Y. J. *Organometallics* **2000**, *19*, 4043.

²⁵ (a) Bryan, S. J.; Huggett, P. G.; Wade, K.; Daniels, J. A.; Jennings, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *44*, 149. (b) Groux, L. F.; Weiss, T.; Reddy, D. N.; Chase, P. A.; Piers, W. E.; Ziegler, T.; Parvez, M.; Benet-Buchholz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1854.

²⁶ For examples of structurally characterized Ni-NCCH₃ complexes see ref. 16 and the following: (a) Jircitano, A. J.; Mertes, K. B. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1828. (b) Freeman, G. M.; Barefield, E. K.; van Derveer, D. G. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3092. (c) Adhikary, B.; Liu, S.; Lucas, C. R. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5957. (d) Barbaro, P.; Togni, A. *Organometallics* **1995**, *14*, 3570. (e) Leatherman, M. D.; Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3068.

²⁷ A similar “head-to-head packing” has been observed for the Ni(I)-Me complex (terpyridine)Ni(Me) (Ni-C= 1.95(13) Å): Anderson, T. J.; Jones, G. D.; Vicic, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8100.

²⁸ For other examples see this report and the references therein: Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H. *Organometallics* **2006**, *25*, 1399.

²⁹ Sladek, M. I.; Braun, T.; Neumann, B.; Stammmler, H.-G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 313.

³⁰ Kim, Y. -J.; Osakada, K.; Takenaka, A.; Yamamoto, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1096.

³¹ (a) Grove, D. M.; van Koten, G.; Ubbels, H. J. C.; Zoet, R. *Organometallics* **1984**, *3*, 1003. (b) Grove, D. M.; van Koten, G.; Mul, W. P.; van der Zeijden, A. A. H.; Terheijden, J.; Zoutberg, M. C.; Stam, C. H. *Organometallics* **1986**, *5*, 322. (c) Grove, D. M.; van Koten, G.; Mul, P.; Zoet, R.; van der Linden, J. G. M.; Legters, J.; Schmitz, J. E. J.; Murrall, N. W.; Welch, A. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2466.

³² (a) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003. (b) Ayers, T.; Turk, R.; Lane, C.; Goins, J.; Jameson, D.; Slattery, S. J. *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 202.

³³ For a discussion of the UV-visible spectra of the analogous NCN-Ni compounds see: van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Chem. Mater* **1994**, *6*, 1675.

³⁴ The degree of trigonal distortion in the solid structures of these complexes can also be expressed in terms of the angular structural parameter τ , which is defined by the equation $\tau = (\beta - \alpha)/60$, wherein β and α are the largest basal angles ($\beta > \alpha$) (Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *Dalton Trans.* **1984**, 1349). The values of the τ parameter for the $(\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP})\text{-NiCl}_2$ and -NiBr_2 were calculated to be 0.07 and 0.05, respectively, implying only a small degree of distortion towards a trigonal bipyramidal geometry. For comparison, the corresponding values of τ for a purely square-pyramidal and trigonal-bipyramidal structures would be 0 and 1, respectively.

³⁵ Grove, D. M.; van Koten, G.; Zoet, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379.

³⁶ van de Kuil, L. A.; Grove, D. M.; Gossage, R. A.; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L. W.; Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 4985.

³⁷ (a) J. J. Brunet and D. Neibecke, in *Catalytic Heterofunctionalization*, ed. A. Togni and H. Grützmacher, VCH, Weinheim, 2001, pp. 91–141. (b) Müller, T.; Beller, M. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675.

³⁸ Tian, S.; Arredondo, V. M.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2568.

³⁹ (a) Ackermann, L.; Bergman, R. G. *Org. Lett.* **2002**, *4*(9), 1475. (b) Ackermann, L.; Kaspar, L. T.; Gschrei, C. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*(15), 2515. (c) Bexrud, J. A.; Beard, J. D.; Leitch, D. C.; Schafer, L. L. *Org. Lett.* **2005**, *7*(10), 1959. (d) Thomson, R. K.; Bexrud, J. A.; Schafer, L. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 4069. (e) Wood, M. C.; Leitch, D. C.; Yeung, C. S.; Kozak, J. A.; Schafer, L. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 354.

⁴⁰ (a) Brunet, J. J.; Commenges, G.; Neibecker, D.; Philippot, K. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *469*, 221. (b) Beller, M.; Trauthwein, H.; Eichberger, M.; Breindl, C.; Müller, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1121.

⁴¹ (a) Casalnuovo, A. L.; Calabrese, J. C.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6738. (b) Dorta, R.; Egli, P.; Zürcher, F.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10857.

⁴² Pawlas, J.; Nakao, Y.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3669.

⁴³ (a) Seligson, A. L.; Trogler, W. C. *Organometallics* **1993**, *12*, 744. (b) Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9546. (c) Löber, O.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4366. (d) Nettekoven, U.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1166.

⁴⁴ Karshtedt, D.; Bell, A. T.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12640.

⁴⁵ Munro-Leighton, C.; Delp, S. A.; Blue, E. D.; Gunnoe, T. B. *Organometallics* **2007**, *26*, 1483, and references therein.

⁴⁶ Beller, M.; Thiel, O. R.; Trauthwein, H. *Synlett* **1999**, 243.

⁴⁷ Hart, H.; Kosak, J. R. *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 116.

⁴⁸ Anderson, L. L.; Arnold, J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14542.

⁴⁹ A recent report has shown, for example, that Michael addition of some amines to acrylic acid derivatives is particularly facile when the reaction is carried out in neat substrate (solvent-free). For instance, morpholine and cyclopentyl amine add to acrylonitrile with ca. 91-93% yield in 2-3 h. (Ranu, B. C.; Dey, S. S.; Hajra, A. *ARKIVOC* **2002(vii)**, 76). Kinetic studies of the uncatalyzed addition of amines to acrylic acid derivatives have been reported (Simonyan, G. S.; Beileryan, N. M.; Pirumyan, E. G.; Roque, J.-P.; Boyer, B. *Kin. Catal.* **2001**, *42*, 526 and references therein). It should be noted, however, that uncatalyzed additions to acrylonitrile are much more sluggish in diluted media, and especially in nonpolar solvents, whereas no additions have been observed with crotonitrile and methacrylonitrile over 24 h. See control experiments in the Experimental section for more detail.

⁵⁰ (a) Cabral, J.; Laszlo, P.; Mahé, L.; Montaufier, M.-T.; Randriamahefa, S. L. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3969. (b) Loh, T. P.; Wei, L.-L. *Synlett* **1998**, 975.

⁵¹ Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *Organometallics* **2001**, *20*, 1960.

⁵² Fadini, L.; Togni, A. *Chem. Commun.* **2003**, 30.

⁵³ Eckert, N. A.; Bones, E. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *Inorg. Chem.* **2003**, *42(5)*, 1720.

⁵⁴ Casalnuovo, A. L.; RajanBabu, T. V. Ayers, T. A.; Warren, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9869.

⁵⁵ SMART, (1997), Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173.

⁵⁶ SAINT, (1999), Release 6.06; Integration SoftWare for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173.

⁵⁷ Sheldrick, G.M. (1997), SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.

⁵⁸ Sheldrick, G.M. (1997), SHELXS97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.

Chapitre 4: Ni(II) Complexes Featuring Non-metallated Pincer-type Ligands

Article 3

Valerica Pandarus, Annie Castonguay and Davit Zargarian*

Département de Chimie, Université de Montréal, C.P. 6128, Succursale Centre-Ville,
Montréal, QC, Canada H3C 3J7

Dalton Transaction, 2008, 4756

Abstract

Attempts to prepare pincer-type Ni complexes from the ligands (*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂ (**2**) and (pz*CH₂)₂CH₂ (**3**, pz* = 3,5-dimethylpyrazol-1-yl) gave instead the complexes *cis*-{κ^P,κ^{P'}-(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}NiCl₂ (**2b**) and {κ^N,κ^{N'}-(pz*CH₂)₂CH₂}NiBr₂ (**3a**). X-ray diffraction studies confirmed that these potentially pincer-type ligands have not undergone metallation, serving instead as chelating bis(phosphinite) ligands in essentially square-planar (**2b**) or tetrahedral (**3a**) complexes. Heating of these compounds failed to induce metallation of the coordinated ligands.

Introduction

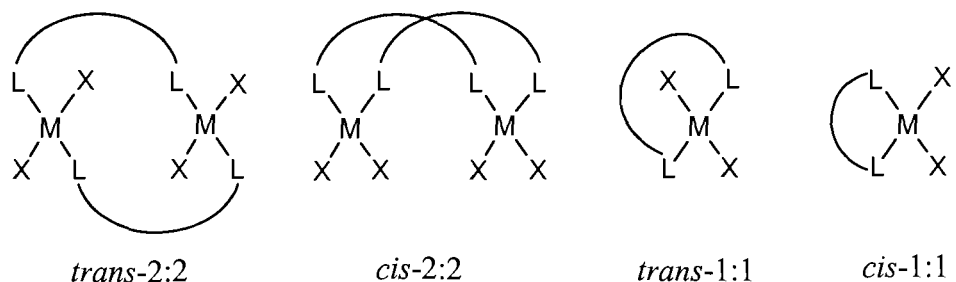
Pincer complexes have attracted increasing attention over the past decade owing to their abilities to promote remarkable stoichiometric transformations¹ and exceptionally efficient catalytic reactions.² As a result, a considerable amount of experimental and theoretical work has been devoted to developing a better understanding of how to control the reactivities of these complexes and promote new reactivities with various ligand-metal combinations.³

Aside from their remarkable reactivities, another attractive feature of most PCP-, PCN-, and NCN-type pincer complexes is their facile synthesis via metallation of a central C-H bond. This feature is particularly noteworthy in the case of metallic precursors not known for their propensity to readily activate C-H bonds,⁴ for example simple halides of nickel and palladium.⁵ The facile metallation is believed to arise from the chelation of the metal center by the two strongly donor moieties of the pincer ligand, which places a C-H bond in a favourable orientation for η²-binding and subsequent activation. On rare occasions, complexes featuring such η²-C-H type agostic interactions have been intercepted as non-metallated intermediates en route to pincer complexes;⁶ the metallation step can be induced fairly easily in most of these “poised” species. In other cases, the intermediates

isolated from the reactions of pincer ligands with metallic precursors are simple chelating adducts that have not proceeded to the η^2 -C-H binding stage; the metallation of this type of non-metallated adducts requires more forcing conditions.

The first examples of non-metallated chelates were simple *cis*-1:1, *cis*-2:2, and *trans*-2:2 adducts obtained from reacting the diphosphines $(R_2PCH_2CH_2)_2CHR'$ ($R = Ph, t\text{-Bu}$; $R' = H, Me$) with Pd, Pt, or Rh precursors (Chart 4.1).⁷ These non-metallated adducts might be considered as intermediates en route to pincer-type species, because metallation of their ligands could be induced in subsequent steps upon heating or reacting them with acids or bases. More recent studies have identified a variety of 1:1 and 2:2 adducts of chelating (non-metallated) pincer-type PCP ligands that do not undergo metallation, including: the *trans*-2:2 adducts $[(L_2)Ag(\mu-X)]_2$,⁸ $[(L_2)Rh(CO)Cl]_2$,⁹ and $[(L_2)Pt\{2,6-(Me_2NCH_2)_2-C_6H_3\}Cl]_2$ ¹⁰ ($L_2 = 1,3-(Ph_2PCH_2)_2C_6H_4$ $X = Cl, I, NO_3$); the *cis*-2:2 adduct $[1,3-\{(S-1,1'-binaphthol-PO)_2C_6H_4\}Rh(\mu-Cl)]_2$;¹¹ the *trans*-1:1 adducts *trans*- L_2MCl_2 and the *cis*-2:2 dicationic adduct $[L_2Pd(\mu-l)]_2[B(C_6F_5)_4]_2$ ($L_2 = 1,3-(2-Ph_2PCH_2-C_6H_4)_2C_6H_4$; $M = Ni, Pd$);¹² the *trans*-2:2 adducts $[L_2MCl_2]_2$, the *cis*-2:2 adduct $[L_2Pt(Me)_2]_2$, and the *cis*-1:1 adducts L_2PtX_2 ($L_2 = 1,3-(Ph_2PCH_2)mesitylene$; $M = Pd, Pt$; $X = Cl, Me$);¹³ diruthenium complexes featuring the bridging PCP ligands $1,3-(Ph_2PCH_2)_2-C_6H_4$ ¹⁴ and $1,2,4,5-(Ph_2PCH_2)_4-C_6H_2$;¹⁵ the *cis*-1:1 and *trans*-2:2 adducts obtained from the reactions of Pd precursors with $1,3-(R_2PX)_2cyclohexane$ ($R = Ph, X = CH_2$;¹⁶ $R = i\text{-Pr}, X = O$ ¹⁷).

Chart 4.1



During our investigations of PCP-type pincer complexes of nickel,^{18,19} we have found that the ease with which the ligand will undergo metallation depends on the nature of the ligand, the specific nickel precursor used, and the reaction conditions. Thus, stirring NiX_2 with the $\text{PC}_{\text{sp}^3}\text{P}$ type ligand $(t\text{-Bu})_2\text{P}(\text{CH}_2)_5\text{P}(t\text{-Bu})_2$ at ambient temperature gave only non-metallated species, whereas refluxing in toluene produced the metallated pincer complexes in 37-47% yields ($\text{Cl} \sim \text{Br} > \text{I}$; Chart 4.2).^{19a} In contrast, the expected pincer derivatives form readily when NiX_2 is reacted with the $\text{PC}_{\text{sp}^2}\text{P}$ analogues of the above ligand, *i.e.*, 1,3- $(\text{R}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ ($\text{R} = t\text{-Bu}$,⁵ Cy,²⁰ Ph²¹), indicating that the aromatic skeleton of these ligands is better suited for the metallation step.²² We have noted a similar trend for the metallation of the closely related diphosphinite (POCOP) ligands. Thus, the $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ ligand 1,3- $(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_4$, **1** (Chart 4.3) metallated readily at 20-60 °C with a variety of nickel precursors, whereas the $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ ligand $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$, **2**, required more forcing conditions to metallate.^{23,24}

Chart 4.2

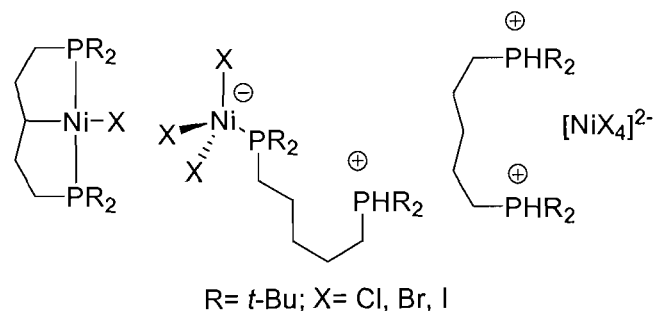
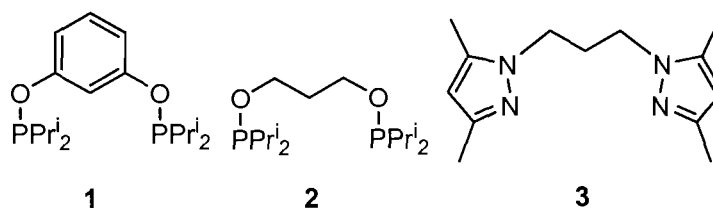


Chart 4.3

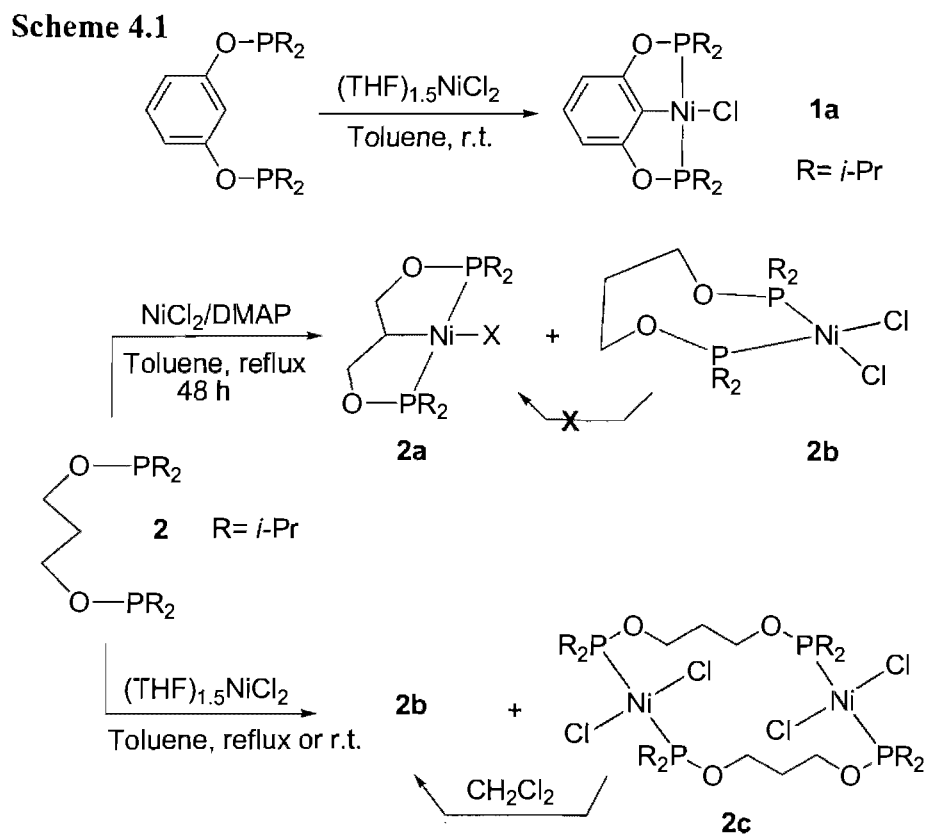


In an effort to better understand the factors that influence the metallation of pincer-type ligands, we have investigated the structures and reactivities of non-metallated compounds formed from the reactions of nickel precursors with potentially pincer-type ligands. The present report describes the synthesis of the non-metallated square planar complex $cis\text{-}\{\kappa^P, \kappa^{P'}\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiCl}_2$ and the tetrahedral complex $\{\kappa^N, \kappa^{N'}\text{-}(\text{pz}^*\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2\}\text{NiBr}_2$ ($\text{pz}^* = 3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl}$). The solid state structures of these new compounds have been established by single crystal X-ray diffraction analysis. We have also obtained another non-metallated product believed to be the bimetallic species $trans, trans\text{-}[\{\mu, \kappa^P, \kappa^{P'}\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiCl}_2]_2$, but the solid state structures of this compound has not been elucidated.

Results and discussion

Reactions of $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$, **2.** We have reported previously that the $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ ligand **1** reacts with $(\text{THF})_{1.5}\text{NiCl}_2$ at room temperature to give the desired pincer complex **1a**, whereas metallating the $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ ligand **2** requires refluxing a toluene suspension of this ligand with anhydrous NiCl_2 (but not $(\text{THF})_{1.5}\text{NiCl}_2$) for 48 h in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP, Scheme 4.1).²⁴ The room temperature reaction of **2** with $(\text{THF})_{1.5}\text{NiCl}_2$ gave the non-metallated compound $cis\text{-}\{\kappa^P, \kappa^{P'}\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{-NiCl}_2$, **2b** as the major product (72% yield) along with the minor adduct $trans, trans\text{-}\{\mu, \kappa^P, \kappa^{P'}\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}_2\text{Ni}_2\text{Cl}_4$ (**2c**, 5% yield, Scheme 4.1); separation and isolation of these two products was facilitated by the limited solubility of **2c** in acetone.

Heating **2b** and **2c** at high temperatures, in the presence or absence of bases such as DMAP, failed to induce the metallation reaction. Since stable and isolable pincer-type complexes of Ni have been obtained from the metallation of **2**,^{23,24} we conclude that the activation of the central C-H bond of this ligand is thermodynamically allowed but the kinetics of this reaction depend strongly on the type of precursors used and intermediates formed under the reaction conditions.



Both **2b** (orange) and **2c** (red-violet) are stable in the solid state and can be handled in dry air without noticeable decomposition, even after weeks, but exposure over a few days to moist air results in the formation of a green, paramagnetic solid that has not been identified. The CH_2Cl_2 or CHCl_3 solutions of **2b** and **2c** are both orange, and their CDCl_3 solutions display virtually identical NMR spectra, implying that these compounds interconvert in solution. The ambient temperature spectra display mostly broad and uninformative signals, as follows: the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra contain one very broad signal (150-170 ppm); the ^1H NMR spectra show broad singlets (the average width at half-height for most signals being *ca.* 80 Hz); the $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra show a very broad signal for the methyne carbons (35 ppm, > 100 Hz wide) and broadened resonances (> 30 Hz wide)

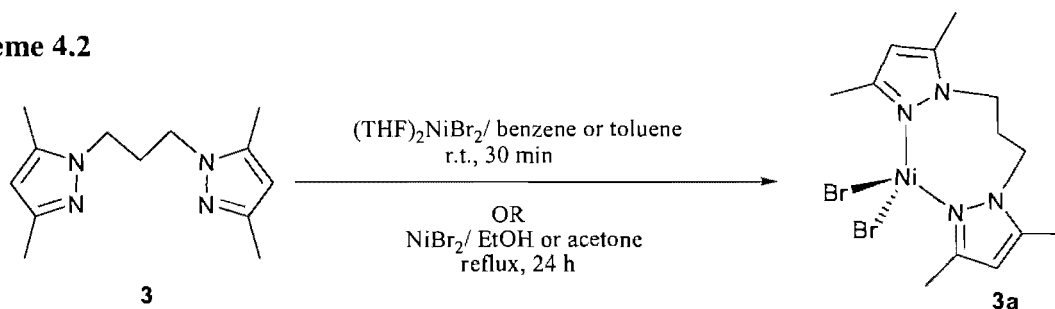
for the methyl carbons (18 and 22 ppm), CH₂CH₂CH₂ (31 ppm), and CH₂CH₂CH₂ (62 ppm).

Low temperature spectra for **2b** provided limited structural information. For instance, the broad ³¹P resonance becomes a sharp singlet at -30 °C or lower, and the chemical shift of this signal (160 ppm) is consistent with the coordination of the non-metallated POCOP ligand. The low temperature ¹H NMR spectra are not particularly informative because the resonances remain fairly broad down to -40 °C, but there is no evidence for metallation. The low temperature ¹³C NMR spectra show the 5 resonances expected for the coordinated but non-metallated ligand. For example, the failure of the central carbon to undergo metallation is evident from the multiplicity of its signal (a singlet at 31 ppm) and the fact that it is still a methylene according to DEPT135. Most significantly, the methyne carbon (P-CHMe₂) appears as a pseudo-triplet at 32 ppm (*J*_{P-C} = 11 Hz). The multiplicity of this signal can be interpreted as indicating a *trans* configuration for the phosphonite moieties, a scenario that would be consistent with the prevalence of the dimeric structure of **2c** at low temperatures. On the other hand, virtual triplets have been observed for *cis*-[*cis*-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₁₀}PdI₂] and ascribed to strongly coupled *cis* phosphinite moieties;¹⁷ based on this precedent, the non-metallated compound under discussion can adopt the monomeric structure of **2b** at low temperatures.

In summary, the low temperature NMR spectra confirm the lack of metallation of the central CH₂ moiety, but do not allow us to determine unambiguously which one of these species (**2b** or **2c**) is present at low temperatures. The solid state structure of **2b** has been established unequivocally by X-ray diffraction studies (vide infra), whereas the bimolecular structure proposed for **2c** is tentative and based on a correct elemental analysis for {(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂}NiCl₂]_n and by analogy to previously reported formation of such macrocyclic bimetallic products from the reaction of Pd and Pt halides with analogous pincer-type PCP ligands.^{7b,10,16,17}

Reactions of $(pz^*CH_2)_2CH_2$, **3.** To test the metallation propensity of ligands based on nitrogen donors, we studied the reaction of nickel precursors with the air-stable ligand 1,3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)propane, **3** (Chart 4.3)²⁵. Reacting **3** with anhydrous $NiBr_2$ (EtOH/acetone, reflux, 24 h) or $(THF)_2NiBr_2$ (benzene or toluene, r.t., 30 min) gave the paramagnetic tetrahedral complex $\kappa^N, \kappa^{N'}\text{-}\{(pz^*CH_2)_2CH_2\}\text{-}NiBr_2$, **3a**, in high yields (Scheme 4.2). Heating **3a** at high temperatures and in the presence or absence of bases such DMAP failed to induce the desired metallation reaction.

Scheme 4.2



Complex **3a** is a blue solid stable in air even above 100 °C. Its NMR spectra displayed broad and featureless absorptions, consistent with the paramagnetism of this species. The solid state structure of this compound was elucidated by X-ray diffraction studies, which showed that **3a** adopts a tetrahedral geometry (vide infra). The UV-visible spectra of **3a** and **2b** confirmed the maintenance of their respective solid state geometries in solution.²⁶ Thus, the UV-visible absorption spectra of **2b** and **3a**, measured in CH_2Cl_2 solutions (Figure 4.1), exhibit intense bands due to intra-ligand $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions ($\lambda < 300$ nm) and broad bands ascribed to metal-to-ligand charge-transfer (MLCT) transitions ($350 < \lambda < 700$ nm). The different geometries of these complexes are reflected in their spectral differences: **2b** (orange) exhibits a single MLCT band at 483 nm ($\epsilon/dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$ 389), which is red-shifted relative to the corresponding band at 393 nm exhibited by the pincer complex **2a** (yellow)²⁴ and is characteristic of diphosphine square-planar compounds,²⁷

whereas **3a** (blue) exhibits a broader band at 625 nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 179) with a shoulder at 535 nm ($\epsilon/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 77), characteristic of tetrahedral complexes.²⁸

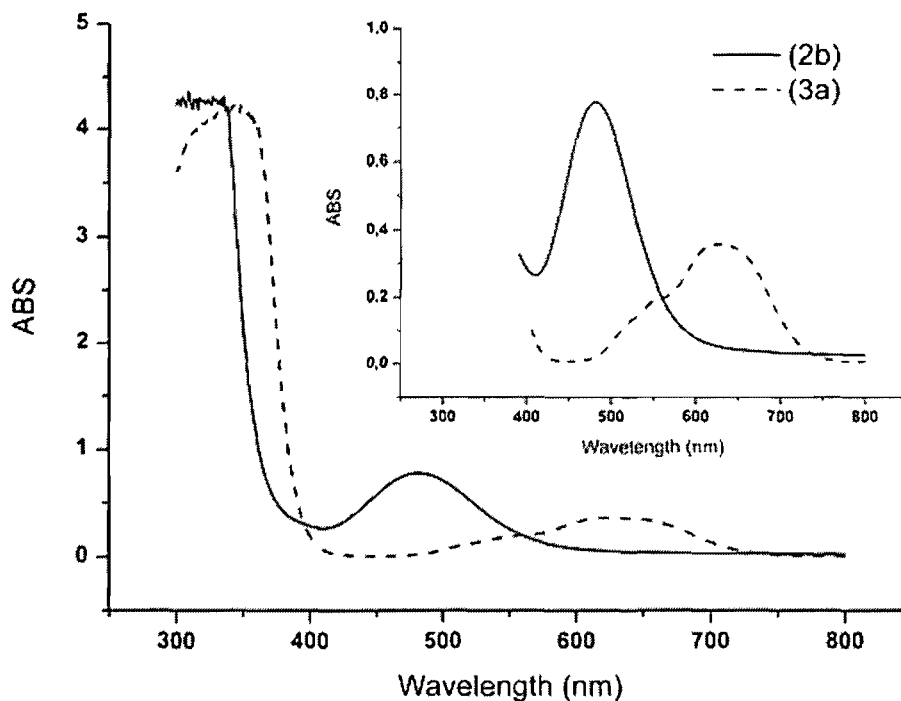


Figure 4.1: Solution UV-visible spectra of complexes **2b** (—) and **3a** (---), each sample having an approximate concentration of 2×10^{-3} M in CH_2Cl_2 .

Solid state characterization of 2b and 3a. The identities of **2b** and **3a** in the solid state were confirmed by the results of single-crystal X-ray diffraction studies. Table 4.1 lists the crystal data and details of data collection, while the ORTEP diagrams and selected bond distances and angles are shown in Figures 4.2 (**2b**) and 4.3 (**3a**). The overall geometry around the Ni center in **2b** is square-planar and nearly free of tetrahedral distortion, the dihedral angle between the planes P1-Ni-P2 and Cl1-Ni-Cl2 being 1° . The two phosphorus and halogen atoms adopt mutually *cis* dispositions. The most important structural distortions in these complexes arise from larger-than-normal P-M-P angles of 106° and smaller-than-normal *trans*- and *cis*-P-M-Cl angles of 169 - 173° and 80 - 83° , respectively.

These distortions are probably caused by the large natural bite angle of the eight-membered chelate ring; similar distortions have also been observed in the analogous complex *cis*-[*cis*-(*i*-Pr₂PO)₂C₆H₁₀}PdI₂].¹⁷ It is interesting to note that the Ni-P bond distances are longer in **2b** compared to the pincer complex **2a** (2.19 vs 2.15 Å) in spite of the fact that the phosphine moieties in **2b** are *trans* to a weaker ligand (C1 *vs* P); evidently, the metallated, tridentate ligand reinforces the Ni-P interactions in the pincer complex.

The nickel center in compound **3a** adopts a distorted tetrahedral geometry (Figure 4.3). A slight distortion toward square-planar geometry is evident from a smaller-than-ideal dihedral angle between the planes N12-Ni-N22 and Br1-Ni-Br2 (85° vs 90°). More significant distortions are reflected in the fairly irregular bond angles for N12-Ni-Br1 (120°), Br1-Ni-Br2 (115°), and N12-Ni-Br2 (102°); these deviations might arise from the steric repulsion between the methyl substituents and the bromides. The Ni-N distances of 2.003(4) and 2.011(4) Å are in the known range for Ni^{II}-N_{pyrazol} distances, being somewhat longer than the corresponding distances in four-coordinate tetrahedral complexes (1.97 Å)²⁹ and somewhat shorter than those in five-coordinated square pyramidal (2.03-2.06 Å)^{30,31} and octahedral (2.01-2.11 Å)^{31,32} complexes.

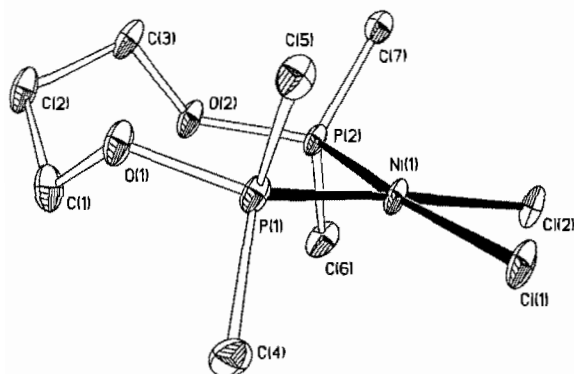


Figure 4.2: ORTEP diagram for complex **2b**.

Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms, methyl groups, and the co-crystallized molecule of CHCl_3 are omitted for clarity. Selected distances (in Å) and angles (in °): Ni-P1= 2.1909(8); Ni-P2= 2.1846(8); Ni-Cl1= 2.2267(8); Ni-Cl2= 2.2146(8); P1-Ni-P2= 106.40(3); Cl1-Ni-Cl2= 89.76 (3); P1-Ni-Cl1= 83.03(3); P1-Ni-Cl2= 172.77(3); P2--Ni-Cl1= 170.54(4); P2-Ni-Cl2= 80.81 (3).

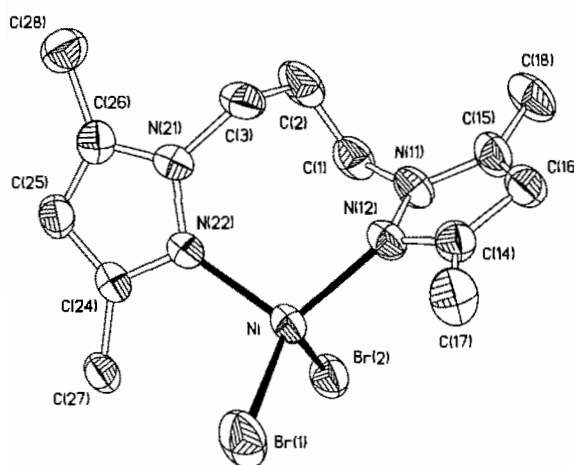


Figure 4.3: ORTEP diagram of complex **3a**.

Thermal ellipsoids are shown at the 50% probability level. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Selected distances (in Å) and angles (in °): Ni-N12= 2.003(4); Ni-N22= 2.011(5); Ni-Br1= 2.363(1); Ni-Br2= 2.397(1); N12-Ni-N22= 105.71(18); Br1-Ni-Br2= 115.23(5); N12-Ni-Br1= 120.08(13); N12-Ni-Br2= 101.87(13); N22-Ni-Br1= 107.77(13); N22-Ni-Br2= 104.86(14)

Table 4.1: Crystal Data Collection and Refinement Parameters for **2b** and **3a**

	2b	3a
Chemical formula	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ NiP ₂ O ₂ .CHCl ₃	C ₁₃ H ₂₀ NiN ₄ Br ₂
Fw	557.34	450.86
<i>T</i> (K)	100(2)	100(2)
Wavelength (Å)	1.542	1.542
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
<i>a</i> (Å)	9.1194(1)	8.3903(1)
<i>b</i> (Å)	9.1531(1)	8.4048(1)
<i>c</i> (Å)	15.4973(2)	14.0434(2)
α(deg)	84.015(1)	86.767(1)
β(deg)	89.825(1)	74.935(1)
γ(deg)	78.503	61.320(1)
<i>Z</i>	2	2
<i>V</i> (Å ³)	1260.50(3)	836.230(18)
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1.468	1.791
μ (cm ⁻¹)	72.65	72.31
θ range (deg)	2.87 to 72.93	3.27 to 72.91
R1 ^a [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.0536	0.0580
R1 [all data]	0.0602	0.0645
wR2 ^b [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0.1570	0.1834
wR2[all data]	0.1782	0.2165

^a R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$. ^b wR2 = $\{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Experimental Section

General Procedures. Except for the synthesis of complex **3a**, all manipulations were carried out under nitrogen using standard Schlenk procedures unless otherwise indicated. Solvents were purified by distillation from appropriate drying agents before use. All reagents were used as received from commercial vendors. Literature procedures were followed for the preparation of the POCOP ligand (*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂,²⁴ the NNCNN ligand (pz*CH₂)₂CH₂,²⁵ and the Ni(II) precursors (THF)₂NiBr₂²⁴ and (THF)_{1.5}NiCl₂. The room temperature NMR spectra were recorded at 400 MHz (¹H), 100.56 MHz (¹³C{¹H}), and 161.9 MHz (³¹P) using a Bruker AV400rg spectrometer, while the low temperature NMR spectra were recorded at 500 MHz (¹H), 125.70 MHz (¹³C{¹H}), and 202.4 MHz (³¹P) using a Bruker AV500 spectrometer. Chemical shift values are reported in ppm (δ) and referenced internally to the residual solvent signals (¹H and ¹³C: 7.26 and 77.16 ppm for CDCl₃) or externally (³¹P, H₃PO₄ in D₂O, δ= 0). Coupling constants are reported in Hz. UV-visible spectra were measured on a Varian Cary 500i. The elemental analyses were performed by the Laboratoire d'Analyse Élémentaire, Département de chimie, Université de Montréal.

{{(i-Pr₂POCH₂)₂CH₂}NiCl₂ (2b) and {{{(i-Pr₂POCH₂)₂CH₂}NiCl₂]₂ (2c). Inside the dry box, a 100 mL Schlenk vessel was charged with [(THF)_{1.5}NiCl₂] (205 mg, 0.891 mmol), ligand **2** (250 mg, 0.811 mmol), and toluene (20 mL). The reaction vessel was taken out of the dry box and the mixture was stirred at room temperature and under nitrogen for one hour. The reaction mixture was filtered and the filtrate evaporated to dryness. The crude product obtained (an orange-red solid) was washed with hexane (3 × 5 mL) to remove any unreacted ligand and then dried under vacuum. Extraction with acetone gave an orange solution from which *cis*-complex **2b** was obtained (255 mg, 72 %) as an orange solid upon evaporation; the insoluble solid residues were recovered (35 mg, 5 %) as the red-violet *trans*-bimetallic complex **2c**. (Found: C, 40.69; H, 7.81. C₁₅H₃₄O₂P₂Cl₂Ni (**2b**) requires C,

41.13; H, 7.82 %. Found: C, 41.32; H, 7.85. $C_{30}H_{68}O_4P_4Cl_4Ni_2$ (**2c**) requires C, 41.13; H, 7.82 %.)

Room temperature spectra for **2b**: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si , 25 °C) 1.27 (12 H, br s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 1.83 (12 H, br s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 3.02 (4 H, br s, 4 x $PCH(CH_3)_2$), 3.68 (4 H, br s, $CH_2CH_2CH_2$). δ_C (100,56 MHz, $CDCl_3$ Me_4Si , 25 °C) 18.11 (4 C, s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 22.35 (4 C, s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 31.32 (1 C, s, $CH_2CH_2CH_2$), 35.45 (4 C, br, 4 x $PCH(CH_3)_2$), 61.59 (2 C, s, $CH_2CH_2CH_2$). δ_P (161.9 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 150-170 (br).

Low temperature spectra for **2b**: δ_H (500 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si , -40 °C) 1.25 (12 H, br s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 1.75 (2 H, br m, $CH_2CH_2CH_2$), 1.85 (12 H, br s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 2.75 (4 H, br s, 4 x $PCH(CH_3)_2$), 3.70 (4 H, br s, $CH_2CH_2CH_2$). δ_C (125.70 MHz; $CDCl_3$, Me_4Si , -40 °C) 18.03 (4 C, s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 22.02 (4 C, s, 2 x $PCH(CH_3)_2$), 31.17 (1 C, s, $CH_2CH_2CH_2$), 32.77 (4 C, vt, $^1J_{PC}$ = 11 Hz, 4 x $PCH(CH_3)_2$), 61.28 (2 C, s, $CH_2CH_2CH_2$). δ_P (202.4 MHz, $CDCl_3$, -40 °C) 160.06 (s). Assignments of ^{13}C signals was confirmed by a $^{13}C\{^1H\}$ DEPT experiment.

$\kappa^N, \kappa^{N'}$ - $\{(pz^*CH_2)_2CH_2\}NiBr_2$ (**3a**). To a stirred suspension of $(THF)_2NiBr_2$ (213 mg, 0.645 mmol) in toluene (10 mL) was added a solution of ligand **3** (150 mg, 0.645 mmol) in toluene (10 mL) and the mixture was stirred at room temperature for 30 min. The resulting mixture was filtered (in the air) and the filtrate evaporated to dryness to give a crude product as a blue solid (272 mg, 93%). Recrystallization of a small portion of this solid from an acetone/hexane solution yielded crystals suitable for X-ray diffraction studies and elemental analysis. (Found: C, 34.78; H, 4.35; N, 12.40. $C_{13}H_{20}Br_2N_4Ni$ requires C, 34.63; H, 4.47; N, 12.43 %).

X-Ray Crystal Structures of complexes 2b and 3a. Single crystals for X-ray diffraction studies were grown at room temperature by slow diffusion of hexane into a saturated solution of the **2b** complex in chloroform or of the **3a** complex in acetone. The unit cell of **2b** contained a molecule of $CHCl_3$. The crystallographic data for both complexes were

collected on Bruker AXS diffractometer equipped with a SMART 2K CCD detector with graphite-monochromatic Cu K α radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) using SMART.³⁴ Cell refinement and data reduction were done using SAINT.³⁵ The structures were solved by direct methods and refined by full-matrix least square and difference Fourier techniques using SHELXS-97³⁶ and difmap synthesis using SHELXL97;³⁷ the refinements were done on F2 by full-matrix least squares. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically while the hydrogen atoms (isotropic) were constrained to the parent atom using a riding model. The crystal data, collection details, and refinement parameters are presented in Table 4.1.

Conclusions

Under appropriate reactions conditions, the pincer-type diphosphinito ligand (i-Pr₂POCH₂)₂CH₂ (**2**) reacts with nickel precursors to give the non-metallated complexes **2b**, which was found to have a monometallic, *cis*-1:1 type structure in the solid state, as well as **2c**, which is believed to adopt a bimetallic structure of the *trans*-2:2 variety in the solid state (see Chart 4.1). In contrast, the analogous, pyrazole-based ligand 1,3-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)propane (**3**) gave a non-metallated tetrahedral species (**3a**). Comparison of these results to those reported by us previously^{23,24} underline the different reactivities that can be envisaged between pincer-type ligands and Ni(II) precursors. The predominant formation of square planar species with the diphosphinito-based ligands and a tetrahedral complex with the pyrazol-based ligand reflects the different ligand-field strengths of these ligands; it should be noted, however, that the specific reaction conditions, the nature of the metal precursor, and the steric properties of the ligand can have a determining influence on the ultimate course of these reactions. Studies are underway to establish whether pincer-type complexes of ligand **3** are possible under different conditions.

Acknowledgements

The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies are gratefully acknowledged for their financial support. We are grateful to Dr. M. Simard and F. Bélanger-Gariépy for their assistance with the X-ray analyses, and to Prof. G. Hanan's group for valuable help with UV-visible measurements.

Notes and references

^a Département de chimie, Université de Montréal, C.P.6128, succursale Centre-ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3J7. Fax: [information retirée / information withdrawn]; Tel: [information retirée / information withdrawn]; E-mail: [information retirée / information withdrawn]

† Electronic Supplementary Information (ESI) available: The complete crystallographic data for structural analysis have been deposited at the Cambridge Crystallographic Data Centre; deposition numbers are CCDC No. 660025 (**2b**) and 660027 (**3a**). These data can be obtained free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK (fax, +44-1223-336-033; e-mail, deposit@ccdc.cam.ac.uk; web, [www: http://www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)).

¹ (a) M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David and D. Milstein, *Nature*, 1994, **370**, 42; (b) M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, L. J. W. Shimon and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 6531; (c) van der Boom, M. E.; Y. Ben-David and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 6652; (d) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 7723. (e) D. Morales-Morales, D. W. Lee, Z. Wang and C. M. Jensen, *Organometallics*, 2001, **20**, 1144; (f) M. Kanzelberger, X. Zhang, T. J. Emge, A. S. Goldman, J. Zhao, C. Incarvito and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 13644; (g) D. G. Gusev, F. G. Fontaine, A. J. Lough and D. Zargarian, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(2), 216.

² (a) C. M. Jensen, C. M., *Chem. Commun.*, 1999, 2443; (b) F. Miyazaki, K. Yamaguchi and M. Shibasaki, *Tetrahedron Lett.* 1999, **40**, 7379; (c) P. Dani, T. Karlen, R.A. Gossage, S. Gladiali and G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 743; (d) D. Amoroso, A. Jabri, G. P. A. Yap, D. G. Gusev, E. N. dos Santos and D. E. Fogg, *Organometallics*, 2004, **23**, 4047; (e) A. S. Goldman, A. H. Roy, Z. Huang, W. Schinski and M. Brookhart, *M. Science*, 2006, **312**, 257.

³ For recent reviews on the various aspects of the chemistry of pincer complexes see: (a) M. Albrecht and G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 3750; (b) M. E. van der Boom and D. Milstein, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 1759; (c) J. T. Singleton, *Tetrahedron*, 2003, **59**, 1837.

⁴ For a discussion of transition metal systems well known for promotion of C-H bond activation reactions see: (a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 1985, **85**(4); 245; (b) C. Hall, R. N. Perutz, *Chem. Rev.*, 1996, **96**(8), 3125; (c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. M. Mobley and T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 154.

⁵ For the first examples of Ni- and Pd-PCP complexes formed via C-H bond activation see: C. J. Moulton and B. L. Shaw, *Dalton Trans.*, 1976, 1020.

⁶ (a) A. Vigalok, O. Uzan, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, J. M. L. Martin and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12539; (b) P. Dani, T. Karlen, R. A. Gossage, W. J. J. Smeets, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11317; (c) D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko and M. Y. Antipin, *Organometallics*, 2000, **19**, 1734; (d) P. Dani, M. A. M. Toornemann, G. P. M. van Klink and G. van Koten, *Organometallics*, 2000, **19**, 5287; (e) T. Agapie and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 2007, **26**, 2957.

⁷ (a) N. A. Al-Salem, H. D. Empsall, R. Markham, B. L. Shaw and B. Weeks, *Dalton Trans.*, 1979, 1972; (b) N. A. Al-Salem, W. S. McDonald, R. Markham, M. C. Norton and B. L. Shaw, *Dalton Trans.*, 1980, 59; (c) C. Crocker, J. R. Errington, R. Markham, C. J. Moulton, K. J. Odell and B. L. J. Shaw, *Am. Chem. Soc.*, 1980, 4373.

⁸ F. Caruso, M. Camalli, H. Rimmel and L.M. Venanzi, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 673.

- ⁹ J. R. Dilworth, Y. Zheng and D. V. Griffiths, *Dalton Trans.*, 1999, 1877.
- ¹⁰ M. Albrecht, P. Dani, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11822. This compound involves H⁺···Cl non-covalent contacts.
- ¹¹ S. Ini, A. G. Oliver, T. D. Tilley and R. G. Bergman, *Organometallics*, 2001, **20**, 3839.
- ¹² R. C. Smith, J. D. Protasiewicz, *Organometallics*, 2004, **23**, 4215.
- ¹³ M. E. van der Boom, M. Gozin, Y. Ben-David, L.J.W. Shimon, F. Frolow, H.-B. Kraatz and D. Milstein, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 7068.
- ¹⁴ I. Del Rio, R. A. Gossage, M. Lutz, A. L. Spek and G. van Koten, *J. Organomet. Chem.*, 1999, **583**, 69.
- ¹⁵ P. Steenwinkel, S. Kolmschot, R. A. Gossage, I. Del Rio, N. Veldman, A.L. Spek and G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, 477.
- ¹⁶ S. Sjövall, M. H. Johansson and C. Andersson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 2907.
- ¹⁷ (a) S. Sjövall, C. Andersson and O. F. Wendt, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **325**, 182; (b) D. Olsson, A. Arunachalampillai and O. F. Wendt, *Dalton Trans.*, 2007, 5427.
- ¹⁸ L. F. Groux, F. Bélanger-Gariépy and D. Zargarian, *Can. J. Chem.*, 2005, **83**, 634.
- ¹⁹ (a) A. Castonguay, C. Sui-Seng, D. Zargarian and A. L. Beauchamp, *Organometallics*, 2006, **25**, 602; (b) A. Castonguay, A. L. Beauchamp and D. Zargarian, *Acta Cryst.*, 2007, **E63**, m196; (c) C. Sui-Seng, A. Castonguay, Y. Chen, D. Gareau, L. F. Groux and D. Zargarian, *Topics in Catalysis*, 2006, **37**, 81.
- ²⁰ A. R. Kennedy, R. J. Cross and K. W. Muir, *Inorg. Chim. Acta*, 1995, **231**, 195.
- ²¹ H. Rimmli and L. M. J. Venanzi, *Organomet. Chem.*, 1983, **259**, C6.
- ²² PCP-Ni-X compounds have also been reported with the ligand 1,3-(*i*-Pr₂PCH₂)₂C₆H₄, but in this case the synthesis involves the reaction of Ni(0) precursors with 2,6-(*i*-Pr₂PCH₂)₂C₆H₃Br: J. Cámpora, P. Palma, D. del Río and E. Álvarez, *Organometallics*, 2004, **23**, 1652.
- ²³ V. Pandarus and D. Zargarian, *Chem. Commun.*, 2007, 978.
- ²⁴ V. Pandarus and D. Zargarian, *Organometallics*, 2007, **26**, 4321.
-

- ²⁵ A. M. Schuitema, M. Engelen, I. A. Koval, S. Gorter, W. L. Driessen and J. Reedijk, *Inorg. Chim. Acta*, 2001, **324**, 57.
- ²⁶ Y. Matsunaga, K. Fujisawa, N. Ibi, Y. Miyashita and K.-i. Okamoto, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 325.
- ²⁷ (a) D. G. Cooper and J. Powell, *Can. J. Chem.*, 1973, **51**, 1634; (b) G. Alibrandi, L. M. Scolaro and R. Romeo, *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 4007; (c) X.-X. Lu, H.-S. Tang, C.-C. Ko, J. Ka-Yan Wong, N. Zhu and V. W.-W. Yam, *Chem. Commun.*, 2005, 1572.
- ²⁸ (a) A. Lombardi, D. Marasco, O. Maglio-, L. Di Costanzo, F. Natri and V. Pavone, *Biochemistry*, 2000, **97**, 11922; (b) B. A. Krisek, D. L. Merkle and J. M. Berg, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 937.
- ²⁹ S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei and S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.*, 2004, **689**, 1835;
- ³⁰ N. Ajellal, M. C. A. Kuhn, A. D. G. Boff, M. Hörner, C. M. Thomas, J.-F. Carpentier and O. L. Casagrande, *Organometallics*, 2006, **25**, 1213.
- ³¹ N. Baho and D. Zargarian, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7621.
- ³² (a) S.-C. Sheu, M.-J. Tien, M.-C. Cheng, T.-I. Ho, S.-M. Peng and Y.-C. Lin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3503; (b) A. Michaud, F.-G. Fontaine and D. Zargarian, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2592; (c) N. Baho and D. Zargarian, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 299.
- ³³ N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte and P. L. Holland, *Inorg. Chem.*, 2003, **42(5)**, 1720.
- ³⁴ SMART, Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173, 1999.
- ³⁵ SAINT, Release 6.06; Integration SoftWare for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173, 1999.
- ³⁶ G. M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
- ³⁷ G. M. Sheldrick, SHELXS97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany, 1997.
-

Chapitre 5: Préparation et Caractérisation de Complexes *Cis et Trans- POC_{sp3}OP-Palladium*

Introduction

Les travaux rapportés dans la littérature concernant la complexation des ligands pinceurs de type PCP avec différents précurseurs métalliques portent essentiellement sur leur cycloméallation avec la formation des complexes tridentés de coordination κ^3 . Le mécanisme de cycloméallation a attiré l'attention de plusieurs groupes de recherche, mais n'est jusqu'à présent pas connu avec certitude.

Il est présumé que le processus de cycloméallation arrive initialement par une chélation du centre métallique par deux groupes donneurs E disposés en trans, qui place le C-H central du ligand dans une orientation favorable pour son activation et la formation d'un lien M-C (Chapitre 1). Cependant, dans quelques cas, les composés isolés dans la complexation des ligands pinceurs avec différents précurseurs métalliques ont été des complexes non-cyclométallés qui n'ont pas passé à la dernière étape, l'activation de la liaison centrale C-H.

Ainsi, dans le chapitre précédent, nous avons présenté la préparation de deux composés non-cyclométallés de nickel(II) de type *cis*- $\{\kappa^P, \kappa^{P'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiCl}_2$ et *cis*- $\{\kappa^N, \kappa^{N'}-(\text{pz}^*\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiBr}_2$ ($\text{pz}^* = 3,5\text{-diméthylpyrazol-1-yl}$) isolés dans la réaction de complexation des ligands pinceurs de type diphosphinito, $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (**2**) et à base de pyrazole, $(\text{pz}^*\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ (**3**) (Figure 5.1). Tout notre effort pour changer leur coordination de κ^2 en κ^3 avec la formation des espèces pinceurs n'a pas apporté de fruit. Toutefois, leur synthèse et leur caractérisation ont permis d'examiner l'influence des

ligands, la nature des précurseurs métalliques utilisés et les conditions de réaction sur la structure de ces complexes.

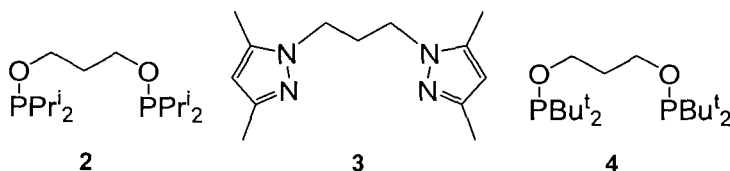


Figure 5.1

Le présent chapitre s'inscrit dans la continuité de cette étude et décrit la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux composés bidentés de palladium(II) synthétisés par la complexation de deux ligands pinceurs aliphatiques de type diphosphinito $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$ comportant des groupes alkyles différents sur les atomes de phosphore, le ligand (*i*- Pr_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$, (**2**) dont la synthèse a été présentée dans le chapitre 2,¹ et le nouveau ligand (*t*- Bu_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$ (**4**) (Figure 5.1), ainsi que les études préliminaires pour leur cyclométallation.

Résultats et Discussion

Réactions du ligand (*i*- Pr_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$ (2**) avec des précurseurs de palladium(II).** Sous atmosphère inerte 1 équivalent de ligand diphosphinito aliphatique (*i*- Pr_2POCH_2) $_2\text{CH}_2$ (**2**) a été additionné dans un Schlenk chargé avec le précurseur de palladium [(COD)PdCl $_2$] et le solvant. Après 1 h d'agitation à température ambiante un solide blanc jaunâtre a été isolé avec un rendement de 92%. Des rendements assez élevés de 70-80% ont été obtenus dans les mêmes conditions, mais en utilisant comme précurseur PdCl $_2$ ou (PhCN) $_2$ PdCl $_2$. En suivant la réaction par spectroscopie RMN ^{31}P , la disparition du signal du ligand à 151 ppm et l'apparition d'un nouveau signal à 170 ppm a clairement montré la coordination des phosphores au métal. Le composé ainsi obtenu, stable à l'air et

en solution, a pu être recristallisé et complètement analysé par spectroscopie RMN, analyse élémentaire et par diffraction des rayons X.

Le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, comme mentionné un peu plus haut, montre une seule résonance à 170 ppm pour les deux atomes de phosphore, ce qui confirme leur équivalence. Le spectre RMN ^1H contient un doublet de triplets à 3,8 ppm pour les 4 protons $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, un multiplet à 3 ppm pour les 4 protons du groupe *i*-Pr, $\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$, un quintuplet à 1,8 ppm pour les deux protons au centre de la chaîne alkyle $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ et deux doublets de doublets à 1,3 et 1,7 ppm pour les 24 atomes d'hydrogène des groupes méthyles $\text{P}\{\text{CH}(\text{CH}_3)_2\}_2$ (Figure 5.2).

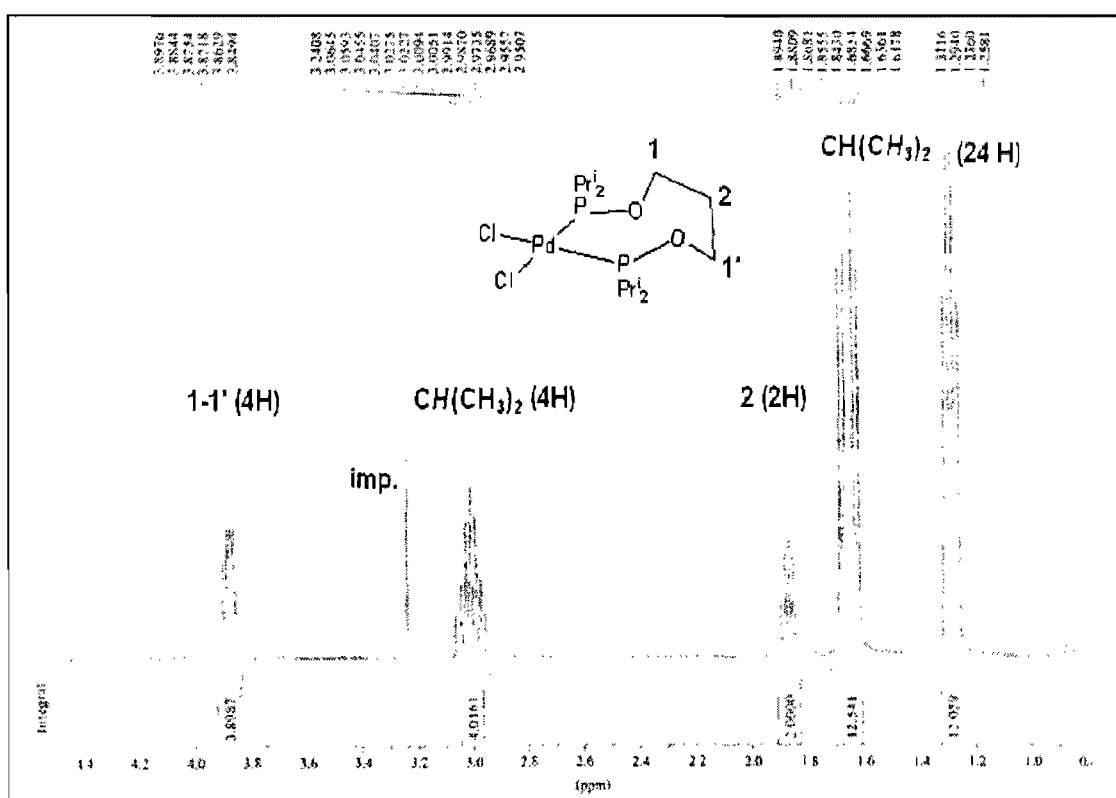


Figure 5.2: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ dans CDCl_3 du complexe **2d**

Pour déterminer si le doublet de triplets à 3,8 ppm (POCH_2CH_2) correspond à un couplage avec le phosphore et avec les atomes d'hydrogène vicinaux, nous avons enregistré le spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ (Figure 5.3). Le fait que le doublet de triplets est devenu un simple triplet montre clairement le couplage avec l'atome de phosphore voisin.

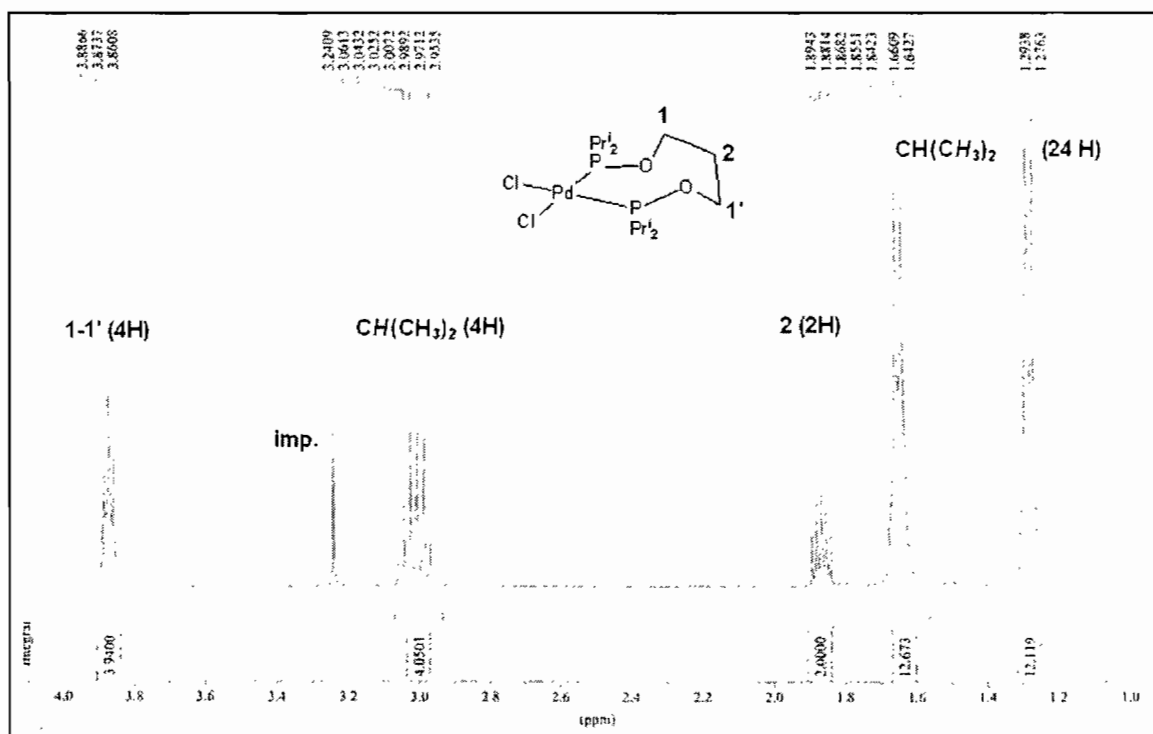


Figure 5.3: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ dans CDCl_3 du complexe **2d**

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ contient deux singulets à 18 et 22 ppm (CH_3), un triplet à 32 ppm qui correspond au carbone au centre de la chaîne alkyle ($J_{\text{PC}} = 4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) et deux triplets virtuels à 34 ppm ($^{\nu}J_{\text{PC}} = 16,4$ Hz, P-C) et à 62 ppm ($^{\nu}J_{\text{PC}} = 3,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) (Figure 5.4).

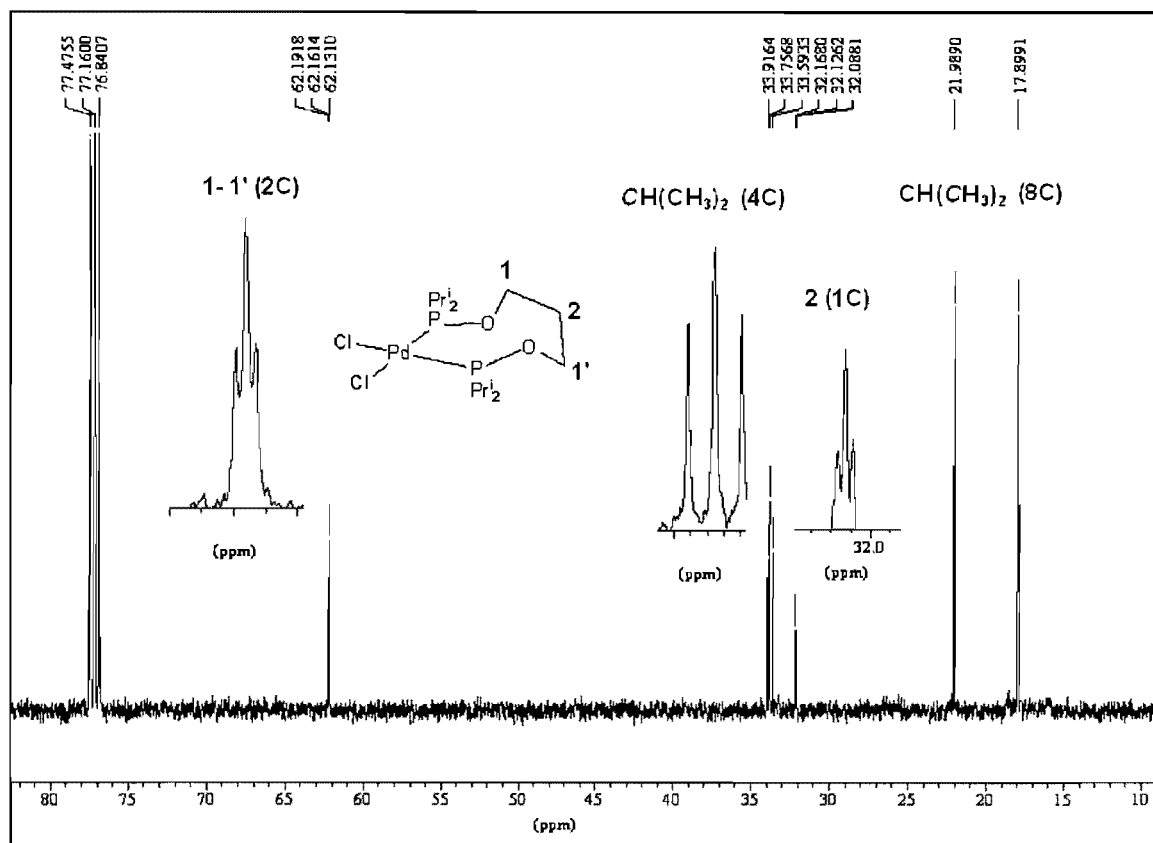


Figure 5.4: Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans CDCl_3 du complexe **2d**

Le fait que le spectre RMN ^1H contient un doublet de triplets à 3,8 ppm pour les 4 protons POCH_2CH_2 et un quintuplet à 1,8 ppm pour les deux protons au centre de la chaîne alkyle $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, comme le spectre RMN ^1H du ligand de départ, nous suggère que l'activation de la liaison C-H et la formation de la liaison centrale C-M ne se sont pas produites et qu'il s'agit peut être d'un complexe bidenté de type *cis*, formé par une coordination κ^2 des atomes de phosphore du ligand pinceur. Cependant, dans le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la présence des triplets virtuels autant pour les atomes de carbones sur la chaîne alkyle que pour les carbones $\text{P}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ne confirme pas cette hypothèse.

Généralement, la présence de couplages virtuels dans les spectres RMN ^1H ou ^{13}C peut apporter des informations sur la structure d'un complexe. Il est connu que le couplage

nucléaire spin-spin est transmis par les électrons et que dans les complexes organométalliques les effets électroniques sont souvent plus forts entre deux ligands en trans qu'entre deux ligands en cis (l'Effet-*Trans*). Ainsi, dans les complexes qui contiennent des ligands phosphines les résonances des atomes autant voisins que plus éloignés dépendent de l'état de spin des deux noyaux de phosphore. Quand les deux atomes de phosphore sont en position *cis*, généralement un atome voisin, proton ou carbone, se couple seulement avec le phosphore à coté et présente comme résonance un doublet de type 1 : 1. Par contre, quand les deux atomes de phosphore sont en position *trans*, comme conséquence de leur couplage électronique très fort, un atome voisin va se coupler virtuellement avec les deux atomes de phosphore et sa résonance sera un triplet virtuel très bien défini de type 1 : 2 : 1.

L'analyse cristallographique de la structure du complexe **2d** à l'état solide démontre qu'il s'agit d'une structure bidentée de type *cis*- $\{\kappa^P, \kappa^{P'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2$ **2d**, similaire à son homologue de nickel, le composé *cis*- $\{\kappa^P, \kappa^{P'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiCl}_2$ **2b**. Dans ces conditions les couplages virtuels dans le spectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ sont difficiles à expliquer parce qu'ils suggèrent que chaque atome de carbone se couple également avec les deux atomes de phosphore, ce qui est inhabituel pour les structures *cis*. La présence des triplets virtuels, surtout pour le carbone méthyne, a aussi été signalée par le groupe de Wendt dans la synthèse des composés analogues *cis*- $[\{cis-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{PdI}_2]^2$ et *cis*- $[\text{PtCl}_2\{cis-1,3\text{-bis}(\text{di-isopropylphosphinito})\text{cyclohexane}\}]^3$.

Le dessin ORTEP du complexe **2d** est représenté dans la Figure 5.5 tandis que les données et les paramètres structuraux sont présentés dans le Tableau 5.1. La géométrie autour du palladium est plan carré avec deux atomes de phosphore et deux atomes de chlore disposés en cis. La distorsion tétraédrique mesurée par l'angle dièdre entre les planes P1-Pd-P2 et C11-Pd-Cl12 est très faible, 8° , comparée avec 0° pour un plan carré idéal. Les plus importantes distorsions structurales dans ce complexe résultent de l'angle P-Pd-P, 106° , plus grande que la normale et des angles trans P-Pd-Cl, 169° et cis P-Pd-C, 83° , plus petits que la normale. Ces distorsions sont probablement causées par le grand angle de l'anneau à huit membres du ligand aliphatique attaché au centre métallique par les deux atomes de phosphore. Des distorsions similaires ont été observées dans les structures à l'état solide de ses analogues, le complexe *cis*- $\{\kappa^P, \kappa^{P'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiCl}_2$ **2b** et le complexe *cis*- $[\{cis-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{PdI}_2]$.³

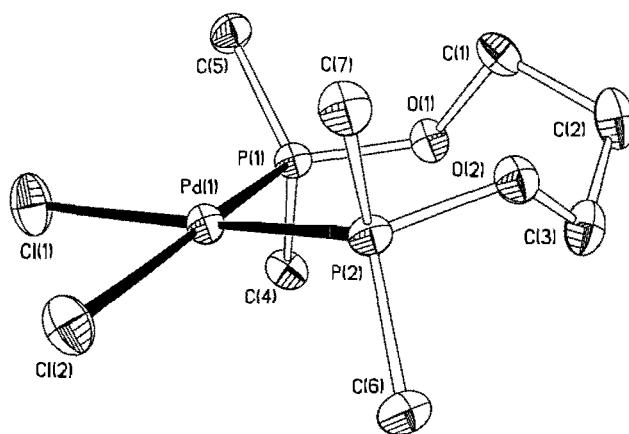


Figure 5.5: Dessin ORTEP du complexe **2d**, *cis*- $\{\kappa^P, \kappa^{P'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2$ représenté avec des ellipsoïdes thermiques à 50% de probabilité et sans les atomes d'hydrogène et les groupes méthyles.

Tableau 5.1: Données Cristallographiques, Distances (Å) et Angles (°) sélectionnés du complexe **2d**

Données Cristallographiques		Distances (Å) et Angles (°)	
Formule chimique	C ₁₅ H ₃₄ Cl ₂ PdP ₂ O ₂	Pd – P1	2,2678 (8)
Masse molaire	485,66	Pd – P2	2,2705 (9)
T (K)	150(2)	Pd-C11	2,3513 (9)
Longueur d'onde (Å)	1,542	Pd-C12	2,3556(9)
Système cristallin	Monoclinique	P1-Pd-P2	105,62 (3)
Groupe d'espace	P2 ₁ /n	C11-Pd-C12	88,26 (3)
a (Å)	8,9095(1)	P1-Pd-C11	83,32 (3)
b (Å)	13,2526(2)	P1-Pd-C12	169,43 (3)
c (Å)	17,4816(2)	P2-Pd-C11	169,47 (3)
α (deg)	90	P2-Pd-C12	83,42 (3)
β (deg)	93,344(1)		
γ (deg)	90		
Z	4		
V (Å ³)	2060,61(5)		
d (gcm ⁻³)	1,565		
μ (cm ⁻¹)	111,46		
R1 ^a [I > 2σ(I)]	0,0407		
R1 [all data]	0,0483		
wR2 ^b [I > 2σ(I)]	0,0915		
wR2 [all data]	0,0946		

^a R1 = $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$. ^b wR2 = $\{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$.

Synthèse et réaction du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito (*t*-Bu₂PO CH₂)₂CH₂ (4). Étant donné l'importance de l'encombrement stérique du ligand dans la réaction de cycloméallation,^{4,5,6} nous avons synthétisé un nouveau ligand pinceur aliphatique de type POC_{sp3}OP comportant des groupes alkyles plus encombrants sur les atomes de phosphore. Ainsi, nous avons changé le groupe *i*-Pr dans le ligand aliphatique (*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂ (2) par le groupe *t*-Bu (*t*-Bu₂POCH₂)₂CH₂ (4) (Figure 5.1). Ce nouveau ligand a été préparé selon la procédure rapportée pour la synthèse de son analogue aromatique POC_{sp2}OP, le ligand 1,3-(*t*-Bu₂PO)₂C₆H₄⁷, par la réaction dans THF entre la phosphine (*t*-Bu)₂PCL et le 1,3-propanediol, en présence de NaH.

L'identité du ligand synthétisé, facilement oxydable en présence de l'oxygène, a été confirmée par la spectroscopie de masse (LC-MSD-TOF en mode "positive electrospray") et par la spectroscopie RMN. Ainsi, le spectre RMN ³¹P{¹H} consiste en une seule résonance, un singulet à 162 ppm pour les deux atomes de phosphore, ce qui confirme leur équivalence. Le spectre RMN ¹H (Figure 5.6) consiste en un pseudo quartet à 3,9 ppm (POCH₂CH₂), un quintuplet à 1,9 ppm (CH₂CH₂CH₂) et un doublet à 1,1 ppm pour les 36 atomes d'hydrogène (P{C(CH₃)₃})₂. Pour déterminer si le doublet de triplets à 3,9 ppm (POCH₂CH₂) correspond à un couplage avec le phosphore et avec les atomes d'hydrogène vicinaux, nous avons enregistré le spectre RMN ¹H{³¹P} (Figure 5.7). Le fait que le doublet de triplets est devenu un simple triplet montre clairement le couplage avec l'atome de phosphore voisin.

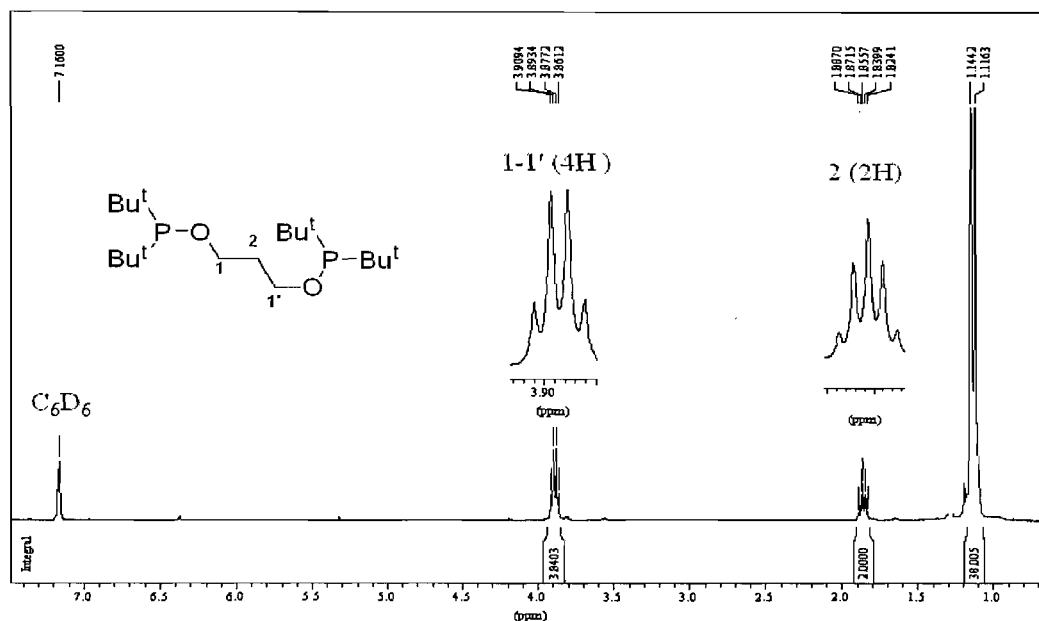


Figure 5.6: Spectre RMN ^1H du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2$) $_2\text{CH}_2$ (4)

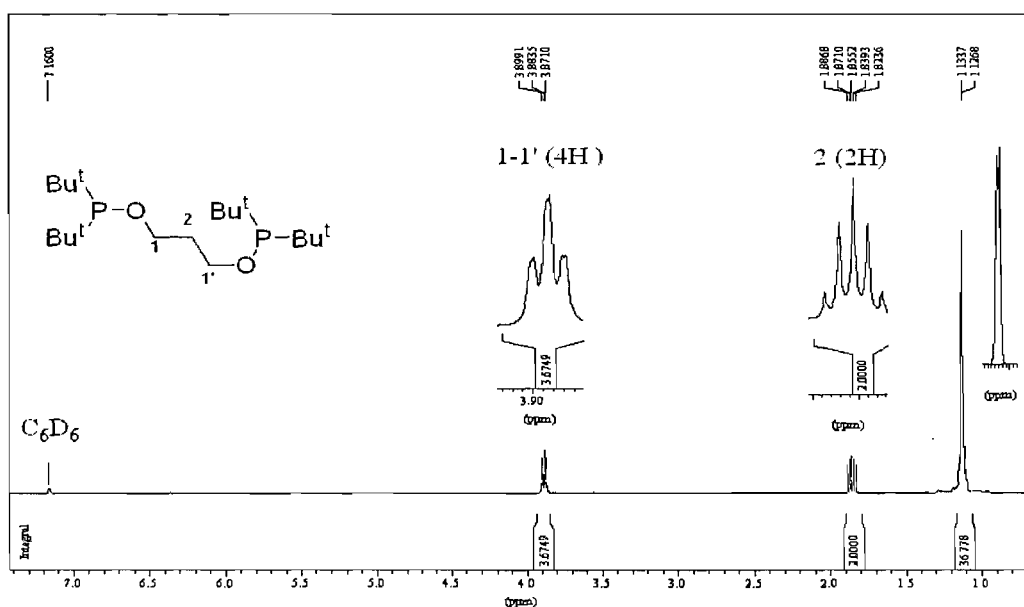


Figure 5.7: Spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2$) $_2\text{CH}_2$ (4)

Le spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ consiste en des doublets pour tous les atomes de carbone $\{(\text{CH}_3)_3\text{C}\}_2\text{POCH}_2$ à l'exception du carbone central de la chaîne alkyle ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) qui présente le triplet caractéristique avec une constante de couplage de 6,9 Hz (Figure 5.8).

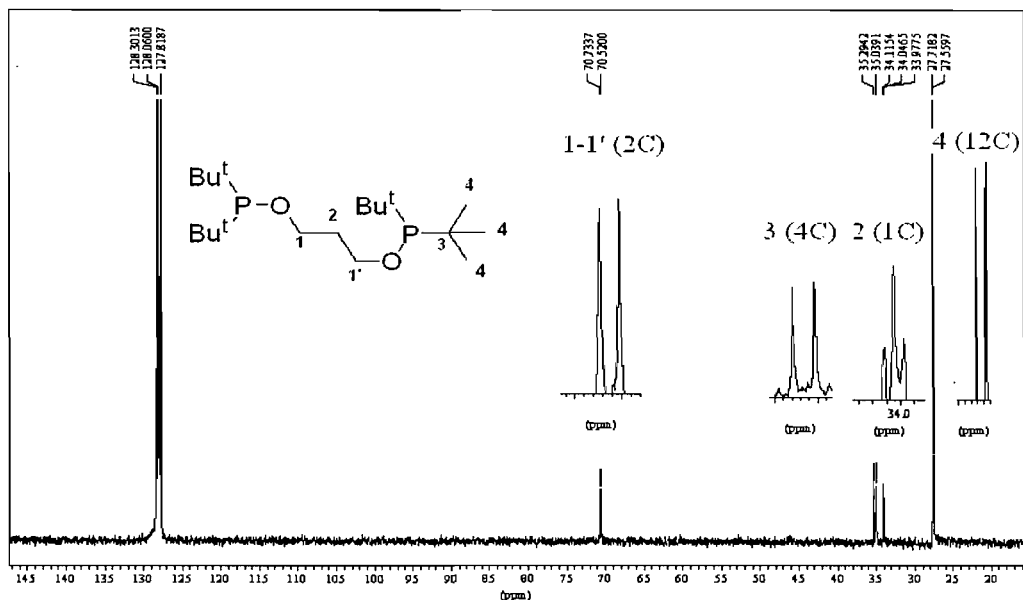


Figure 5.8: Spectre RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dans C_6D_6 du ligand pinceur aliphatique de type diphosphinito ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2$) $_2\text{CH}_2$ (**4**)

Une fois synthétisé, le ligand pinceur **4** a été testé dans la réaction de cycloméallation avec des précurseurs de nickel(II) et de palladium(II) dans le but de déterminer l'influence de l'encombrement stérique de $t\text{-Bu}$ par rapport à $i\text{-Pr}$. Ainsi, sous atmosphère inerte, 1 équivalent de ligand diphosphinito aliphatique ($t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2$) $_2\text{CH}_2$ (**4**) a été additionné dans un Schlenk chargé avec le précurseur de nickel $(\text{THF})_{1,5}\text{NiCl}_2$ et le solvant. Autant à la température ambiante qu'à haute température la cycloméallation du ligand pinceur n'a pas été observée par RMN ^{31}P et un solide paramagnétique, d'une couleur bleu ciel a été isolé. À cause de sa très faible solubilité dans les solvants organiques, l'identité de ce produit n'a pas pu être déterminée. Par analogie avec le complexe tétraédrique de type

zwitterionique, toujours de couleur bleu ciel [$\{\eta^1-(t\text{-Bu}_2\text{PHCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2(t\text{-Bu}_2\text{P})\}\text{NiCl}_3\}^8$, synthétisé dans des conditions similaires, on a présumé qu'il s'agit du composé [$\{\eta^1-(t\text{-Bu}_2\text{PHO}(\text{CH}_2)_3\text{O}(t\text{-Bu}_2\text{P})\}\text{NiCl}_3$.

La cycloméallation n'a pas été observée non plus dans la réaction du ligand diphosphinito aliphatique $(t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$ (4) avec le palladium. En fait, l'ajout de 1 équivalent de 4 à $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ n'a provoqué aucune réaction à température ambiante, même après plusieurs heures d'agitation. Or, le chauffage sous atmosphère inerte du mélange réactionnel dans toluène pendant 1 h à 90 °C a donné un solide jaune, qui a été isolé avec un rendement de 79% par filtration et rinçage avec de l'hexane. L'analyse élémentaire du solide obtenu a indiqué qu'il s'agit de $[\{(t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2]_n$.

La caractérisation du nouveau produit a été rendue difficile à cause de sa solubilité limitée dans la plupart des solvants organiques, à l'exception du chloroforme dans lequel il est quelque peu soluble, et cela nous a permis d'enregistrer ses spectres RMN et d'établir, en partie, son identité. Le spectre RMN ^1H du produit préparé n'était pas clair à cause de l'influence des atomes de phosphore, mais le spectre RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ a fourni plus de détails. Ainsi, le multiplet à 2,09 ppm en RMN ^1H s'est converti en quintuplet suite au découplage de phosphore (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), ce qui suggère que la cycloméallation du C-H ne s'est pas produite, et qu'il s'agit plutôt d'une coordination bidentée de type *cis*, similaire à celle de ses analogues comportant le groupe *i*-Pr, les complexes *cis*- $\{\square^{\text{P}}, \square^{\text{P}'}-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{MCl}_2$ M : Ni (2b); Pd (2d) (Figure 5.9).

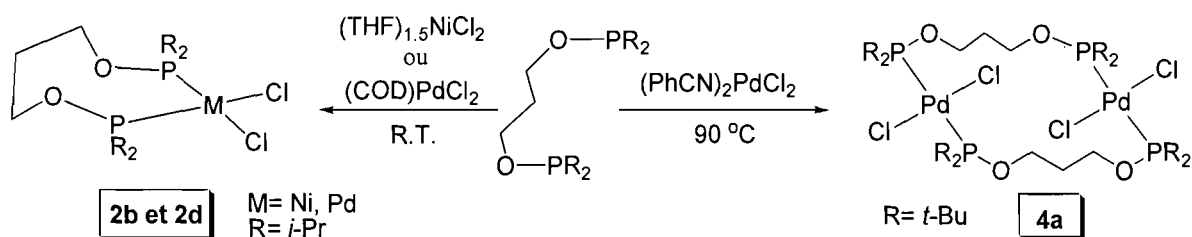


Figure 5.9

Le triplet virtuel à 1,49 ppm en RMN ^1H , converti en singulet par le découplage de phosphore en RMN $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ et attribué aux groupes méthyles $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, suggère que les deux atomes de phosphore sont coordonnés en trans sur le métal. De plus, dans le spectre RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de ce composé, on constate que le seul signal présent, un singulet à 142 ppm, est déplacé 19 ppm à champ plus fort, contrairement aux complexes avec les atomes de phosphore en cis, où un déplacement à champ faible a été constaté. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature par le groupe de Wendt, dans la synthèse des composés de type *trans,trans*- $[\mu,\kappa^{\text{P}},\kappa^{\text{P}}\text{-}\{cis\text{-}1,3\text{-}(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_{10}\}\text{PdI}_2]_2$ ⁹ et *trans*- $[\text{PtCl}_2\{cis\text{-}1,3\text{-bis}(\text{di-}t\text{-butylphosphinito})\text{cyclohexane}\}]_2$ ³. Comme on n'a pas réussi à avoir des cristaux acceptables pour l'analyse par diffraction des rayons X, l'identité du nouveau produit a été établie par analogie avec la littérature. On présume qu'il s'agit d'une espèce bipalladium de type *trans*-2:2, *trans,trans*- $[\mu,\kappa^{\text{P}},\kappa^{\text{P}}\text{-}\{(t\text{-Bu}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2]_2$, un complexe binucléaire comportant un cycle à 16 atomes (Figure 5.9).

Tout notre effort pour convertir les deux complexes non-cyclométallés **2d** et **4a** en complexes pinceurs par l'activation de la liaison C-H, soit en présence d'une base comme la diméthylaminopyridine (DMAP) ou en chauffant à des températures plus élevées, n'a pas apporté de fruit. Comme les composés de nickel **2b**, **2c** et **3a** (Figure 5.10) présentés dans le chapitre précédent, les complexes **2d** et **4a** ont montré une très haute stabilité, leur cyclométallation nécessitant peut-être des conditions plus sévères.

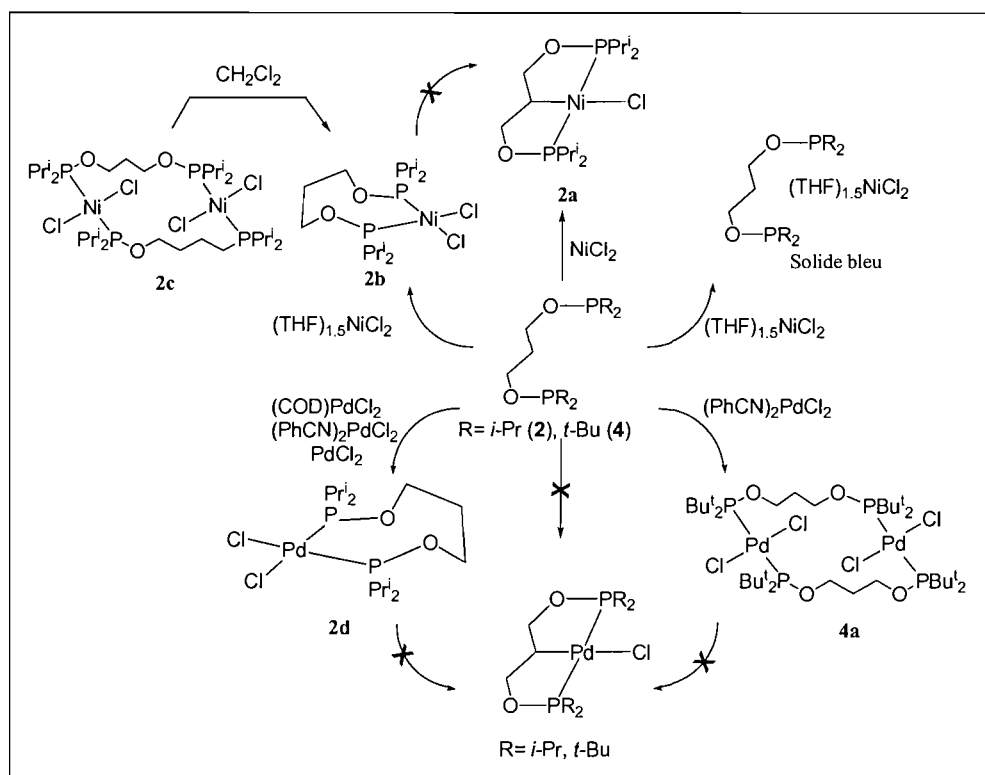


Figure 5.10

Conclusion

Les résultats de ce chapitre ont montré que les difficultés rencontrées dans la cycloméallation du ligand pinceur aliphatique ($i\text{-Pr}_2\text{OCH}_2$)₂CH₂ (**2**) ne se limitent pas seulement aux précurseurs de nickel(II) mais aussi aux précurseurs de palladium (II). Ainsi, ses réactions avec les précurseurs $(\text{COD})\text{PdCl}_2$, $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ ou PdCl_2 ont conduit à l'obtention d'un seul produit non-cyclométallé, **2d**, identifié par diffraction des rayons X à l'état solide comme étant un complexe monométallique, bidenté, de type *cis*-1:1 (Figure 5.10). Le changement des groupes *i*-Pr sur les atomes de phosphore par des groupes *t*-Bu, plus encombrants, n'a pas mené à la cycloméallation ni à la coordination bidentée du

ligand. Il semble que l'encombrement stérique des groupes *t*-Bu impose une structure bimétallique de type *trans*-2:2 sur le précurseur de Pd.

Ces résultats confirment encore une fois l'influence des ligands, la nature des précurseurs métalliques utilisés et les conditions de réactions sur la structure de ces complexes.

Partie expérimentale

Remarques générales. Toutes les manipulations et les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant les techniques standards de Schlenk ainsi qu'une boîte à gants. Tous les solvants utilisés ont préalablement été séchés, désoxygénés et purifiés par distillation sur sodium / benzophénone (n-hexane, toluène, THF) et ensuite conservés sur des tamis moléculaires, sous atmosphère inerte et anhydre. La synthèse du ligand (*i*-Pr₂POCH₂)₂CH₂, **2**, utilisé dans la synthèse du composé **2d**, a été rapportée précédemment;⁷ les autres réactifs ont été obtenus des sources commerciales et utilisés tels que reçus. Les spectres RMN ¹H et ¹H{³¹P} à 400 MHz, ¹³C{¹H} à 100,56 MHz et ³¹P{¹H} à 161,9 MHz ont été enregistrés à température ambiante, à l'aide des spectromètres Bruker AV400rg et ARX400. Les déplacements chimiques (δ, ppm) ont été mesurés par référence aux signaux résiduels des solvants deutérés pour ¹H et ¹³C (7,26 et 77,16 ppm pour CDCl₃; 7,16 and 128,06 ppm pour C₆D₆) et au H₃PO₄ (85%) comme référence externe pour ³¹P (δ= 0). Les analyses élémentaires ont été effectuées au Laboratoire d'Analyse Élémentaire, Département de chimie, Université de Montréal. Les analyses de masse ont été effectuées en utilisant un instrument LC-MSD-Tof (Agilent) en mode "électrospray positif" sous un flux de 0,5 mL/min dans méthanol 100%. Le signal du composé d'addition (M+Na)⁺ a été utilisé pour confirmer la formule empirique du produit analysé.

Etudes cristallographiques.

Les données cristallographiques du composé **2d** ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS équipé d'un détecteur SMART 2K CCD et d'une source de radiation Cu K α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$, monochromateur de graphite), en utilisant le logiciel SMART.¹⁰ L'affinement de la maille et la réduction des données ont été effectués avec les logiciels SAINT.¹¹ La résolution et l'affinement ont été effectués avec les logiciels SHELXS¹² et SHELXL97¹³ respectivement. La structure a été résolue grâce aux méthodes directes et affinée sur F² par moindres carrés. Tous les atomes ont été affinés en mode anisotrope à l'exception des atomes d'hydrogène qui ont été affinés en mode isotrope, en les contraignant à leur atome parent. Les données cristallographiques du composé et les longueurs de liaison et angles sont présentés dans le Tableau 5.1. Les détails de ces études structurales à l'état solide se trouvent également dans l'annexe de ce mémoire.

Synthèse de $\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{PdCl}_2$, (2d**).** Dans la boîte à gants, 1 equiv du ligand **2** (250 mg, 0,81 mmol) est ajouté dans un Schlenk de 100 mL chargé avec [(COD)PdCl₂] (254 mg, 0,89 mmol) et 5 mL de toluène. Le Schlenk est sorti de la boîte à gants et le mélange réactionnel agité pendant 1 h sous atmosphère inerte et à température ambiante. Le produit a été obtenu comme un solide blanc jaunâtre par filtration, lavé de avec de l'hexane (3 \times 5 mL) et séché par évaporation (393 mg, 92 %). La recristallisation d'une portion du solide obtenu dans un mélange acétone / hexane conduit à la formation de cristaux uniques qui ont pu être analysés par diffraction des rayons X.

¹H NMR (δ , CDCl₃): 1,28 (dd, $J_{HH} = 7,1 \text{ Hz}$ and $J_{HP} = 14,3 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1,65 (dd, $J_{HH} = 7,28 \text{ Hz}$ and $J_{HP} = 19,72 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1,87 (q, $J_{HH} = 5,2 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,00 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 3,85 (dt, $J_{HP} = 8,6 \text{ Hz}$, $J_{HH} = 5,2 \text{ Hz}$, 4H, CH₂CH₂CH₂). ¹H{³¹P} NMR (δ , CDCl₃): 1,28 (d, $J_{HH} = 7,1 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1,65 (d, $J_{HH} = 7,28 \text{ Hz}$, 12H, CH₃), 1,87 (q, $J_{HH} = 5,2 \text{ Hz}$, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,00 (m, 4H, PCH(CH₃)₂), 3,87 (t, $J_{HH} = 5,2 \text{ Hz}$, 4H, CH₂CH₂CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ , CDCl₃): 17,9 (s, 4C, CH₃), 21,99 (s, 4C, CH₃), 32,13 (t, $J = 4,0 \text{ Hz}$, 1C, CH₂CH₂CH₂), 33,76 (vt, $^{\nu}J_{PC} = 16,4 \text{ Hz}$, 4C, PCH(CH₃)₂), 62,16 (vt, $^{\nu}J_{PC} =$

3,0 Hz, 2C, CH₂CH₂CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, CDCl₃): 169,52 (s); Analyse élémentaire calculée pour C₁₅H₃₄O₂P₂Cl₂Pd (485,702): C, 37,09; H, 7,06. Obtenue: C, 37,25; H, 7,24.

Synthèse de (*t*-Bu₂POCH₂)₂CH₂, (4). Une solution de 1,3-propandiol (0,52 mL, 0,550 g, 7,23 mmol, 1 equiv) dans THF (25 mL) est ajoutée goutte à goutte à une suspension de NaH (0,364 g, 15,18 mmol, 2,1 equiv) dans THF (25 mL). Suite au chauffage à reflux pendant 1 h et refroidissement à température ambiante, le mélange réactionnel est ajouté goutte à goutte à une solution de ClP(*t*-Bu)₂ (2,742 g, 15,18 mmol, 2,1 equiv) dans THF (10 mL). Le mélange réactionnel ainsi obtenu est ensuite chauffé à reflux encore une heure, refroidi à température ambiante et évaporé. Le solide résiduel est extrait avec de l'hexane (2 × 40 mL) et après l'évaporation du solvant le ligand **4** est obtenu comme une huile incolore, sensible à l'oxygène (2,35 g, 90%). Les analyses par spectroscopie RMN ont montré une pureté de 95%, ce qui permet l'utilisation du produit sans d'autres étapes de purification.

¹H NMR (δ, C₆D₆): 1,13 (d, *J*_{HP} = 11,13 Hz, 36H, CH₃), 1,86 (q, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,88 (dt, *J*_{HP} = 6,4 Hz, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂). ¹H{³¹P} NMR (δ, C₆D₆): 1,13 (s, 36H, CH₃), 1,86 (q, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,88 (t, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 27,56 (d, *J*_{PC} = 15,93 Hz, 12C, CH₃), 34,05 (t, *J*_{PC} = 6,92 Hz, 1C, CH₂CH₂CH₂), 35,16 (d, *J*_{PC} = 25,65 Hz, 4C, PC(CH₃)₃), 70,66 (d, *J*_{PC} = 21,49 Hz, 2C, CH₂CH₂CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, C₆D₆): 161,27. ¹H NMR (δ, CDCl₃): 1,05 (d, *J*_{HP} = 11,4 Hz, 36H, CH₃); 1,86 (q, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 3,82 (dt, *J*_{HP} = 6,6 Hz, *J*_{HH} = 6,3 Hz, 4H, CH₂CH₂CH₂). ¹³C{¹H} NMR (δ, CDCl₃): 27,27 (d, *J*_{PC} = 15,29 Hz, 12C, CH₃), 33,41 (t, *J*_{PC} = 7,26 Hz, 1C, CH₂CH₂CH₂), 34,84 (d, *J*_{PC} = 23,7 Hz, 4C, PC(CH₃)₃), 70,23 (d, *J*_{PC} = 20,64 Hz, 2C, CH₂CH₂CH₂). ³¹P{¹H} NMR (δ, CDCl₃): 160,8. Analyse de masse: (C₁₉H₄₂P₂O₂+Na)⁺: 387,2552. Obtenue: 387,255

Synthèse de [(*t*-Bu₂POCH₂)₂CH₂]PdCl₂]₂, (3a). Dans la boîte à gants, 1 équivalent de ligand **4** (250 mg, 0,81 mmol) est ajouté dans un Schlenk de 100 mL chargé de (PhCN)₂PdCl₂

(185 mg, 0,551 mmol, 1,1 equiv) et 5 mL de toluène. Le Schlenk est sorti de la boîte à gants et le mélange réactionnel est agité et chauffé à reflux pendant 1 h sous atmosphère inerte. Le précipité jaune formé est ensuite isolé par filtration, lavé avec de l'hexane (3 × 5 mL) et séché afin de fournir le produit **4a** (215 mg, 79 %).

^1H NMR (δ , CDCl_3): 1,49 (vt, $^{\nu}J_{\text{HH}} = 6,86$ Hz, 36H, CH_3), 2,09 (m, $J_{\text{HH}} \approx 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,32 (br, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ NMR (δ , CDCl_3): 1,49 (s, 36H, CH_3); 2,09 (m, $J_{\text{HH}} \approx 7$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4,32 (t, $J_{\text{HH}} \approx 7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3): 29,52 (s, 12C, CH_3), 41,22 (vt, $^{\nu}J = 8,0$ Hz, 4C, $\text{PC}(\text{CH}_3)_3$), 67,75 (br, 2C, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (δ , CDCl_3): 142,85 (s). Analyse élémentaire calculée pour $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Cl}_2\text{Pd}$ (541,809): C, 42,12; H, 7,81. Obtenue: C, 42,16; H, 7,77 %.

Références

- ¹ Pandarus, V.; Zargarian, D. *Organometallics* **2007**, *26*, 4321.
 - ² Sjövall, S.; Andersson, C.; Wendt, O. F. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 182.
 - ³ Olsson, D.; Arunachalampillai, A.; Wendt, O. F. *Dalton Trans.*, **2007**, 5427
 - ⁴ Moulton, C. J.; Shaw, B. L. *Dalton Trans.* **1976**, 1020.
 - ⁵ Kennedy, A. R. ; Cross, R. J.; Muir, K. W. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 195.
 - ⁶ Rimml, H. ; Venanzi, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6.
 - ⁷ Gottker-Schnetmann, I.; White, P.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804.
 - ⁸ Castonguay, A. ; Sui-Seng, C.; Zargarian, D.; Beauchamp, A. L. *Organometallics* **2006**, *25*, 602.
 - ⁹ Sjövall, S.; Andersson, C.; Wendt, O. F. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 182.
 - ¹⁰ SMART, (1997), Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool, Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173.
 - ¹¹ SAINT, (1999), Release 6.06; Integration SoftWare for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc.: Madison, WI 53719-1173.
 - ¹² Sheldrick, G.M. (1997), SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.
 - ¹³ Sheldrick, G.M. (1997), SHELXS97, Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany.
-

Chapitre 6: Conclusions et perspectives

La chimie des complexes pinceurs diphosphinito (POCOP) des métaux de transition 4d et 5d du système périodique a connu un important développement depuis l'année 2000, tandis que celle des composés pinceurs diphosphinito des métaux de transitions 3d est peu explorée. Au cours de ce travail nous avons mis au point la synthèse des premières séries de composés pinceurs diphosphinito de nickel(II) à base des ligands aromatique $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP}$ et aliphatique $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$. De plus, nous avons développé une voie de synthèse très efficace pour la préparation d'une série des complexes pinceurs de nickel(III) à base de ligand aliphatique $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP}$, l'unique exemple de la série des complexes pinceurs de type PCP jusqu'au maintenant. Après la caractérisation de ces espèces nous avons exploré leurs réactivités et leurs propriétés catalytiques.

6.1. Synthèse et caractérisation des ligands et des complexes pinceurs de type diphosphinito (POCOP)

La préparation du ligand pinceur diphosphinito tridentate et monoanionique de type aromatique $1,3-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_4$ était déjà connue dans la littérature et elle assurait des rendements de 90-95%. Malgré cela, elle utilisait comme solvant d'extraction le toluène qui est difficile à évaporer, et l'éventuel excès de 4-diméthylaminopyridine utilisée comme base dans la synthèse était soluble dans toluène, fait qui rendait difficile l'extraction du produit final. Pour résoudre ces problèmes, la méthode a été révisée en utilisant l'hexane comme solvant d'extraction au lieu de toluène.

Pour mieux comprendre l'influence électronique de l'atome de carbone impliqué directement dans le processus de cycloméallation avec des précurseurs de nickel(II), nous avons préparé le $(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$, un nouveau ligand de type aliphatique, pour permettre l'évaluation des propriétés électroniques de ces composés par rapport aux composés à base

du ligand aromatique (C_{sp3} vs C_{sp2}).

La facilité de synthèse des ligands POCOP avec de très bons rendements et à partir de précurseurs peu coûteux confirme encore une fois l'efficacité des procédures synthétiques développées pour la synthèse de ces ligands par rapport aux procédures synthétiques développées pour la préparation des ligands pinceurs de type diphosphine (PCP). En suivant cet ordre d'idée, six ans plus tard, des résultats semblables ont été rapportés dans la préparation de leur homologue aromatique, le ligand PNCNP¹. Également synthétisés avec des rendements assez élevés et à partir des précurseurs peu coûteux, cette nouvelle classe de ligands pinceurs a montré une meilleure stabilité à l'air et à l'humidité par rapport aux ligands PCP et POCOP, autant en solution qu'en état solide, peu importe la phosphine ajoutée.¹

De plus, pour les deux classes de ligands, soit POCOP et PNCNP, les propriétés stériques, électronique et stéréochimiques peuvent être plus facilement modulées que celles du ligand PCP et cela permet un meilleur contrôle de la réactivité du centre métallique, de la stabilité et de la sélectivité réactionnelle. Cependant, par rapport au ligand POCOP, les procédures synthétiques développées pour la cycloméallation des ligands PNCNP utilisent des précurseurs métalliques qui nécessitent plusieurs heures de chauffage.

Une fois synthétisés, les ligands pinceurs de type diphosphinito ont été testés dans la réaction de cycloméallation avec différents précurseurs de nickel. Ainsi, les méthodes de synthèse développées au cours de ce projet ont permis l'obtention des nouveaux composés de type pinceur de nickel(II) et de nickel(III).

Il a été prouvé dans cette étude que les rendements des complexes pinceurs synthétisés dépendent des précurseurs de nickel utilisés, du type de ligand et des conditions des réactions. Ainsi, l'utilisation des précurseurs de nickel plus réactifs, $(THF)_{1,5}NiCl_2$, $(THF)_2NiBr_2$ ou $(CH_3CN)_nNiX_2$ ($X = Br, n = 2; I, n = 3$), a permis une bonne amélioration du rendement pour les deux types de ligands. Dans certaines réactions la présence de la diméthylaminopyridine (DMAP) comme base a permis des conversions pratiquement quantitatives, inhabituelles dans la synthèse des complexes de nickel de type pinceur PCP.

Les meilleurs résultats obtenus pour la cycloméallation du ligand aromatique sont probablement dus à la rigidité et à la planéité du squelette aromatique caractérisé par une disposition spatiale plus favorable de la liaison C-H par rapport à l'addition oxydante sur le métal. Dans le cas du ligand aliphatique, la tendance d'orientation en zig zag de la chaîne alkyle, caractéristique pour les atomes de carbone sp^3 , rend l'activation de la liaison C-H de l'atome centrale plus difficile, l'addition oxydante n'étant pas favorisée à température ambiante même en utilisant des précurseurs plus réactifs. De plus, ces résultats montrent clairement que par rapport à la liaison $C_{(sp^2)}-H$, l'activation de la liaison $C_{(sp^3)}-H$ avec un caractère p plus important est plus difficile à faire.

Un autre point soulevé par cette étude met en évidence le comportement différent du ligand aliphatique avec les précurseurs chlorés, présenté dans les chapitres 4 et 5. Ainsi, nous avons observé la formation, soit à température ambiante ou à des températures plus élevées, d'un complexe de Ni(II) bidentate plan carré à huit membres de type *cis*-1:1, une observation inattendue. La synthèse du complexe pinceur a été possible seulement après plusieurs heures de reflux et en faible rendement. Des résultats semblables ont été obtenus en présence des précurseurs de palladium tels que $PdCl_2$, $(PhCN)_2PdCl_2$ et $(COD)PdCl_2$ (COD= 1,5-cyclooctadiène). Soit à température ambiante, soit aux températures plus élevées, peu importe le précurseur de Pd utilisé, la cycloméallation n'a pas été possible et seulement le complexe bidentate de Pd(II), plan carré à huit membres, de type *cis*-1:1 a été synthétisé et isolé.

Pour mieux comprendre les facteurs qui peuvent influencer le processus de formation de complexes pinceurs, deux autres ligands aliphatiques analogues ont été synthétisés et investigués dans la réaction de cycloméallation avec des précurseurs de Ni et de Pd: le ligand $(t-Bu_2POCH_2)CH_2$ et le ligand 1,3-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-yl)propane. Les résultats ont été surprenants. Le ligand à base de *t*-Bu a formé, dans la réaction avec le précurseur de Pd(II), seulement un complexe chélate de type *trans*-2:2 bipalladium à 16 membres, *trans,trans*- $\{\mu, \kappa^P, \kappa^{P'} - \{t-Bu_2POCH_2\}_2CH_2\}_2Pd_2Cl_4$, tandis que dans la réaction avec le précurseur de Ni(II), ce ligand a formé un solide paramagnétique de couleur bleu.

Par contre, le ligand à base de pyrazole a également formé dans la réaction avec les précurseurs de Ni(II) un complexe non-cyclométallé de type *cis*-1:1, mais paramagnétique et de géométrie tétraédrique.

Ces résultats mettent en évidence les réactivités différentes qui peuvent être envisagées entre les ligands pinceurs et les précurseurs de Ni(II)/Pd(II). Il est difficile d'avancer des explications définitives pour ces observations, mais le fait que pour le ligand aliphatique à base de *i*-Pr la cyclométallation n'est pas favorisée pour les précurseurs chlorés et que la géométrie plane carrée est généralement favorisée pour les espèces à base de ligands de type diphosphinito et la géométrie tétraédrique pour l'espèce du ligand à base de pyrazole reflète clairement leurs propriétés différentes. De plus, les conditions spécifiques de réactions, la nature des précurseurs métalliques et les propriétés stériques des ligands peuvent avoir une influence déterminante sur l'issue de ces réactions.

6.2 Étude de la réactivité des complexes diphosphinito de type pinceur et leurs applications catalytiques

La facilité de synthétiser les deux nouvelles séries de complexes pinceurs halogénés de Ni(II) à base de ligands diphosphinito, soit les composés $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{2,6-(*i*-Pr₂PO)₂-C₆H₃}NiX et $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P$ -{(*i*-Pr₂POCH₂)₂CH}NiX (X= Cl, Br et I) caractérisés par une grande stabilité thermique, à l'air et à l'humidité, nous a permis d'explorer leur réactivité chimique. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont montré que les deux séries de complexes pinceurs halogénés de Ni(II) à base de ligands diphosphinito POCOP peuvent être oxydées et la synthèse des espèces Ni(III) et Ni(IV) pourrait être accessible. Cependant, les études expérimentales présentées dans les chapitres 2 et 3 ont montré que seule l'oxydation des composés pinceurs aliphatiques par des agents oxydants tels que CuX₂ (X= Cl et Br), CCl₄ et FeCl₃ a été possible jusqu'au maintenant. Ainsi, deux espèces paramagnétiques, stables à l'air et à l'humidité, ont été quantitativement isolées et identifiées comme étant des complexes pentacoordinés de Ni^{III} à 17 électrons:

$[\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Cl}_2]$ et $[\{(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2]$. Malheureusement, tous les efforts investis pour la préparation de l'espèce aromatique $\text{POC}_{\text{sp}^2}\text{OP-Ni}^{\text{III}}$ ou l'espèce aliphatique $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{IV}}$ n'ont pas apporté de fruit (Figure 6.1).

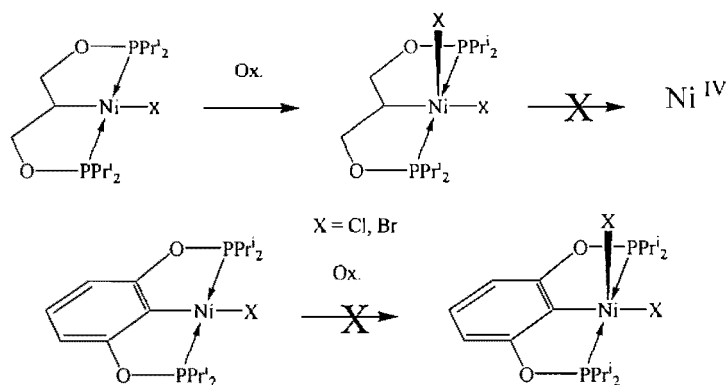


Figure 6.1

Comme son précédent, l'espèce $\text{NC}_{\text{sp}^2}\text{N-Ni}^{\text{III}}$ rapportée par le groupe de van Koten, le complexe $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{III}}$ synthétisé par l'oxydation du complexe pinceur précurseur $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ s'est aussi révélé actif dans la réaction de Kharasch. L'étude de cette réaction a mis en évidence l'importance des conditions de réaction. Premièrement, la réaction d'addition peut être initiée soit en utilisant directement l'espèce Ni^{III} préparée avant, soit en la générant *in situ* par la réaction entre $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ et le CCl_4 , la présence de l'oxygène étant absolument nécessaire pour l'oxydation du Ni(II) en Ni(III). Dans les deux situations, une fois l'espèce catalytique présente dans le milieu réactionnel, des conditions strictement anaérobiques sont nécessaires pour promouvoir la réaction d'addition. Des conditions anaérobiques sont également exigées par le système catalytique développé par le groupe de van Koten².

Deuxièmement, tous les essais effectués à température ambiante n'ont pas donné les résultats escomptés, probablement à cause de l'encombrement stérique des groupes *i*-Pr sur les atomes de phosphore. Ainsi, pour la réaction entre le CCl_4 et le MMA, le reflux dans CH_2Cl_2 a donné 90 TON après 8 h et 300 TON après 24 h, tandis que le reflux dans CH_3CN , plus efficace, a donné 300 TON après 8 h et presque 1000 TON après 24 h. Des

bons rendements ont aussi été obtenus lors de l'addition du CCl_4 au styrène et au 4-méthylstyrène, tandis que pour d'autres oléfines, méthylacrylate (MA), acrylonitrile et acroléine, les résultats ont été un peu plus faibles.

Les conditions développées dans le couplage de Kharasch ont soulevé des points d'interrogation sur le mécanisme de réaction. Est-ce qu'il s'agit d'un mécanisme radicalaire en chaîne mené par les espèces Ni^{II} et Ni^{III} , comme dans le cas du composé $\text{NCN-Ni}^{\text{III}}$ synthétisé par le groupe de van Koten, ou bien un nouveau mécanisme impliquant les espèces Ni^{III} et Ni^{IV} ? La première variante pourrait être acceptable si l'espèce $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{II}}$ est utilisée directement comme précurseur de départ. Ainsi, par son oxydation en présence de CCl_4 , les espèces Ni^{III} et CCl_3 , responsables de l'initiation du mécanisme radicalaire, devraient être générées dans le milieu réactionnel (Figure 6.2).

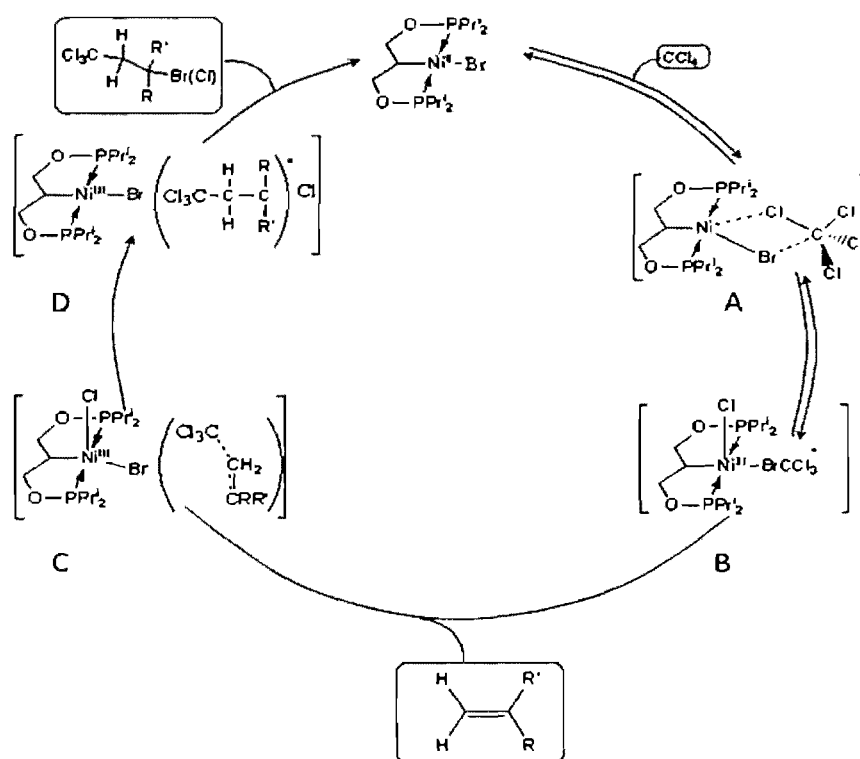


Figure 6.2

Cependant, quelques aspects n'ont pas été tout à fait élucidés pour accepter ce mécanisme. Premièrement, l'étape de l'initiation est possible seulement en présence de l'oxygène et la seule espèce isolée et analysée par diffraction des rayons X dans la réaction de $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ avec CCl_4 a été $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$ et non pas $\text{POC}_{\text{sp}^3}\text{OP-NiBrCl}$. Deuxièmement, l'étape de propagation dans le mécanisme radicalaire se base sur la réaction sous atmosphère inerte entre l'espèce radicalaire $\cdot\text{CCl}_3$ et l'oléfine ajoutée. Toutefois, nous n'avons trouvé aucune évidence pour prouver la présence de l'espèce radicalaire $\cdot\text{CCl}_3$ pendant l'étape d'oxydation à l'air du Ni^{II} et nous n'avons aucune explication pour la nécessité des conditions anhydres concernant la viabilité de la catalyse.

Le fait que le couplage C-C soit possible en utilisant directement l'espèce Ni^{III} dans le milieu réactionnel nous indique que la formation sur place de cette espèce ainsi que la formation simultanée de l'espèce $\cdot\text{CCl}_3$, ne font pas partie de la réaction. Ce qui soulève la question: comment forme-t-il alors l'espèce radicalaire $\cdot\text{CCl}_3$ dans notre système? Nous envisageons la possibilité d'un nouveau mécanisme impliquant l'espèce Ni^{III} et une nouvelle espèce, Ni^{IV} , probablement sensible à l'air, ce qui pourrait expliquer la nécessité des conditions anhydres (Figure 6.3). Le catalyseur ne joue pas seulement le rôle d'initiateur et d'agent de transfert d'halogène dans l'étape de propagation; au contraire, il s'implique directement dans le processus de catalyse. Est-ce que la réaction stœchiométrique entre l'espèce Ni^{III} et l'oléfine, à reflux dans l'acétonitrile, pourrait nous fournir des réponses concernant ce mécanisme?

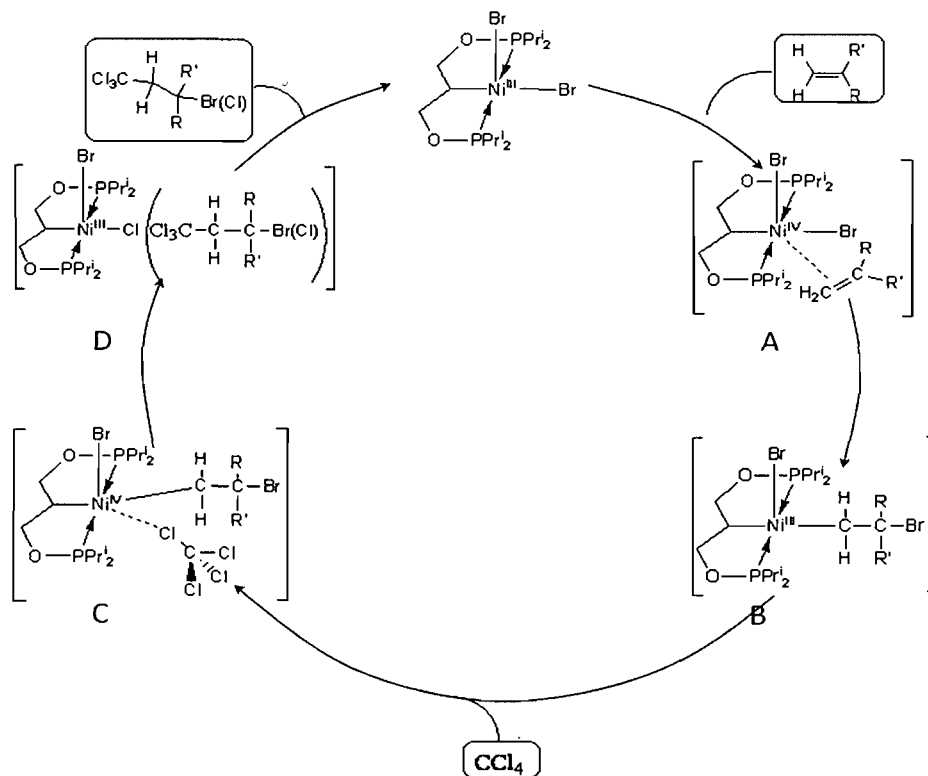


Figure 6.3

Il serait ainsi intéressant de continuer ces études mécanistiques et de tester l'activité catalytique de ce système pour des réactions de couplage incluant d'autres substrats organiques, par exemple en utilisant les aldéhydes qui ont montré un caractère oxydant assez important, et de trouver d'autres applications catalytiques. Des travaux complémentaires devront également être menés concernant l'optimisation de l'architecture du ligand diphosphinito en remplaçant les groupes *i*-Pr sur les atomes de phosphore avec des groupes méthyles, moins encombrants, dans le but de le rendre actif à température ambiante, et d'ajouter un groupe chiral sur la chaîne alkyle en position 1 ou 3, dans le but de le rendre énantiosélectif.

La synthèse des complexes pinceurs aromatiques POC_{sp2}OP de Ni(III) et de complexes pinceurs aliphatiques POC_{sp3}OP de Ni(IV) constitue également un défi intéressant à relever qui n'a pas pu être atteint au cours de ce projet. Il serait donc

intéressant de prouver si la synthèse de ces espèces est possible dans des conditions aussi douces. Si oui, leur préparation permettrait d'étudier l'influence du degré d'oxydation du centre métallique sur la réactivité et la structure des complexes pinceurs impliquant des réactions d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices en conditions plus douces.

Notre attention s'est dirigée aussi vers la synthèse de complexes neutres à base de ligand triflate et d'espèces cationiques à base de ligands neutres comme l'acétonitrile ou l'acrylonitrile, les complexes pinceurs ainsi substitués présentant un plus grand intérêt catalytique dans les réactions de condensation aldolique, d'hydroamination, de couplage de Heck, de couplage de Suzuki, etc.

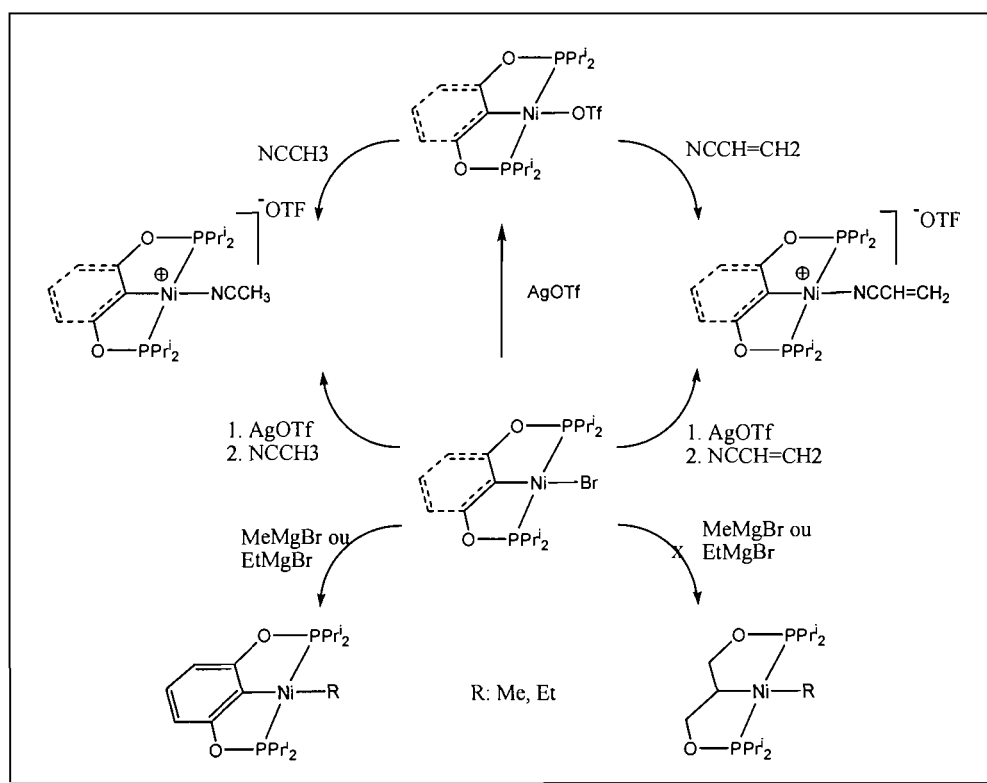


Figure 6.4

Ainsi, la facilité d'accéder aux espèces cationiques $[\text{POCOP-NiL}]^+$ a permis d'explorer leur activité catalytique envers l'addition des amines à des oléfines activées

(Figure 6.4). Cette étude a montré clairement que l'efficacité catalytique de l'espèce cationique aromatique $[\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)][\text{OTf}]$ dans l'addition des amines aliphatiques aux différents oléfines (l'addition de Michael) est nettement supérieure à celle du complexe dicationique Ni-tris(phosphine) développé par Togni *et al.* ou des complexes pinceurs de Ru, Rh, Ir et Pd développés par Hartwig *et al.* Ainsi, des TON de l'ordre de 10^3 ont été obtenus après 5 minutes de réaction à température ambiante, pour l'addition de la morpholine à l'acrylonitrile, au crotonitrile et au méthacrylonitrile. En contrepartie, les tests préliminaires de la réactivité de l'espèce cationique aliphatique, $[\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}(\text{NCCH}=\text{CH}_2)][\text{OTf}]$, plus riche en électrons, ont montré qu'elle possède de l'activité, mais bien plus modeste. Il serait ainsi intéressant de comparer l'activité catalytique de l'espèce cationique aromatique à base de triflate avec celle de l'espèce cationique aromatique à base de tétraphénylborate, $[\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}(\text{NCR})][\text{BPh}_4]$, synthétisée et caractérisée aussi dans notre groupe. Cette étude pourra apporter des informations concernant l'influence du contre-ion sur l'activité catalytique de l'espèce cationique. Une extension de ce travail consisterait aussi à entreprendre des études mécanistiques pour prouver si l'espèce cationique participe directement au processus catalytique ou si elle joue le rôle d'activer la double liaison de l'oléfine, comme ferait n'importe quel acide de Lewis.

Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés à la synthèse des complexes alkyles par la substitution des atomes d'halogènes, car les complexes pinceurs ainsi substitués représentent des précurseurs importants dans le couplage C-C. Ainsi, les complexes alkyles aromatique $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{NiMe}$ et $\kappa^P, \kappa^C, \kappa^P - \{2,6-(i\text{-Pr}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{NiEt}$ ont été bien isolés et caractérisés, tandis que la synthèse des complexes alkyles aliphatiques n'a pas été possible (Figure 6.4). Les dérivés alkyles synthétisés ont montré en solution une bonne stabilité à température ambiante pendant plusieurs jours, mais leur décomposition a été observée à des températures plus élevées. De plus, l'espèce Ni-éthyle s'est avérée stable en état solide par rapport à l'élimination $\beta\text{-H}$, ce qui a permis son étude par diffraction des rayons X. Une extension immédiate de ce travail consiste à

tester la réactivité de ces complexes. Des études préliminaires ont montré qu'ils peuvent initier des réactions de polymérisations des oléfines tels que le styrène et l'acrylate de méthyle, mais des travaux complémentaires devront être menés pour trouver et définir les conditions expérimentales les plus adaptées à chaque type de catalyse envisagée.

Les excellents résultats catalytiques obtenus démontrent bien que les efforts futurs devront porter sur l'optimisation des architectures des ligands pinceurs de type diphosphinito en vue d'applications industrielles. L'étude structurale aura pour but de moduler les effets électroniques et stériques autour du phosphore. Par ailleurs, il pourrait être intéressant de remplacer les atomes de phosphore par d'autres atomes tels que l'azote de façon à changer la force de coordination avec le centre métallique.

Références

¹ Benito-Garagorri, D.; Bocokić, V.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3817.

² van de Kuil, L. A. ; Grove, D. M. ; Gossage, R. A. ; Zwikker, J. W.; Jenneskens, L.W. Drenth, W.; van Koten, G. *Organometallics* **1997**, *16*, 4985.

ANNEXES

Annexe 1 : Informations supplémentaires des chapitres II, III, IV et V

Les rapports cristallographiques et les fichiers cif des structures des composés parus dans les chapitres II, III et IV ont été déposés au *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) et sont également téléchargeables via le site internet de CCDC : www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, ou en envoyant un message électronique à data_request@ccdc.cam.ac.uk, ou par courrier, en contactant the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK; fax : +44-1223-336-033.

	No.	Composé		N° CCDC	
Chapitre 2	1.	$\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$	(1)	620341	
	2.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$	(2)	620342	
	3.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$	(3)	620343	
Chapitre 3	4.	$\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}$	(1a)	640874	
	5.	$\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}$	(1c)	640878	
	6.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}$	(2a)	640876	
	7.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}$	(2c)	640875	
	8.	$[\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{NCCH}_3]\text{OTf}$	(1e)	640877	
	9.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{OTf}$	(2d)	640880	
	10.	$[\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Me}]$	(1g)	640881	
	11.	$[\{2,6-(\text{OPPr}^i)_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Et}]$	(1h)	640882	
	12.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Cl}_2$	(2i)	640879	
	Chapitre 4	13.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	(2b)	660025
		14.	$\{\kappa^P, \kappa^{P'}\text{-(pz}^*\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{NiBr}_2$	(3a)	660027
	Chapitre 5	15.	$\{(\text{Pr}^i)_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}_2\}\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2$	(2d)	660026

Annexe 2: Informations supplémentaires du chapitre 2

1. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$, (1b)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C18 H31 Br Ni O2 P2.

Identification code	valer7	
Empirical formula	C18 H31 Br Ni O2 P2	
Formula weight	479.99	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.9840(3) Å	$\alpha = 78.494(2)^\circ$
	b = 13.0363(3) Å	$\beta = 77.305(1)^\circ$
	c = 13.4366(3) Å	$\gamma = 88.467(2)^\circ$
Volume	2173.79(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.467 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.889 mm ⁻¹	
F(000)	992	
Crystal size	0.19 x 0.19 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	3.44 to 72.99°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	26424	
Independent reflections	8305 [R _{int} = 0.034]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8700 and 0.5900	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8305 / 0 / 449	
Goodness-of-fit on F ²	0.976	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0840	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0482, wR ₂ = 0.0875	
Largest diff. peak and hole	0.703 and -0.491 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 Br Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Br(11)	2250 (1)	2527 (1)	2291 (1)	24 (1)
Br(21)	2767 (1)	7879 (1)	2374 (1)	27 (1)
Ni(11)	536 (1)	2606 (1)	2034 (1)	15 (1)
Ni(21)	4391 (1)	7711 (1)	2844 (1)	16 (1)
P(11)	519 (1)	1206 (1)	1415 (1)	15 (1)
P(12)	123 (1)	4001 (1)	2634 (1)	16 (1)
P(21)	4736 (1)	6158 (1)	2545 (1)	16 (1)
P(22)	4406 (1)	9182 (1)	3347 (1)	17 (1)
O(11)	-668 (2)	1143 (2)	1152 (2)	20 (1)
O(12)	-1084 (2)	4296 (2)	2475 (2)	21 (1)
O(21)	5915 (2)	5880 (2)	2799 (2)	22 (1)
O(22)	5585 (2)	9289 (2)	3605 (2)	23 (1)
C(11)	-852 (2)	2719 (2)	1816 (2)	16 (1)
C(12)	-1288 (2)	1978 (2)	1406 (2)	17 (1)
C(13)	-2301 (2)	2050 (2)	1221 (2)	23 (1)
C(14)	-2913 (2)	2889 (2)	1488 (2)	25 (1)
C(15)	-2522 (2)	3651 (2)	1908 (2)	23 (1)
C(16)	-1505 (2)	3547 (2)	2065 (2)	18 (1)
C(17)	597 (2)	-34 (2)	2299 (2)	18 (1)
C(18)	1371 (2)	1114 (2)	161 (2)	21 (1)
C(19)	-47 (2)	3931 (2)	4034 (2)	23 (1)
C(110)	886 (2)	5189 (2)	1976 (2)	17 (1)
C(111)	275 (2)	-967 (2)	1903 (2)	24 (1)
C(112)	-83 (2)	15 (2)	3376 (2)	27 (1)
C(113)	2495 (2)	793 (3)	251 (2)	29 (1)
C(114)	1364 (3)	2174 (2)	-579 (2)	31 (1)
C(115)	991 (3)	4031 (3)	4353 (2)	31 (1)
C(116)	-658 (3)	2920 (3)	4624 (3)	38 (1)
C(117)	1004 (3)	5318 (2)	801 (2)	28 (1)
C(118)	429 (2)	6173 (2)	2348 (2)	25 (1)
C(21)	5733 (2)	7595 (2)	3174 (2)	16 (1)
C(22)	6349 (2)	6712 (2)	3085 (2)	18 (1)
C(23)	7365 (2)	6630 (2)	3256 (2)	20 (1)
C(24)	7775 (2)	7466 (2)	3552 (2)	22 (1)
C(25)	7192 (2)	8359 (2)	3681 (2)	22 (1)
C(26)	6184 (2)	8407 (2)	3483 (2)	19 (1)
C(27)	4944 (2)	5871 (2)	1237 (2)	22 (1)
C(28)	3876 (2)	5113 (2)	3417 (2)	22 (1)
C(29)	4339 (2)	10392 (2)	2411 (2)	20 (1)
C(210)	3531 (2)	9332 (2)	4573 (2)	24 (1)
C(211)	5624 (3)	6756 (3)	473 (3)	41 (1)

C(212)	3918 (2)	5702 (3)	921 (2)	33 (1)
C(213)	4338 (3)	4022 (2)	3433 (3)	34 (1)
C(214)	3568 (3)	5377 (2)	4505 (2)	31 (1)
C(215)	5054 (3)	10304 (2)	1359 (2)	30 (1)
C(216)	4623 (2)	11362 (2)	2778 (2)	27 (1)
C(217)	3546 (3)	8329 (3)	5396 (2)	35 (1)
C(218)	2415 (2)	9605 (3)	4434 (2)	29 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 Br Ni O2 P2.

	x	y	z	U _{eq}
H(13)	-2569	1542	922	27
H(14)	-3613	2942	1380	30
H(15)	-2942	4224	2082	27
H(17)	1347	-128	2368	22
H(18)	1062	573	-126	25
H(19)	-493	4533	4216	27
H(110)	1608	5097	2124	20
H(11A)	372	-1616	2383	36
H(11B)	714	-976	1211	36
H(11C)	-469	-908	1860	36
H(11D)	-817	147	3321	41
H(11E)	180	581	3641	41
H(11F)	-48	-653	3854	41
H(11G)	2945	847	-447	44
H(11H)	2484	69	635	44
H(11I)	2775	1257	623	44
H(11J)	1655	2718	-305	46
H(11K)	637	2346	-637	46
H(11L)	1795	2136	-1267	46
H(11M)	862	3948	5112	46
H(11N)	1311	4722	4025	46
H(11O)	1470	3486	4130	46
H(11P)	-215	2315	4513	57
H(11Q)	-1301	2869	4366	57
H(11R)	-849	2930	5369	57
H(11S)	307	5411	631	42
H(11T)	1329	4692	574	42
H(11U)	1453	5933	445	42
H(11V)	859	6784	1943	37
H(11W)	433	6106	3086	37
H(11\$)	-297	6260	2253	37
H(23)	7768	6021	3174	24
H(24)	8472	7427	3669	26
H(25)	7476	8920	3897	27
H(27)	5353	5210	1233	27
H(28)	3213	5116	3153	26
H(29)	3596	10464	2316	24
H(210)	3814	9921	4815	29
H(21A)	5818	6575	-217	62
H(21B)	6265	6855	718	62
H(21C)	5224	7406	430	62
H(21D)	3469	6312	989	49
H(21E)	3552	5075	1374	49
H(21F)	4071	5612	197	49
H(21G)	5004	3994	3667	51
H(21H)	4469	3869	2731	51

H(21I)	3838	3502	3911	51
H(21J)	3094	4827	4972	47
H(21K)	3208	6049	4464	47
H(21L)	4204	5422	4775	47
H(21M)	5004	10943	845	46
H(21N)	4828	9699	1124	46
H(21O)	5786	10215	1435	46
H(21P)	5355	11317	2862	40
H(21Q)	4150	11402	3446	40
H(21R)	4547	11989	2261	40
H(21S)	3103	8420	6064	52
H(21T)	4272	8190	5476	52
H(21U)	3272	7738	5175	52
H(21V)	2151	9078	4120	44
H(21W)	2424	10295	3980	44
H(21\$)	1952	9617	5114	44

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 Br Ni O2 P2.
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(11)	16(1)	26(1)	35(1)	-15(1)	-10(1)	5(1)
Br(21)	20(1)	27(1)	43(1)	-18(1)	-17(1)	7(1)
Ni(11)	13(1)	12(1)	20(1)	-7(1)	-5(1)	1(1)
Ni(21)	14(1)	15(1)	20(1)	-7(1)	-6(1)	1(1)
P(11)	16(1)	13(1)	19(1)	-6(1)	-5(1)	0(1)
P(12)	15(1)	12(1)	21(1)	-6(1)	-4(1)	1(1)
P(21)	16(1)	13(1)	20(1)	-5(1)	-4(1)	0(1)
P(22)	15(1)	17(1)	22(1)	-10(1)	-6(1)	1(1)
O(11)	20(1)	16(1)	29(1)	-9(1)	-10(1)	2(1)
O(12)	16(1)	15(1)	34(1)	-8(1)	-5(1)	3(1)
O(21)	19(1)	14(1)	34(1)	-6(1)	-8(1)	3(1)
O(22)	18(1)	21(1)	37(1)	-15(1)	-12(1)	3(1)
C(11)	14(1)	13(1)	19(2)	-2(1)	-2(1)	1(1)
C(12)	16(1)	14(1)	22(2)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C(13)	21(2)	20(2)	30(2)	-3(1)	-10(1)	-5(1)
C(14)	15(1)	25(2)	34(2)	2(1)	-9(1)	-3(1)
C(15)	15(1)	19(2)	32(2)	-1(1)	-3(1)	1(1)
C(16)	15(1)	14(1)	22(2)	-1(1)	-2(1)	-2(1)
C(17)	17(1)	15(1)	23(2)	-4(1)	-5(1)	2(1)
C(18)	23(2)	22(2)	17(2)	-8(1)	1(1)	-3(1)
C(19)	29(2)	18(2)	21(2)	-9(1)	0(1)	0(1)
C(110)	15(1)	14(1)	23(2)	-5(1)	-5(1)	-1(1)
C(111)	28(2)	14(1)	30(2)	-6(1)	-5(1)	1(1)
C(112)	31(2)	24(2)	23(2)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(113)	24(2)	33(2)	28(2)	-14(1)	6(1)	0(1)
C(114)	42(2)	30(2)	20(2)	-1(1)	-6(1)	-11(2)
C(115)	39(2)	35(2)	23(2)	-13(1)	-10(2)	8(2)
C(116)	55(2)	29(2)	25(2)	-5(1)	4(2)	-13(2)
C(117)	37(2)	22(2)	23(2)	0(1)	-3(1)	-4(1)
C(118)	27(2)	16(2)	31(2)	-7(1)	-7(1)	0(1)
C(21)	15(1)	19(1)	16(1)	-3(1)	-3(1)	-1(1)
C(22)	18(1)	16(1)	17(1)	0(1)	-3(1)	-1(1)
C(23)	17(1)	18(1)	23(2)	3(1)	-4(1)	2(1)
C(24)	14(1)	28(2)	22(2)	1(1)	-6(1)	-2(1)
C(25)	20(2)	23(2)	27(2)	-6(1)	-9(1)	-3(1)
C(26)	17(1)	19(1)	21(2)	-5(1)	-4(1)	2(1)
C(27)	28(2)	20(2)	19(2)	-9(1)	-2(1)	0(1)
C(28)	19(2)	19(2)	27(2)	-1(1)	-6(1)	-4(1)
C(29)	15(1)	19(2)	28(2)	-7(1)	-6(1)	2(1)
C(210)	24(2)	30(2)	24(2)	-15(1)	-4(1)	-2(1)
C(211)	52(2)	40(2)	25(2)	-8(2)	7(2)	-8(2)
C(212)	36(2)	40(2)	30(2)	-20(2)	-14(2)	10(2)
C(213)	41(2)	14(2)	43(2)	-2(1)	-5(2)	-5(2)
C(214)	37(2)	29(2)	24(2)	3(1)	-4(1)	-5(2)

C(215)	35 (2)	25 (2)	28 (2)	-4 (1)	-1 (2)	3 (2)
C(216)	22 (2)	19 (2)	40 (2)	-10 (1)	-7 (1)	1 (1)
C(217)	39 (2)	44 (2)	21 (2)	-7 (2)	-4 (2)	-4 (2)
C(218)	20 (2)	39 (2)	31 (2)	-18 (2)	0 (1)	2 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H31 Br Ni O2 P2

Br (11) -Ni (11)	2.3231 (5)	C (11) -Ni11 -P (12)	82.32 (9)
Br (21) -Ni (21)	2.3247 (5)	C (11) -Ni11 -P (11)	82.71 (9)
Ni (11) -C (11)	1.885 (3)	P (12) -Ni11 -P (11)	164.92 (4)
Ni (11) -P (12)	2.1422 (8)	C (11) -Ni11 -Br11	178.10 (8)
Ni (11) -P (11)	2.1534 (8)	P (12) -Ni11 -Br11	96.11 (3)
Ni (21) -C (21)	1.884 (3)	P (11) -Ni11 -Br11	98.88 (3)
Ni (21) -P (21)	2.1570 (8)	C (21) -Ni21 -P (21)	82.48 (9)
Ni (21) -P (22)	2.1591 (8)	C (21) -Ni21 -P (22)	82.36 (9)
P (11) -O (11)	1.6631 (19)	P (21) -Ni21 -P (22)	164.38 (4)
P (11) -C (17)	1.820 (3)	C (21) -Ni21 -Br21	177.88 (8)
P (11) -C (18)	1.825 (3)	P (21) -Ni21 -Br21	97.49 (3)
P (12) -O (12)	1.653 (2)	P (22) -Ni21 -Br21	97.80 (3)
P (12) -C (110)	1.819 (3)	O (11) -P (11) -C (17)	103.19 (11)
P (12) -C (19)	1.830 (3)	O (11) -P (11) -C (18)	100.96 (12)
P (21) -O (21)	1.656 (2)	C (17) -P (11) -C (18)	107.12 (13)
P (21) -C (28)	1.829 (3)	O (11) -P (11) -Ni11	105.87 (7)
P (21) -C (27)	1.831 (3)	C (17) -P (11) -Ni11	116.81 (9)
P (22) -O (22)	1.6579 (19)	C (18) -P (11) -Ni11	120.27 (10)
P (22) -C (29)	1.823 (3)	O (12) -P (12) -C (110)	103.48 (11)
P (22) -C (210)	1.826 (3)	O (12) -P (12) -C (19)	101.01 (12)
O (11) -C (12)	1.390 (3)	C (110) -P (12) -C (19)	107.21 (13)
O (12) -C (16)	1.389 (3)	O (12) -P (12) -Ni11	106.69 (8)
O (21) -C (22)	1.393 (3)	C (110) -P (12) -Ni11	117.63 (9)
O (22) -C (26)	1.387 (3)	C (19) -P (12) -Ni11	118.43 (10)
C (11) -C (12)	1.390 (4)	O (21) -P (21) -C (28)	103.86 (12)
C (11) -C (16)	1.403 (4)	O (21) -P (21) -C (27)	100.19 (12)
C (12) -C (13)	1.389 (4)	C (28) -P (21) -C (27)	106.63 (13)
C (13) -C (14)	1.392 (4)	O (21) -P (21) -Ni21	105.99 (7)
C (14) -C (15)	1.393 (4)	C (28) -P (21) -Ni21	115.23 (10)
C (15) -C (16)	1.382 (4)	C (27) -P (21) -Ni21	122.31 (10)
C (17) -C (111)	1.523 (4)	O (22) -P (22) -C (29)	102.28 (12)
C (17) -C (112)	1.533 (4)	O (22) -P (22) -C (210)	101.62 (12)
C (18) -C (113)	1.531 (4)	C (29) -P (22) -C (210)	106.78 (14)
C (18) -C (114)	1.534 (4)	O (22) -P (22) -Ni21	106.02 (7)
C (19) -C (115)	1.517 (4)	C (29) -P (22) -Ni21	118.6 (1)
C (19) -C (116)	1.536 (4)	C (210) -P (22) -Ni21	118.82 (10)
C (110) -C (118)	1.527 (4)	C (12) -O (11) -P (11)	111.60 (17)
C (110) -C (117)	1.527 (4)	C (16) -O (12) -P (12)	111.68 (17)
C (21) -C (22)	1.394 (4)	C (22) -O (21) -P (21)	111.85 (17)
C (21) -C (26)	1.397 (4)	C (26) -O (22) -P (22)	111.71 (17)
C (22) -C (23)	1.386 (4)	C (12) -C (11) -C (16)	116.3 (2)
C (23) -C (24)	1.388 (4)	C (12) -C (11) -Ni11	121.7 (2)
C (24) -C (25)	1.390 (4)	C (16) -C (11) -Ni11	122.0 (2)
C (25) -C (26)	1.389 (4)	C (13) -C (12) -O (11)	118.9 (3)
C (27) -C (212)	1.518 (4)	C (13) -C (12) -C (11)	123.0 (3)
C (27) -C (211)	1.533 (4)	O (11) -C (12) -C (11)	118.1 (2)
C (28) -C (213)	1.527 (4)	C (12) -C (13) -C (14)	118.1 (3)
C (28) -C (214)	1.534 (4)	C (13) -C (14) -C (15)	121.6 (3)
C (29) -C (216)	1.527 (4)	C (16) -C (15) -C (14)	117.9 (3)
C (29) -C (215)	1.535 (4)	C (15) -C (16) -O (12)	119.6 (2)
C (210) -C (218)	1.525 (4)	C (15) -C (16) -C (11)	123.2 (3)
C (210) -C (217)	1.538 (4)	O (12) -C (16) -C (11)	117.2 (2)

C(111)-C(17)-C(112)	111.0(2)	C(22)-C(23)-C(24)	117.8(3)
C(111)-C(17)-P(11)	112.7(2)	C(23)-C(24)-C(25)	121.7(3)
C(112)-C(17)-P(11)	109.14(19)	C(26)-C(25)-C(24)	118.1(3)
C(113)-C(18)-C(114)	111.5(2)	O(22)-C(26)-C(25)	119.4(3)
C(113)-C(18)-P(11)	112.5(2)	O(22)-C(26)-C(21)	117.8(2)
C(114)-C(18)-P(11)	107.9(2)	C(25)-C(26)-C(21)	122.8(3)
C(115)-C(19)-C(116)	112.3(3)	C(212)-C(27)-C(211)	112.1(3)
C(115)-C(19)-P(12)	112.7(2)	C(212)-C(27)-P(21)	112.8(2)
C(116)-C(19)-P(12)	109.1(2)	C(211)-C(27)-P(21)	108.3(2)
C(118)-C(110)-C(117)	110.7(2)	C(213)-C(28)-C(214)	112.6(3)
C(118)-C(110)-P(12)	113.74(19)	C(213)-C(28)-P(21)	113.8(2)
C(117)-C(110)-P(12)	109.50(19)	C(214)-C(28)-P(21)	109.1(2)
C(22)-C(21)-C(26)	116.1(3)	C(216)-C(29)-C(215)	111.2(2)
C(22)-C(21)-NI21	122.0(2)	C(216)-C(29)-P(22)	112.9(2)
C(26)-C(21)-NI21	121.9(2)	C(215)-C(29)-P(22)	109.0(2)
C(23)-C(22)-O(21)	119.0(2)	C(218)-C(210)-C(217)	111.9(3)
C(23)-C(22)-C(21)	123.5(3)	C(218)-C(210)-P(22)	111.5(2)
O(21)-C(22)-C(21)	117.5(2)	C(217)-C(210)-P(22)	109.4(2)

Table 6. Torsion angles [°] for C18 H31 Br Ni O2 P2.

C(11)-NI11-P(11)-O(11)	0.20(11)	P(21)-NI21-P(22)-O(22)	17.87(17)
P(12)-NI11-P(11)-O(11)	7.22(17)	BR21-NI21-P(22)-O(22)	-173.95(8)
BR11-NI11-P(11)-O(11)	-178.76(8)	C(21)-NI21-P(22)-C(29)	118.03(13)
C(11)-NI11-P(11)-C(17)	-113.96(13)	P(21)-NI21-P(22)-C(29)	131.99(16)
P(12)-NI11-P(11)-C(17)	-106.94(17)	BR21-NI21-P(22)-C(29)	-59.83(11)
BR11-NI11-P(11)-C(17)	67.08(11)	C(21)-NI21-P(22)-C(210)	-109.50(14)
C(11)-NI11-P(11)-C(18)	113.45(14)	P(21)-NI21-P(22)-C(210)	-95.54(17)
P(12)-NI11-P(11)-C(18)	120.46(17)	BR21-NI21-P(22)-C(210)	72.64(12)
BR11-NI11-P(11)-C(18)	-65.51(12)	C(17)-P(11)-O(11)-C(12)	122.85(19)
C(11)-NI11-P(12)-O(1)	-2.37(11)	C(18)-P(11)-O(11)-C(12)	-126.46(19)
P(11)-NI11-P(12)-O(12)	-9.40(17)	NI11-P(11)-O(11)-C(12)	-0.39(19)
BR11-NI11-P(12)-O(12)	176.54(8)	C(110)-P(12)-O(12)-C(16)	128.08(19)
C(11)-NI11-P(12)-C(110)	-117.94(13)	C(19)-P(12)-O(12)-C(16)	-121.03(19)
P(11)-NI11-P(12)-C(110)	-124.96(16)	NI11-P(12)-O(12)-C(16)	3.35(19)
BR11-NI11-P(12)-C(110)	60.97(11)	C(28)-P(21)-O(21)-C(22)	-124.01(19)
C(11)-NI11-P(12)-C(19)	110.52(14)	C(27)-P(21)-O(21)-C(22)	125.88(19)
P(11)-NI11-P(12)-C(19)	103.50(17)	NI21-P(21)-O(21)-C(22)	-2.18(19)
BR11-NI11-P(12)-C(19)	-70.57(12)	C(29)-P(22)-O(22)-C(26)	-128.03(19)
C(21)-NI21-P(21)-O(21)	0.34(11)	C(210)-P(22)-O(22)-C(26)	121.7(2)
P(22)-NI21-P(21)-O(21)	-13.61(17)	NI21-P(22)-O(22)-C(26)	-3.1(2)
BR21-NI21-P(21)-O(21)	178.20(8)	P(12)-NI11-C(11)-C(12)	-178.2(2)
C(21)-NI21-P(21)-C(28)	114.58(14)	P(11)-NI11-C(11)-C(12)	0.0(2)
P(22)-NI21-P(21)-C(28)	100.62(17)	BR11-NI11-C(11)-C(12)	147(2)
BR21-NI21-P(21)-C(28)	-67.57(11)	P(12)-NI11-C(11)-C(16)	1.2(2)
C(21)-NI21-P(21)-C(27)	-113.17(14)	P(11)-NI11-C(11)-C(16)	179.4(2)
P(22)-NI21-P(21)-C(27)	-127.13(17)	BR11-NI11-C(11)-C(16)	-33(3)
BR(21)-NI21-P(21)-C(27)	64.69(12)	P(11)-O(11)-C(12)-C(13)	179.2(2)
C(21)-NI21-P(22)-O(22)	3.91(11)	P(11)-O(11)-C(12)-C(11)	0.4(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.6(4)	NI11-P(11)-C(18)-C(113)	83.1(2)
NI11-C(11)-C(12)-C(13)	-179.0(2)	O(11)-P(11)-C(18)-C(114)	75.4(2)
C(16)-C(11)-C(12)-O(11)	-179.7(2)	C(17)-P(11)-C(18)-C(114)	-176.97(19)
I11-C(11)-C(12)-O(11)	-0.3(4)	NI11-P(11)-C(18)-C(114)	-40.4(2)
O(11)-C(12)-C(13)-C(14)	179.5(3)	O(12)-P(12)-C(19)-C(115)	-160.8(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.8(4)	C(110)-P(12)-C(19)-C(115)	-52.8(2)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.3(4)	NI11-P(12)-C(19)-C(115)	83.3(2)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.6(4)	O(12)-P(12)-C(19)-C(116)	73.8(2)
C(14)-C(15)-C(16)-O(12)	179.5(2)	C(110)-P(12)-C(19)-C(116)	-178.2(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	0.5(4)	NI11-P(12)-C(19)-C(116)	-42.2(3)
P(12)-O(12)-C(16)-C(15)	178.2(2)	O(12)-P(12)-C(110)-C(118)	53.6(2)
P(12)-O(12)-C(16)-C(11)	-2.7(3)	C(19)-P(12)-C(110)-C(118)	-52.6(2)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0.9(4)	NI11-P(12)-C(110)-C(118)	170.95(17)
NI11-C(11)-C(16)-C(15)	179.7(2)	O(12)-P(12)-C(110)-C(117)	-70.8(2)
C(12)-C(11)-C(16)-O(12)	-179.9(2)	C(19)-P(12)-C(110)-C(117)	-177.1(2)
NI11-C(11)-C(16)-O(12)	0.6(4)	NI11-P(12)-C(110)-C(117)	46.5(2)
O(11)-P(11)-C(17)-C(111)	48.3(2)	P(21)-NI21-C(21)-C(22)	1.7(2)
C(18)-P(11)-C(17)-C(111)	-57.8(2)	P(22)-NI21-C(21)-C(22)	177.9(2)
NI11-P(11)-C(17)-C(111)	163.91(17)	BR21-NI21-C(21)-C(22)	-88(2)
O(11)-P(11)-C(17)-C(112)	-75.5(2)	P(21)-NI21-C(21)-C(26)	179.1(2)
C(18)-P(11)-C(17)-C(112)	178.4(2)	P(22)-NI21-C(21)-C(26)	-4.7(2)
NI11-P(11)-C(17)-C(112)	40.1(2)	BR21-NI21-C(21)-C(26)	90(2)
O(11)-P(11)-C(18)-C(113)	-161.1(2)	P(21)-O(21)-C(22)-C(23)	-175.7(2)
C(17)-P(11)-C(18)-C(113)	-53.5(2)	P(21)-O(21)-C(22)-C(21)	3.6(3)

C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	-1.9(4)	C(28)-P(21)-C(27)-C(211)	177.6(2)
NI21-C(21)-C(22)-C(23)	175.7(2)	NI21-P(21)-C(27)-C(211)	42.0(3)
C(26)-C(21)-C(22)-O(21)	178.8(2)	O(21)-P(21)-C(28)-C(213)	-45.4(2)
NI21-C(21)-C(22)-O(21)	-3.7(4)	C(27)-P(21)-C(28)-C(213)	59.9(3)
O(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-179.3(2)	NI21-P(21)-C(28)-C(213)	-160.9(2)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.4(4)	O(21)-P(21)-C(28)-C(214)	81.2(2)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	0.3(4)	C(27)-P(21)-C(28)-C(214)	-173.5(2)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-1.3(4)	NI21-P(21)-C(28)-C(214)	-34.3(2)
P(22)-O(22)-C(26)-C(25)	-179.3(2)	O(22)-P(22)-C(29)-C(216)	-49.9(2)
P(22)-O(22)-C(26)-C(21)	0.0(3)	C(210)-P(22)-C(29)-C(216)	56.5(2)
C(24)-C(25)-C(26)-O(22)	180.0(3)	NI21-P(22)-C(29)-C(216)	-166.00(17)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	0.7(4)	O(22)-P(22)-C(29)-C(215)	74.3(2)
C(22)-C(21)-C(26)-O(22)	-178.5(2)	C(210)-P(22)-C(29)-C(215)	-179.4(2)
NI21-C(21)-C(26)-O(22)	4.0(4)	NI21-P(22)-C(29)-C(215)	-41.9(2)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.8(4)	O(22)-P(22)-C(210)-C(218)	162.1(2)
NI21-C(21)-C(26)-C(25)	-176.8(2)	C(29)-P(22)-C(210)-C(218)	55.3(2)
O(21)-P(21)-C(27)-C(212)	160.9(2)	NI21-P(22)-C(210)-C(218)	-82.2(2)
C(28)-P(21)-C(27)-C(212)	53.0(2)	O(22)-P(22)-C(210)-C(217)	-73.6(2)
NI21-P(21)-C(27)-C(212)	-82.7(2)	C(29)-P(22)-C(210)-C(217)	179.6(2)
O(21)-P(21)-C(27)-C(211)	-74.5(2)	NI21-P(22)-C(210)-C(217)	42.1(2)

2. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}$ (2)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H33 Br Ni O2 P2.

Identification code	valer4
Empirical formula	C15 H33 Br Ni O2 P2
Formula weight	445.97
Temperature	100(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 8.7081(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.9372(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 17.1214(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2077.97(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.426 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.062 mm ⁻¹
F(000)	928
Crystal size	0.13 x 0.11 x 0.07 mm
Theta range for data collection	4.09 to 72.85°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	25133
Independent reflections	4116 [R _{int} = 0.044]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7800 and 0.6100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4116 / 0 / 198
Goodness-of-fit on F ²	0.986
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0298, wR ₂ = 0.0698
R indices (all data)	R ₁ = 0.0322, wR ₂ = 0.0709
Absolute structure parameter	0.02(2)
Largest diff. peak and hole	0.899 and -0.411 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	3399 (1)	1289 (1)	1940 (1)	17 (1)
Br (1)	4128 (1)	2878 (1)	1684 (1)	30 (1)
P (1)	4106 (1)	690 (1)	835 (1)	16 (1)
P (2)	2550 (1)	1542 (1)	3103 (1)	18 (1)
O (1)	3906 (3)	-473 (1)	899 (1)	24 (1)
O (2)	2025 (3)	505 (2)	3453 (1)	28 (1)
C (1)	3465 (4)	-773 (2)	1668 (2)	26 (1)
C (2)	2653 (5)	-20 (2)	2134 (2)	39 (1)
C (3)	2462 (4)	-286 (2)	2965 (2)	29 (1)
C (4)	6105 (3)	843 (2)	533 (2)	26 (1)
C (5)	2940 (3)	957 (2)	-27 (2)	20 (1)
C (6)	779 (4)	2226 (2)	3257 (2)	27 (1)
C (7)	3945 (4)	1999 (2)	3820 (2)	27 (1)
C (8)	7152 (4)	714 (3)	1235 (2)	38 (1)
C (9)	6550 (4)	193 (3)	-147 (2)	42 (1)
C (10)	3370 (4)	1917 (2)	-405 (2)	28 (1)
C (11)	1240 (3)	930 (2)	191 (2)	30 (1)
C (12)	-422 (4)	1904 (3)	2646 (2)	41 (1)
C (13)	1031 (5)	3301 (2)	3232 (2)	43 (1)
C (14)	3310 (5)	2024 (3)	4658 (2)	38 (1)
C (15)	5400 (4)	1412 (3)	3761 (2)	44 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	4397	-974	1957	32
H(1B)	2787	-1340	1623	32
H(2)	1584	-20	1920	46
H(3A)	1669	-793	3005	34
H(3B)	3440	-557	3160	34
H(4)	6223	1520	350	32
H(5)	3128	439	-421	24
H(6)	373	2059	3786	32
H(7)	4204	2673	3669	32
H(8A)	7119	44	1408	58
H(8B)	6806	1132	1660	58
H(8C)	8206	883	1090	58
H(9A)	7594	349	-319	63
H(9B)	5832	290	-581	63
H(9C)	6511	-479	22	63
H(10A)	2665	2052	-837	41
H(10B)	4424	1883	-604	41
H(10C)	3296	2429	-15	41
H(11A)	1022	1436	573	45
H(11B)	991	304	419	45
H(11C)	616	1033	-278	45
H(12A)	-1405	2219	2755	61
H(12B)	-552	1207	2674	61
H(12C)	-69	2083	2122	61
H(13A)	1434	3484	2719	64
H(13B)	1770	3485	3638	64
H(13C)	54	3631	3324	64
H(14A)	2994	1376	4813	57
H(14B)	2422	2455	4680	57
H(14C)	4108	2256	5014	57
H(15A)	6184	1686	4106	66
H(15B)	5772	1422	3221	66
H(15C)	5187	749	3917	66

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	24 (1)	14 (1)	12 (1)	0 (1)	2 (1)	-1 (1)
Br (1)	52 (1)	18 (1)	21 (1)	-2 (1)	9 (1)	-12 (1)
P (1)	20 (1)	15 (1)	13 (1)	-1 (1)	1 (1)	0 (1)
P (2)	26 (1)	17 (1)	13 (1)	-1 (1)	2 (1)	-2 (1)
O (1)	38 (1)	15 (1)	19 (1)	-2 (1)	4 (1)	3 (1)
O (2)	49 (1)	19 (1)	17 (1)	-1 (1)	9 (1)	-6 (1)
C (1)	39 (2)	17 (1)	23 (2)	2 (1)	6 (1)	3 (1)
C (2)	68 (3)	20 (2)	28 (2)	2 (1)	13 (2)	-3 (2)
C (3)	46 (2)	17 (1)	22 (2)	0 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (4)	21 (2)	29 (2)	29 (2)	-5 (1)	8 (1)	-2 (1)
C (5)	28 (2)	18 (1)	14 (1)	0 (1)	-3 (1)	2 (1)
C (6)	28 (1)	27 (2)	25 (2)	-6 (1)	7 (1)	3 (1)
(7)	34 (2)	32 (2)	14 (1)	-1 (1)	-3 (1)	-12 (2)
C (8)	20 (2)	49 (2)	46 (2)	-8 (2)	-6 (1)	5 (2)
C (9)	31 (2)	50 (2)	44 (2)	-17 (2)	16 (2)	-1 (2)
C (10)	43 (2)	22 (2)	18 (2)	1 (1)	-3 (1)	2 (2)
C (11)	26 (2)	37 (2)	28 (2)	-1 (1)	-3 (1)	6 (1)
C (12)	24 (2)	53 (2)	46 (2)	-7 (2)	-2 (1)	6 (2)
C (13)	51 (2)	28 (2)	49 (2)	-4 (2)	7 (2)	10 (2)
C (14)	53 (2)	45 (2)	16 (2)	-5 (1)	-1 (2)	-15 (2)
C (15)	38 (2)	61 (3)	33 (2)	-4 (2)	-11 (2)	1 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C15 H33 Br Ni O2 P2

Ni(1)-C(2)	1.964(3)	O(1)-P(1)-C(5)	101.33(12)
Ni(1)-P(2)	2.1527(8)	C(4)-P(1)-C(5)	106.01(14)
Ni(1)-P(1)	2.1574(8)	O(1)-P(1)-NI1	107.14(8)
Ni(1)-Br(1)	2.3458(5)	C(4)-P(1)-NI1	118.35(10)
P(1)-O(1)	1.635(2)	C(5)-P(1)-NI1	118.09(10)
P(1)-C(4)	1.829(3)	O(2)-P(2)-C(6)	99.93(13)
P(1)-C(5)	1.830(3)	O(2)-P(2)-C(7)	104.28(13)
P(2)-O(2)	1.630(2)	C(6)-P(2)-C(7)	106.24(15)
P(2)-C(6)	1.833(3)	O(2)-P(2)-NI1	106.89(8)
P(2)-C(7)	1.840(3)	C(6)-P(2)-NI1	120.48(10)
O(1)-C(1)	1.434(3)	C(7)-P(2)-NI1	116.56(11)
O(2)-C(3)	1.435(3)	C(1)-O(1)-P(1)	112.25(17)
C(1)-C(2)	1.495(4)	C(3)-O(2)-P(2)	113.17(18)
C(2)-C(3)	1.480(4)	O(1)-C(1)-C(2)	114.3(2)
C(4)-C(8)	1.520(5)	C(3)-C(2)-C(1)	112.9(3)
C(4)-C(9)	1.525(4)	C(3)-C(2)-NI1	115.6(2)
C(5)-C(11)	1.528(4)	C(1)-C(2)-NI1	113.9(2)
C(5)-C(10)	1.532(4)	O(2)-C(3)-C(2)	113.4(3)
C(6)-C(13)	1.515(4)	C(8)-C(4)-C(9)	112.4(3)
C(6)-C(12)	1.545(4)	C(8)-C(4)-P(1)	109.5(2)
C(7)-C(15)	1.511(5)	C(9)-C(4)-P(1)	112.9(2)
C(7)-C(14)	1.538(4)	C(11)-C(5)-C(10)	111.2(3)
C(2)-NI1-P(2)	83.28(10)	C(11)-C(5)-P(1)	109.6(2)
C(2)-NI1-P(1)	83.28(10)	C(10)-C(5)-P(1)	112.5(2)
P(2)-NI1-P(1)	166.50(3)	C(13)-C(6)-C(12)	111.5(3)
C(2)-NI1-Br1	176.29(14)	C(13)-C(6)-P(2)	112.8(2)
P(2)-NI1-Br1	96.36(3)	C(12)-C(6)-P(2)	108.7(2)
P(1)-NI1-Br1	97.13(3)	C(15)-C(7)-C(14)	112.1(3)
O(1)-P(1)-C(4)	103.64(13)	C(15)-C(7)-P(2)	108.7(2)
		C(14)-C(7)-P(2)	113.1(2)

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H33 Br Ni O2 P2.

C(2)-NI1-P(1)-O(1)	-10.48(16)	P(2)-NI1-C(2)-C(1)	-154.2(3)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	-5.2(2)	P(1)-NI1-C(2)-C(1)	24.5(3)
BR1-NI1-P(1)-O(1)	173.23(9)	BR1-NI1-C(2)-C(1)	121.10(15)
C(2)-NI1-P(1)-C(4)	-127.02(18)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	-25.2(4)
P(2)-NI1-P(1)-C(4)	-121.69(19)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	166.0(3)
BR1-NI1-P(1)-C(4)	56.70(12)	NI1-C(2)-C(3)-O(2)	32.3(4)
C(2)-NI1-P(1)-C(5)	102.95(17)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	-78.4(2)
P(2)-NI1-P(1)-C(5)	108.28(19)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	175.4(2)
BR1-NI1-P(1)-C(5)	-73.34(11)	NI1-P(1)-C(4)-C(8)	40.0(3)
C(2)-NI1-P(2)-O(2)	6.55(16)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	47.7(3)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	1.2(2)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	-58.6(3)
BR1-NI1-P(2)-O(2)	-177.17(9)	NI1-P(1)-C(4)-C(9)	166.1(2)
C(2)-NI1-P(2)-C(6)	-106.27(18)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	76.9(2)
P(1)-NI1-P(2)-C(6)	-111.60(19)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	-175.2(2)
BR1-NI1-P(2)-C(6)	70.01(12)	NI1-P(1)-C(5)-C(11)	-39.7(2)
C(2)-NI1-P(2)-C(7)	122.66(18)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-158.9(2)
P(1)-NI1-P(2)-C(7)	117.33(19)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	-51.0(2)
BR1-NI1-P(2)-C(7)	-61.06(12)	NI1-P(1)-C(5)-C(10)	84.5(2)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	120.7(2)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	161.5(2)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	-129.5(2)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	53.4(3)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	-5.2(2)	NI1-P(2)-C(6)-C(13)	-82.0(2)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	134.8(2)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	-74.2(2)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	-115.4(2)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	177.6(2)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	8.6(2)	NI1-P(2)-C(6)-C(12)	42.3(3)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	24.7(4)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	71.0(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-169.7(3)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	176.0(2)
O(1)-C(1)-C(2)-NI1	-35.2(4)	NI1-P(2)-C(7)-C(15)	-46.6(3)
P(2)-NI1-C(2)-C(3)	-21.0(3)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	-54.3(3)
P(1)-NI1-C(2)-C(3)	157.8(3)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	50.8(3)
BR1-NI1-C(2)-C(3)	-105.60(16)	NI1-P(2)-C(7)-C(14)	-171.8(2)

3. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Br}_2$, 3.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H33 Br2 Ni O2 P2.

Identification code	valer10	
Empirical formula	C15 H33 Br2 Ni O2 P2	
Formula weight	525.88	
Temperature	200(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 34.4889(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.0423(2) Å	$\beta = 127.664(1)^\circ$
	c = 22.1302(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4254.90(18) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.642 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.163 mm ⁻¹	
F(000)	2136	
Crystal size	0.14 x 0.06 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	3.24 to 69.04°	
Index ranges	-41 ≤ h ≤ 41, -8 ≤ k ≤ 8, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	29028	
Independent reflections	3930 [R _{int} = 0.026]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8100 and 0.6600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3930 / 24 / 207	
Goodness-of-fit on F ²	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1735	
R indices (all data)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1758	
Largest diff. peak and hole	1.641 and -1.423 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br2 Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	1185 (1)	1962 (1)	219 (1)	19 (1)
Br (1)	1794 (1)	4355 (1)	837 (1)	42 (1)
Br (2)	404 (1)	3611 (1)	-615 (1)	45 (1)
P (1)	1296 (1)	1420 (2)	-661 (1)	24 (1)
P (2)	1089 (1)	1431 (2)	1124 (1)	20 (1)
O (1)	1022 (1)	-560 (5)	-1068 (2)	31 (1)
O (2)	752 (1)	-464 (5)	838 (2)	25 (1)
C (1)	683 (2)	-1102 (8)	-914 (3)	31 (1)
C (2)	913 (2)	-689 (7)	-84 (3)	25 (1)
C (3)	543 (2)	-1015 (7)	66 (3)	26 (1)
C (4)	1928 (2)	933 (8)	-284 (3)	32 (1)
C (5)	1026 (3)	3158 (10)	-1432 (4)	48 (2)
C (6)	1618 (2)	667 (8)	2076 (3)	27 (1)
C (7)	735 (2)	3136 (7)	1230 (3)	26 (1)
C (8)	2167 (2)	-400 (11)	394 (4)	49 (2)
C (9)	1972 (3)	149 (12)	-887 (4)	51 (2)
C (10)	1344 (3)	4877 (11)	-1213 (4)	60 (2)
C (11)	757 (4)	2408 (15)	-2208 (5)	84 (3)
C (12)	1920 (2)	-789 (10)	2016 (3)	42 (1)
C (13)	1941 (2)	2300 (10)	2609 (3)	38 (1)
C (14)	942 (2)	5161 (8)	1413 (4)	36 (1)
C (15)	628 (2)	2411 (9)	1758 (3)	33 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br2 Ni O2 P2.

	x	y	z	U _{eq}
H(1A)	607	-2473	-1020	37
H(1B)	374	-381	-1252	37
H(2)	1190	-1597	240	30
H(3A)	244	-260	-298	31
H(3B)	450	-2373	-10	31
H(4)	2111	2163	-96	39
H(5)	754	3683	-1438	57
H(6)	1486	9	2317	33
H(7)	409	3217	715	31
H(8A)	1976	-1576	239	73
H(8B)	2178	209	803	73
H(8C)	2501	-695	579	73
H(9A)	2319	-55	-655	77
H(9B)	1831	1061	-1307	77
H(9C)	1796	-1059	-1084	77
H(10A)	1632	4535	-1179	91
H(10B)	1449	5351	-717	91
H(10C)	1158	5868	-1600	91
H(11A)	545	3401	-2576	126
H(11B)	557	1325	-2271	126
H(11C)	990	1995	-2297	126
H(12A)	2090	-160	1843	63
H(12B)	1703	-1777	1649	63
H(12C)	2161	-1367	2517	63
H(13A)	2230	1781	3088	58
H(13B)	1755	3085	2716	58
H(13C)	2045	3078	2363	58
H(14A)	712	6025	1396	54
H(14B)	988	5562	1037	54
H(14C)	1257	5189	1925	54
H(15A)	931	2403	2284	49
H(15B)	497	1118	1609	49
H(15C)	388	3242	1724	49

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Br2 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	18 (1)	19 (1)	19 (1)	-2 (1)	10 (1)	-3 (1)
Br (1)	40 (1)	43 (1)	41 (1)	-12 (1)	24 (1)	-17 (1)
Br (2)	41 (1)	46 (1)	40 (1)	5 (1)	21 (1)	9 (1)
P (1)	27 (1)	23 (1)	23 (1)	-2 (1)	16 (1)	-4 (1)
P (2)	17 (1)	20 (1)	19 (1)	-1 (1)	10 (1)	-2 (1)
O (1)	37 (2)	32 (2)	32 (2)	-14 (2)	24 (2)	-14 (2)
O (2)	27 (2)	24 (2)	27 (2)	-3 (1)	18 (2)	-7 (1)
C (1)	35 (3)	29 (3)	32 (3)	-10 (2)	22 (2)	-13 (2)
C (2)	25 (2)	24 (2)	27 (2)	-3 (2)	16 (2)	-5 (2)
C (3)	25 (2)	25 (2)	27 (2)	-7 (2)	15 (2)	-8 (2)
C (4)	33 (3)	34 (3)	40 (3)	-8 (2)	28 (3)	-5 (2)
C (5)	56 (4)	48 (4)	32 (3)	11 (3)	23 (3)	0 (3)
C (6)	22 (2)	33 (3)	22 (2)	5 (2)	12 (2)	1 (2)
C (7)	19 (2)	28 (3)	27 (2)	-2 (2)	13 (2)	0 (2)
C (8)	40 (3)	57 (4)	51 (4)	11 (3)	29 (3)	14 (3)
C (9)	52 (4)	66 (5)	54 (4)	-19 (4)	42 (4)	-8 (3)
C (10)	85 (5)	40 (3)	45 (4)	8 (3)	34 (4)	-8 (4)
C (11)	98 (6)	72 (5)	52 (4)	12 (4)	31 (4)	-13 (5)
C (12)	32 (3)	48 (4)	33 (3)	6 (3)	13 (3)	13 (3)
C (13)	26 (3)	47 (3)	26 (3)	-2 (2)	8 (2)	-6 (2)
C (14)	41 (3)	26 (3)	44 (3)	-4 (2)	28 (3)	1 (2)
C (15)	31 (3)	40 (3)	33 (3)	-5 (2)	22 (2)	-3 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C15 H33 Br2 Ni O2 P2

Ni(1)-C(2)	2.011(5)	BR1-NI1-BR2	106.13(4)
Ni(1)-P(1)	2.2348(14)	O(1)-P(1)-C(5)	105.5(3)
Ni(1)-P(2)	2.2514(14)	O(1)-P(1)-C(4)	102.7(2)
Ni(1)-Br(1)	2.3683(9)	C(5)-P(1)-C(4)	109.7(3)
Ni(1)-Br(2)	2.4355(10)	O(1)-P(1)-NI1	106.30(14)
P(1)-O(1)	1.615(4)	C(5)-P(1)-NI1	116.0(3)
P(1)-C(5)	1.825(6)	C(4)-P(1)-NI1	115.21(19)
P(1)-C(4)	1.829(6)	O(2)-P(2)-C(7)	102.3(2)
P(2)-O(2)	1.624(3)	O(2)-P(2)-C(6)	100.3(2)
P(2)-C(7)	1.828(5)	C(7)-P(2)-C(6)	108.6(2)
P(2)-C(6)	1.833(5)	O(2)-P(2)-NI1	104.47(13)
O(1)-C(1)	1.454(6)	C(7)-P(2)-NI1	118.55(17)
O(2)-C(3)	1.444(6)	C(6)-P(2)-NI1	119.22(17)
C(1)-C(2)	1.519(7)	C(1)-O(1)-P(1)	112.1(3)
C(2)-C(3)	1.519(7)	C(3)-O(2)-P(2)	113.7(3)
C(4)-C(8)	1.517(9)	O(1)-C(1)-C(2)	109.5(4)
C(4)-C(9)	1.536(8)	C(3)-C(2)-C(1)	110.4(4)
C(5)-C(11)	1.464(11)	C(3)-C(2)-NI1	110.5(3)
C(5)-C(10)	1.502(10)	C(1)-C(2)-NI1	111.9(3)
C(6)-C(12)	1.525(8)	O(2)-C(3)-C(2)	109.9(4)
C(6)-C(13)	1.532(8)	C(8)-C(4)-C(9)	110.8(6)
C(7)-C(15)	1.513(7)	C(8)-C(4)-P(1)	110.0(4)
C(7)-C(14)	1.534(7)	C(9)-C(4)-P(1)	113.3(4)
		C(11)-C(5)-C(10)	118.9(7)
C(2)-NI1-P(1)	81.04(15)	C(11)-C(5)-P(1)	116.8(6)
C(2)-NI1-P(2)	81.40(15)	C(10)-C(5)-P(1)	112.6(5)
P(1)-NI1-P(2)	160.57(6)	C(12)-C(6)-C(13)	110.9(5)
C(2)-NI1-BR1	157.09(15)	C(12)-C(6)-P(2)	110.5(4)
P(1)-NI1-BR1	93.54(4)	C(13)-C(6)-P(2)	114.2(4)
P(2)-NI1-BR1	99.43(4)	C(15)-C(7)-C(14)	113.7(5)
C(2)-NI1-BR2	96.64(15)	C(15)-C(7)-P(2)	112.0(4)
P(1)-NI1-BR2	96.91(5)	C(14)-C(7)-P(2)	113.9(4)
P(2)-NI1-BR2	93.33(4)		

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H33 Br2 Ni O2 P2.

C(2)-NI1-P(1)-O(1)	8.3(2)	P(2)-NI1-C(2)-C(3)	34.1(3)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	33.9(2)	BR1-NI1-C(2)-C(3)	128.0(4)
BR1-NI1-P(1)-O(1)	165.90(16)	BR2-NI1-C(2)-C(3)	-58.2(3)
BR2-NI1-P(1)-O(1)	-87.37(16)	P(1)-NI1-C(2)-C(1)	-30.7(3)
C(2)-NI1-P(1)-C(5)	125.1(3)	P(2)-NI1-C(2)-C(1)	157.7(4)
P(2)-NI1-P(1)-C(5)	150.7(3)	BR1-NI1-C(2)-C(1)	-108.4(5)
BR1-NI1-P(1)-C(5)	-77.3(3)	BR2-NI1-C(2)-C(1)	65.3(4)
BR2-NI1-P(1)-C(5)	29.5(3)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	38.5(5)
C(2)-NI1-P(1)-C(4)	-104.7(3)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-175.1(4)
P(2)-NI1-P(1)-C(4)	-79.1(3)	NI1-C(2)-C(3)-O(2)	-50.8(5)
BR1-NI1-P(1)-C(4)	52.9(2)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	-72.3(5)
BR2-NI1-P(1)-C(4)	159.6(2)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	175.9(5)
C(2)-NI1-P(2)-O(2)	-13.1(2)	NI1-P(1)-C(4)-C(8)	42.8(5)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	-38.7(2)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	52.3(5)
BR1-NI1-P(2)-O(2)	-169.89(14)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	-59.5(6)
BR2-NI1-P(2)-O(2)	83.14(14)	NI1-P(1)-C(4)-C(9)	167.4(4)
C(2)-NI1-P(2)-C(7)	-126.1(2)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	-17.3(8)
P(1)-NI1-P(2)-C(7)	-151.7(2)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	92.7(8)
BR1-NI1-P(2)-C(7)	77.09(19)	NI1-P(1)-C(5)-C(11)	-134.6(7)
BR2-NI1-P(2)-C(7)	-29.87(19)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-160.0(6)
C(2)-NI1-P(2)-C(6)	97.8(3)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	-50.0(7)
P(1)-NI1-P(2)-C(6)	72.2(3)	NI1-P(1)-C(5)-C(10)	82.7(6)
BR1-NI1-P(2)-C(6)	-59.0(2)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	72.1(4)
BR2-NI1-P(2)-C(6)	-166.0(2)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	178.9(4)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	-107.6(4)	NI1-P(2)-C(6)-C(12)	-41.1(5)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	137.4(4)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	-162.1(4)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	16.0(4)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	-55.2(5)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	113.3(4)	NI1-P(2)-C(6)-C(13)	84.8(4)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	-134.9(3)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	55.7(4)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	-10.8(3)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	-49.8(4)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-40.9(5)	NI1-P(2)-C(7)-C(15)	169.9(3)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	173.0(4)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	-173.5(4)
O(1)-C(1)-C(2)-NI1	49.5(5)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	81.0(4)
P(1)-NI1-C(2)-C(3)	-154.2(4)	NI1-P(2)-C(7)-C(14)	-59.3(4)

Annexe 3: Informations supplémentaires du chapitre 3

4. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}$, 1a.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C18 H31 Cl Ni O2 P2.

Identification code	valer6	
Empirical formula	C18 H31 Cl Ni O2 P2	
Formula weight	435.53	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.9455(2) Å	$\alpha = 78.455(1)^\circ$
	b = 12.9983(2) Å	$\beta = 76.121(1)^\circ$
	c = 13.4011(2) Å	$\gamma = 87.062(1)^\circ$
Volume	2144.86(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.349 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.918 mm ⁻¹	
F(000)	920	
Crystal size	0.25 x 0.14 x 0.07 mm	
Theta range for data collection	3.46 to 72.89°	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	26033	
Independent reflections	8183 [R _{int} = 0.031]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8200 and 0.5800	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8183 / 0 / 449	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0352, wR ₂ = 0.0906	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0430, wR ₂ = 0.0935	
Largest diff. peak and hole	0.526 and -0.340 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 C1 Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni(11)	5538(1)	2573(1)	2056(1)	14(1)
Ni(21)	9381(1)	7798(1)	2820(1)	15(1)
C1(11)	7170(1)	2458(1)	2261(1)	25(1)
C1(21)	7841(1)	7969(1)	2386(1)	27(1)
P(11)	5514(1)	1181(1)	1420(1)	14(1)
P(12)	5135(1)	3981(1)	2660(1)	15(1)
P(21)	9736(1)	6218(1)	2562(1)	16(1)
P(22)	9387(1)	9292(1)	3292(1)	16(1)
O(11)	4307(1)	1130(1)	1211(1)	19(1)
O(12)	3931(1)	4331(1)	2502(1)	21(1)
O(21)	10896(1)	5909(1)	2859(1)	20(1)
O(22)	10579(1)	9400(1)	3511(1)	20(1)
C(12)	4146(2)	2727(2)	1865(2)	15(1)
C(11)	3686(2)	1992(2)	1468(2)	17(1)
C(16)	2668(2)	2092(2)	1308(2)	22(1)
C(15)	2062(2)	2957(2)	1567(2)	24(1)
C(14)	2470(2)	3715(2)	1973(2)	22(1)
C(13)	3498(2)	3582(2)	2105(2)	18(1)
C(17)	5641(2)	-75(2)	2268(2)	17(1)
C(18)	6351(2)	1129(2)	129(2)	22(1)
C(19)	4947(2)	3908(2)	4069(2)	21(1)
C(22)	10719(2)	7664(2)	3149(2)	15(1)
C(21)	11338(2)	6755(2)	3106(2)	18(1)
C(26)	12354(2)	6666(2)	3273(2)	19(1)
C(25)	12775(2)	7522(2)	3522(2)	21(1)
C(24)	12188(2)	8438(2)	3607(2)	20(1)
C(23)	11180(2)	8490(2)	3422(2)	18(1)
C(27)	9995(2)	5887(2)	1261(2)	22(1)
C(28)	8832(2)	5217(2)	3445(2)	23(1)
C(29)	9294(2)	10493(2)	2344(2)	19(1)
C(110)	5950(2)	5129(2)	1991(2)	19(1)
C(111)	5356(2)	-1009(2)	1850(2)	25(1)
C(112)	4953(2)	-55(2)	3365(2)	26(1)
C(113)	7501(2)	833(2)	177(2)	30(1)
C(114)	6287(2)	2201(2)	-584(2)	29(1)
C(115)	4264(2)	2945(2)	4657(2)	34(1)
C(116)	6010(2)	3883(2)	4378(2)	29(1)
C(117)	5572(2)	6135(2)	2396(2)	27(1)
C(118)	6034(2)	5282(2)	807(2)	31(1)
C(210)	8512(2)	9459(2)	4538(2)	23(1)
C(211)	10788(2)	6683(2)	497(2)	38(1)
C(212)	8969(2)	5838(2)	898(2)	35(1)

C(213)	9241 (2)	4092 (2)	3454 (2)	37 (1)
C(214)	8541 (2)	5480 (2)	4543 (2)	32 (1)
C(215)	10033 (2)	10390 (2)	1291 (2)	29 (1)
C(216)	9543 (2)	11477 (2)	2701 (2)	26 (1)
C(217)	8571 (2)	8485 (2)	5381 (2)	34 (1)
C(218)	7368 (2)	9686 (2)	4408 (2)	31 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 Cl Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(16)	2387	1581	1028	26
H(15)	1358	3033	1466	28
H(14)	2054	4303	2153	26
H(17)	6399	-159	2319	21
H(18)	6059	585	-160	26
H(19)	4549	4550	4255	25
H(26)	12755	6038	3219	22
H(25)	13474	7478	3635	26
H(24)	12473	9016	3788	24
H(27)	10337	5177	1300	27
H(28)	8162	5270	3190	27
H(29)	8548	10557	2252	23
H(110)	6682	4973	2104	23
H(11A)	5458	-1663	2326	37
H(11B)	5816	-1011	1153	37
H(11C)	4611	-950	1802	37
H(11D)	4208	64	3329	39
H(11E)	5193	512	3639	39
H(11F)	5019	-728	3829	39
H(11G)	7944	890	-535	45
H(11H)	7524	109	561	45
H(11I)	7770	1309	538	45
H(11J)	6594	2739	-325	44
H(11K)	5541	2374	-584	44
H(11L)	6686	2173	-1299	44
H(11M)	4659	2304	4522	50
H(11N)	3605	2972	4413	50
H(11O)	4090	2942	5410	50
H(11P)	5882	3812	5140	43
H(11Q)	6396	4537	4033	43
H(11R)	6433	3286	4160	43
H(11S)	6058	6711	2007	41
H(11T)	5564	6029	3143	41
H(11U)	4854	6312	2298	41
H(11V)	5326	5429	667	46
H(11W)	6320	4641	559	46
H(11X)	6508	5872	439	46
H(210)	8766	10077	4752	28
H(21A)	10958	6496	-197	56
H(21B)	11440	6674	749	56
H(21C)	10472	7387	452	56
H(21D)	8592	6511	905	53
H(21E)	8515	5277	1371	53
H(21F)	9142	5696	185	53
H(21G)	9934	4024	3635	55
H(21H)	9315	3924	2759	55

H(21I)	8735	3605	3974	55
H(21J)	8019	4972	5008	47
H(21K)	8235	6188	4506	47
H(21L)	9182	5449	4816	47
H(21M)	9967	11017	766	43
H(21N)	9835	9768	1070	43
H(21O)	10770	10318	1364	43
H(21P)	10268	11428	2808	39
H(21Q)	9037	11539	3360	39
H(21R)	9483	12097	2165	39
H(21S)	8167	8611	6064	51
H(21T)	9316	8337	5404	51
H(21U)	8268	7882	5213	51
H(21V)	7144	9139	4097	46
H(21W)	7343	10371	3949	46
H(21X)	6890	9691	5095	46

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 C1 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (11)	13 (1)	13 (1)	20 (1)	-6 (1)	-6 (1)	2 (1)
Ni (21)	14 (1)	15 (1)	20 (1)	-6 (1)	-8 (1)	2 (1)
Cl (11)	15 (1)	28 (1)	38 (1)	-15 (1)	-13 (1)	6 (1)
Cl (21)	20 (1)	27 (1)	43 (1)	-16 (1)	-19 (1)	6 (1)
P (11)	14 (1)	13 (1)	17 (1)	-5 (1)	-5 (1)	1 (1)
P (12)	15 (1)	13 (1)	20 (1)	-5 (1)	-6 (1)	2 (1)
P (21)	16 (1)	15 (1)	20 (1)	-5 (1)	-6 (1)	1 (1)
P (22)	15 (1)	17 (1)	20 (1)	-8 (1)	-7 (1)	1 (1)
O (11)	19 (1)	16 (1)	26 (1)	-8 (1)	-9 (1)	0 (1)
O (12)	17 (1)	16 (1)	32 (1)	-10 (1)	-10 (1)	5 (1)
O (21)	19 (1)	14 (1)	30 (1)	-5 (1)	-10 (1)	2 (1)
O (22)	18 (1)	17 (1)	31 (1)	-10 (1)	-12 (1)	2 (1)
C (12)	13 (1)	15 (1)	18 (1)	-1 (1)	-5 (1)	1 (1)
C (11)	17 (1)	15 (1)	21 (1)	-2 (1)	-7 (1)	1 (1)
C (16)	21 (1)	20 (1)	26 (1)	-3 (1)	-9 (1)	-4 (1)
C (15)	14 (1)	25 (1)	31 (1)	2 (1)	-10 (1)	-2 (1)
C (14)	17 (1)	21 (1)	27 (1)	-2 (1)	-7 (1)	4 (1)
C (13)	18 (1)	16 (1)	21 (1)	-2 (1)	-6 (1)	0 (1)
C (17)	16 (1)	15 (1)	22 (1)	-3 (1)	-6 (1)	0 (1)
C (18)	25 (1)	24 (1)	17 (1)	-8 (1)	-3 (1)	-1 (1)
C (19)	24 (1)	19 (1)	20 (1)	-8 (1)	-6 (1)	2 (1)
C (22)	15 (1)	17 (1)	14 (1)	-3 (1)	-5 (1)	0 (1)
C (21)	19 (1)	20 (1)	16 (1)	-3 (1)	-5 (1)	-2 (1)
C (26)	17 (1)	19 (1)	18 (1)	0 (1)	-6 (1)	3 (1)
C (25)	16 (1)	29 (1)	20 (1)	0 (1)	-8 (1)	0 (1)
C (24)	18 (1)	24 (1)	21 (1)	-5 (1)	-8 (1)	-3 (1)
C (23)	17 (1)	20 (1)	17 (1)	-3 (1)	-7 (1)	1 (1)
C (27)	25 (1)	23 (1)	20 (1)	-8 (1)	-6 (1)	2 (1)
C (28)	20 (1)	20 (1)	27 (1)	-2 (1)	-4 (1)	-3 (1)
C (29)	16 (1)	18 (1)	25 (1)	-6 (1)	-8 (1)	3 (1)
C (110)	18 (1)	15 (1)	24 (1)	-3 (1)	-7 (1)	-2 (1)
C (111)	27 (1)	17 (1)	32 (1)	-5 (1)	-10 (1)	-1 (1)
C (112)	30 (1)	26 (1)	20 (1)	-1 (1)	-6 (1)	-4 (1)
C (113)	22 (1)	35 (1)	30 (1)	-12 (1)	4 (1)	1 (1)
C (114)	38 (1)	28 (1)	20 (1)	-1 (1)	-6 (1)	-8 (1)
C (115)	44 (2)	29 (1)	23 (1)	-4 (1)	1 (1)	-8 (1)
C (116)	34 (1)	34 (1)	24 (1)	-11 (1)	-14 (1)	7 (1)
C (117)	31 (1)	16 (1)	36 (1)	-7 (1)	-8 (1)	-2 (1)
C (118)	42 (2)	25 (1)	23 (1)	0 (1)	-7 (1)	-7 (1)
C (210)	20 (1)	33 (1)	20 (1)	-13 (1)	-4 (1)	-1 (1)
C (211)	46 (2)	37 (2)	26 (1)	-7 (1)	1 (1)	-7 (1)
C (212)	33 (1)	50 (2)	32 (1)	-23 (1)	-16 (1)	10 (1)
C (213)	42 (2)	17 (1)	47 (2)	-3 (1)	-2 (1)	-5 (1)
C (214)	35 (1)	31 (1)	25 (1)	1 (1)	-3 (1)	-2 (1)
C (215)	35 (1)	24 (1)	24 (1)	-2 (1)	-4 (1)	2 (1)
C (216)	23 (1)	19 (1)	38 (1)	-9 (1)	-10 (1)	-1 (1)
C (217)	39 (2)	44 (2)	20 (1)	-6 (1)	-6 (1)	-8 (1)
C (218)	18 (1)	46 (2)	29 (1)	-17 (1)	0 (1)	1 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H31 Cl Ni O2 P2

Ni (11) -C (12)	1.875 (2)	C (12) -NI11 -P (12)	82.12 (6)
Ni (11) -P (12)	2.1379 (6)	C (12) -NI11 -P (11)	82.80 (6)
Ni (11) -P (11)	2.1533 (6)	P (12) -NI11 -P (11)	164.88 (3)
Ni (11) -Cl (11)	2.1887 (6)	C (12) -NI11 -CL11	177.81 (6)
Ni (21) -C (22)	1.879 (2)	P (12) -NI11 -CL11	96.16 (2)
Ni (21) -P (21)	2.1582 (6)	P (11) -NI11 -CL11	98.94 (2)
Ni (21) -P (22)	2.1603 (6)	C (22) -NI21 -P (21)	82.20 (6)
Ni (21) -Cl (21)	2.1944 (6)	C (22) -NI21 -P (22)	82.33 (6)
P (11) -O (11)	1.6596 (14)	P (21) -NI21 -P (22)	164.01 (3)
P (11) -C (17)	1.817 (2)	C (22) -NI21 -CL21	178.31 (6)
P (11) -C (18)	1.820 (2)	P (21) -NI21 -CL21	97.70 (2)
P (12) -O (12)	1.6506 (14)	P (22) -NI21 -CL21	97.88 (2)
P (12) -C (110)	1.820 (2)	O (11) -P (11) -C (17)	103.34 (8)
P (12) -C (19)	1.829 (2)	O (11) -P (11) -C (18)	101.46 (9)
P (21) -O (21)	1.6539 (15)	C (17) -P (11) -C (18)	107.46 (10)
P (21) -C (28)	1.827 (2)	O (11) -P (11) -NI11	106.02 (5)
P (21) -C (27)	1.828 (2)	C (17) -P (11) -NI11	117.25 (7)
P (22) -O (22)	1.6571 (14)	C (18) -P (11) -NI11	118.91 (7)
P (22) -C (29)	1.824 (2)	O (12) -P (12) -C (110)	104.15 (9)
P (22) -C (210)	1.825 (2)	O (12) -P (12) -C (19)	101.06 (9)
O (11) -C (11)	1.396 (2)	C (110) -P (12) -C (19)	107.55 (10)
O (12) -C (13)	1.398 (2)	O (12) -P (12) -NI11	107.10 (5)
O (21) -C (21)	1.396 (2)	C (110) -P (12) -NI11	116.60 (7)
O (22) -C (23)	1.392 (2)	C (19) -P (12) -NI11	118.29 (7)
C (12) -C (13)	1.399 (3)	O (21) -P (21) -C (28)	103.86 (9)
C (12) -C (11)	1.403 (3)	O (21) -P (21) -C (27)	100.40 (9)
C (11) -C (16)	1.381 (3)	C (28) -P (21) -C (27)	106.59 (10)
C (16) -C (15)	1.391 (3)	O (21) -P (21) -NI21	106.19 (5)
C (15) -C (14)	1.398 (3)	C (28) -P (21) -NI21	114.76 (7)
C (14) -C (13)	1.381 (3)	C (27) -P (21) -NI21	122.51 (7)
C (17) -C (112)	1.529 (3)	O (22) -P (22) -C (29)	102.16 (9)
C (17) -C (111)	1.530 (3)	O (22) -P (22) -C (210)	101.87 (9)
C (18) -C (113)	1.532 (3)	C (29) -P (22) -C (210)	107.0 (1)
C (18) -C (114)	1.534 (3)	O (22) -P (22) -NI21	106.09 (5)
C (19) -C (116)	1.526 (3)	C (29) -P (22) -NI21	118.83 (7)
C (19) -C (115)	1.535 (3)	C (210) -P (22) -NI21	118.23 (8)
C (22) -C (21)	1.397 (3)	C (11) -O (11) -P (11)	111.73 (12)
C (22) -C (23)	1.403 (3)	C (13) -O (12) -P (12)	111.02 (12)
C (21) -C (26)	1.381 (3)	C (21) -O (21) -P (21)	111.80 (13)
C (26) -C (25)	1.394 (3)	C (23) -O (22) -P (22)	111.58 (12)
C (25) -C (24)	1.389 (3)	C (13) -C (12) -C (11)	115.46 (18)
C (24) -C (23)	1.382 (3)	C (13) -C (12) -NI11	122.51 (15)
C (27) -C (212)	1.529 (3)	C (11) -C (12) -NI11	122.03 (15)
C (27) -C (211)	1.534 (3)	C (16) -C (11) -O (11)	119.34 (18)
C (28) -C (213)	1.528 (3)	C (16) -C (11) -C (12)	123.26 (19)
C (28) -C (214)	1.532 (3)	O (11) -C (11) -C (12)	117.39 (18)
C (29) -C (216)	1.527 (3)	C (11) -C (16) -C (15)	118.5 (2)
C (29) -C (215)	1.529 (3)	C (16) -C (15) -C (14)	121.2 (2)
C (110) -C (117)	1.529 (3)	C (13) -C (14) -C (15)	117.9 (2)
C (110) -C (118)	1.537 (3)	C (14) -C (13) -O (12)	119.20 (19)
C (210) -C (217)	1.531 (3)	C (14) -C (13) -C (12)	123.8 (2)
C (210) -C (218)	1.538 (3)	O (12) -C (13) -C (12)	117.04 (18)

C(112)-C(17)-C(111)	111.10(18)	C(24)-C(23)-O(22)	119.07(18)
C(112)-C(17)-P(11)	108.86(14)	C(24)-C(23)-C(22)	123.36(19)
C(111)-C(17)-P(11)	113.07(14)	O(22)-C(23)-C(22)	117.56(18)
C(113)-C(18)-C(114)	111.56(19)	C(212)-C(27)-C(211)	112.2(2)
C(113)-C(18)-P(11)	111.70(15)	C(212)-C(27)-P(21)	111.80(15)
C(114)-C(18)-P(11)	108.02(15)	C(211)-C(27)-P(21)	108.63(15)
C(116)-C(19)-C(115)	111.92(19)	C(213)-C(28)-C(214)	112.3(2)
C(116)-C(19)-P(12)	111.52(15)	C(213)-C(28)-P(21)	114.30(16)
C(115)-C(19)-P(12)	108.81(15)	C(214)-C(28)-P(21)	109.13(15)
C(21)-C(22)-C(23)	115.34(18)	C(216)-C(29)-C(215)	111.42(18)
C(21)-C(22)-NI21	122.64(15)	C(216)-C(29)-P(22)	112.88(15)
C(23)-C(22)-NI21	121.99(15)	C(215)-C(29)-P(22)	108.56(14)
C(26)-C(21)-O(21)	119.42(18)	C(117)-C(110)-C(118)	111.11(18)
C(26)-C(21)-C(22)	123.60(19)	C(117)-C(110)-P(12)	114.46(15)
O(21)-C(21)-C(22)	116.96(18)	C(118)-C(110)-P(12)	109.18(14)
C(21)-C(26)-C(25)	118.21(19)	C(217)-C(210)-C(218)	111.9(2)
C(24)-C(25)-C(26)	121.0(2)	C(217)-C(210)-P(22)	109.81(16)
C(23)-C(24)-C(25)	118.4(2)	C(218)-C(210)-P(22)	110.06(15)

Table 6. Torsion angles [°] for C18 H31 Cl Ni O2 P2.

C(12)-NI11-P(11)-O(11)	-1.53(8)	P(11)-NI11-C(12)-C(11)	1.16(16)
P(12)-NI11-P(11)-O(11)	2.73(13)	CL11-NI11-C(12)-C(11)	143.80(16)
CL11-NI11-P(11)-O(11)	179.82(6)	P(11)-O(11)-C(11)-C(16)	177.84(16)
C(12)-NI11-P(11)-C(17)	-116.23(10)	P(11)-O(11)-C(11)-C(12)	-1.2(2)
P(12)-NI11-P(11)-C(17)	-111.97(12)	C(13)-C(12)-C(11)-C(16)	0.6(3)
CL11-NI11-P(11)-C(17)	65.12(8)	NI11-C(12)-C(11)-C(16)	-179.24(16)
C(12)-NI11-P(11)-C(18)	111.71(10)	C(13)-C(12)-C(11)-O(11)	179.55(17)
P(12)-NI11-P(11)-C(18)	115.97(12)	NI11-C(12)-C(11)-O(11)	-0.3(3)
CL11-NI11-P(11)-C(18)	-66.94(9)	O(11)-C(11)-C(16)-C(15)	-179.87(19)
C(12)-NI11-P(12)-O(12)	-3.61(8)	C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-0.9(3)
P(11)-NI11-P(12)-O(12)	-7.87(13)	C(11)-C(16)-C(15)-C(14)	0.4(3)
CL11-NI11-P(12)-O(12)	175.02(6)	C(16)-C(15)-C(14)-C(13)	0.3(3)
C(12)-NI11-P(12)-C(110)	-119.71(10)	C(15)-C(14)-C(13)-O(12)	179.55(19)
P(11)-NI11-P(12)-C(110)	-123.98(12)	C(15)-C(14)-C(13)-C(12)	-0.7(3)
CL11-NI11-P(12)-C(110)	58.92(8)	P(12)-O(12)-C(13)-C(14)	176.64(16)
C(12)-NI11-P(12)-C(19)	109.56(10)	P(12)-O(12)-C(13)-C(12)	-3.1(2)
P(11)-NI11-P(12)-C(19)	105.30(12)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.3(3)
CL11-NI11-P(12)-C(19)	-71.80(8)	NI11-C(12)-C(13)-C(14)	-179.93(16)
C(22)-NI21-P(21)-O(21)	2.17(8)	C(11)-C(12)-C(13)-O(12)	-179.98(17)
P(22)-NI21-P(21)-O(21)	-12.56(12)	NI11-C(12)-C(13)-O(12)	-0.2(3)
CL21-NI21-P(21)-O(21)	-179.53(6)	O(11)-P(11)-C(17)-C(112)	-73.70(15)
C(22)-NI21-P(21)-C(28)	116.29(10)	C(18)-P(11)-C(17)-C(112)	179.53(14)
P(22)-NI21-P(21)-C(28)	101.56(12)	NI11-P(11)-C(17)-C(112)	42.48(16)
CL21-NI21-P(21)-C(28)	-65.42(9)	O(11)-P(11)-C(17)-C(111)	50.29(17)
C(22)-NI21-P(21)-C(27)	-111.9(1)	C(18)-P(11)-C(17)-C(111)	-56.48(18)
P(22)-NI21-P(21)-C(27)	-126.63(12)	NI11-P(11)-C(17)-C(111)	166.47(13)
CL21-NI21-P(21)-C(27)	66.40(9)	O(11)-P(11)-C(18)-C(113)	-62.78(15)
C(22)-NI21-P(22)-O(22)	5.63(8)	C(17)-P(11)-C(18)-C(113)	-54.69(18)
P(21)-NI21-P(22)-O(22)	20.36(12)	NI11-P(11)-C(18)-C(113)	81.53(16)
CL21-NI21-P(22)-O(22)	-172.68(6)	O(11)-P(11)-C(18)-C(114)	74.17(16)
C(22)-NI21-P(22)-C(29)	119.78(10)	C(17)-P(11)-C(18)-C(114)	-77.74(15)
P(21)-NI21-P(22)-C(29)	134.51(12)	NI11-P(11)-C(18)-C(114)	-41.52(17)
CL21-NI21-P(22)-C(29)	-58.53(8)	O(12)-P(12)-C(19)-C(116)	-64.75(15)
C(22)-NI21-P(22)-C(210)	-107.81(10)	C(110)-P(12)-C(19)-C(116)	-5.91(17)
P(21)-NI21-P(22)-C(210)	-93.08(13)	NI11-P(12)-C(19)-C(116)	78.80(16)
CL21-NI21-P(22)-C(210)	73.88(9)	O(12)-P(12)-C(19)-C(115)	71.32(17)
C(17)-P(11)-O(11)-C(11)	25.71(14)	C(110)-P(12)-C(19)-C(115)	-179.83(16)
C(18)-P(11)-O(11)-C(11)	-123.02(14)	NI11-P(12)-C(19)-C(11)	-45.13(18)
NI11-P(11)-O(11)-C(11)	1.82(14)	P(21)-NI21-C(22)-C(21)	0.33(16)
C(110)-P(12)-O(12)-C(13)	28.62(14)	P(22)-NI21-C(22)-C(21)	176.28(17)
C(19)-P(12)-O(12)-C(13)	-119.91(14)	CL21-NI21-C(22)-C(21)	-86(2)
NI11-P(12)-O(12)-C(13)	4.52(14)	P(21)-NI21-C(22)-C(23)	178.16(17)
C(28)-P(21)-O(21)-C(21)	-125.79(14)	P(22)-NI21-C(22)-C(23)	-5.89(16)
C(27)-P(21)-O(21)-C(21)	124.07(14)	CL21-NI21-C(22)-C(23)	91(2)
NI21-P(21)-O(21)-C(21)	-4.41(14)	P(21)-O(21)-C(21)-C(26)	-173.66(15)
C(29)-P(22)-O(22)-C(23)	-130.37(14)	P(21)-O(21)-C(21)-C(22)	5.1(2)
C(210)-P(22)-O(22)-C(23)	119.08(15)	C(23)-C(22)-C(21)-C(26)	-2.7(3)
NI21-P(22)-O(22)-C(23)	-5.23(14)	NI21-C(22)-C(21)-C(26)	175.26(16)
P(12)-NI11-C(12)-C(13)	2.47(16)	C(23)-C(22)-C(21)-O(21)	178.63(17)
P(11)-NI11-C(12)-C(13)	-178.65(18)	NI21-C(22)-C(21)-O(21)	-3.4(3)
CL11-NI11-C(12)-C(13)	-36.00(18)	O(21)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.78(18)
P(12)-NI11-C(12)-C(11)	-177.72(17)	C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	1.6(3)

C(21)-C(26)-C(25)-C(24)	0.4(3)	C(27)-P(21)-C(28)-C(214)	-177.36(16)
C(26)-C(25)-C(24)-C(23)	-1.1(3)	NI21-P(21)-C(28)-C(214)	-38.34(18)
C(25)-C(24)-C(23)-O(22)	179.65(18)	O(22)-P(22)-C(29)-C(216)	-51.55(16)
C(25)-C(24)-C(23)-C(22)	-0.2(3)	C(210)-P(22)-C(29)-C(216)	55.06(17)
P(22)-O(22)-C(23)-C(24)	-178.39(15)	NI21-P(22)-C(29)-C(216)	-167.80(12)
P(22)-O(22)-C(23)-C(22)	1.5(2)	O(22)-P(22)-C(29)-C(215)	72.50(16)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	2.0(3)	C(210)-P(22)-C(29)-C(215)	179.11(15)
NI21-C(22)-C(23)-C(24)	-175.98(16)	NI21-P(22)-C(29)-C(215)	-43.76(17)
C(21)-C(22)-C(23)-O(22)	-177.87(17)	O(12)-P(12)-C(110)-C(117)	57.51(17)
NI21-C(22)-C(23)-O(22)	4.2(3)	C(19)-P(12)-C(110)-C(117)	-49.18(18)
O(21)-P(21)-C(27)-C(212)	165.88(16)	NI11-P(12)-C(110)-C(117)	175.24(13)
C(28)-P(21)-C(27)-C(212)	57.89(19)	O(12)-P(12)-C(110)-C(118)	-67.74(16)
NI21-P(21)-C(27)-C(212)	-77.19(18)	C(19)-P(12)-C(110)-C(118)	-174.42(15)
O(21)-P(21)-C(27)-C(211)	-69.81(17)	NI11-P(12)-C(110)-C(118)	50.00(17)
C(28)-P(21)-C(27)-C(211)	-177.80(16)	O(22)-P(22)-C(210)-C(217)	-71.80(17)
NI21-P(21)-C(27)-C(211)	47.13(19)	C(29)-P(22)-C(210)-C(217)	-178.62(15)
O(21)-P(21)-C(28)-C(213)	-49.56(19)	NI21-P(22)-C(210)-C(217)	43.94(18)
C(27)-P(21)-C(28)-C(213)	56.0(2)	O(22)-P(22)-C(210)-C(218)	164.56(15)
NI21-P(21)-C(28)-C(213)	-165.02(15)	C(29)-P(22)-C(210)-C(218)	57.74(18)
O(21)-P(21)-C(28)-C(214)	77.12(17)	NI21-P(22)-C(210)-C(218)	-79.70(17)

5. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}$, 1c.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C18 H31 I Ni O2 P2.

Identification code	vale19
Empirical formula	C18 H31 I Ni O2 P2
Formula weight	526.98
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.3950(4) Å α = 81.803(3)° b = 10.4148(5) Å β = 80.886(3)° c = 13.1212(7) Å γ = 88.316(3)°
Volume	1121.13(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.561 Mg/m ³
Absorption coefficient	13.463 mm ⁻¹
F(000)	532
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.02 mm
Theta range for data collection	3.45 to 68.41°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	14776
Independent reflections	3810 [R _{int} = 0.078]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8200 and 0.3800
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3810 / 57 / 237
Goodness-of-fit on F ²	0.899
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0568, wR ₂ = 0.1303
R indices (all data)	R ₁ = 0.0908, wR ₂ = 0.1452
Largest diff. peak and hole	1.220 and -1.055 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 I Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	1	3470 (1)	2382 (1)	7504 (1)	34 (1)
I (1)	1	4832 (1)	219 (1)	7636 (1)	55 (1)
P (1)	1	4023 (2)	2978 (2)	8914 (2)	39 (1)
P (2)	1	2625 (2)	2274 (2)	6058 (1)	33 (1)
O (1)	1	3155 (6)	4425 (5)	8980 (4)	49 (1)
O (2)	1	1641 (6)	3649 (5)	5782 (4)	42 (1)
C (1)	1	2327 (8)	4819 (7)	8150 (6)	38 (2)
C (2)	1	2410 (8)	3999 (7)	7395 (6)	34 (2)
C (3)	1	1581 (8)	4421 (7)	6566 (6)	35 (2)
C (4)	1	750 (8)	5611 (7)	6480 (6)	40 (2)
C (5)	1	740 (9)	6366 (7)	7243 (6)	43 (2)
C (6)	1	1539 (9)	5999 (7)	8086 (7)	45 (2)
C (7)	1	6100 (9)	3361 (8)	9007 (7)	50 (2)
C (8)	1	3155 (8)	2049 (7)	10140 (6)	43 (2)
C (9)	1	1067 (9)	1098 (8)	5997 (6)	45 (2)
C (11)	1	7064 (10)	2169 (9)	9389 (7)	63 (3)
C (12)	1	6893 (11)	4082 (9)	7979 (7)	64 (3)
C (13)	1	1422 (8)	1670 (9)	10094 (7)	59 (2)
C (14)	1	3175 (10)	2769 (8)	11069 (6)	53 (2)
C (15)	1	1750 (11)	-219 (8)	5772 (7)	60 (3)
C (16)	1	-138 (10)	1036 (10)	6985 (8)	76 (3)
C (10)	0.436 (12)	4338 (17)	2298 (19)	5005 (11)	33 (3)
C (17)	0.436 (12)	3840 (30)	2824 (19)	3959 (13)	45 (3)
C (18)	0.436 (12)	5750 (20)	3046 (19)	5202 (17)	48 (3)
C (10A)	0.564 (12)	3952 (15)	2199 (14)	4811 (8)	33 (3)
C (17A)	0.564 (12)	3100 (20)	2418 (15)	3864 (11)	45 (3)
C (18A)	0.564 (12)	5255 (18)	3187 (14)	4734 (13)	48 (3)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 I Ni O2 P2.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(4)	1	208	5881	5902	48
H(5)	1	170	7168	7197	51
H(6)	1	1542	6547	8605	54
H(7)	1	6048	3969	9537	60
H(8)	1	3804	1234	10247	51
H(9)	1	487	1457	5408	54
H(11A)	1	7048	1510	8927	95
H(11B)	1	6580	1813	10099	95
H(11C)	1	8181	2418	9387	95
H(12A)	1	7948	4400	8057	96
H(12B)	1	6210	4819	7763	96
H(12C)	1	7034	3497	7449	96
H(13A)	1	910	1278	10787	88
H(13B)	1	1434	1045	9601	88
H(13C)	1	812	2445	9863	88
H(14A)	1	2443	3519	11022	79
H(14B)	1	4272	3067	11067	79
H(14C)	1	2822	2187	11716	79
H(15A)	1	2339	-597	6332	90
H(15B)	1	2487	-113	5107	90
H(15C)	1	866	-794	5731	90
H(16A)	1	-1025	462	6948	114
H(16B)	1	-564	1907	7067	114
H(16C)	1	393	698	7583	114
H(10A)	0.436 (12)	4703	1380	4973	40
H(17A)	0.436 (12)	2947	2313	3839	67
H(17B)	0.436 (12)	4762	2765	3403	67
H(17C)	0.436 (12)	3505	3732	3959	67
H(18A)	0.436 (12)	6186	2591	5806	72
H(18B)	0.436 (12)	5392	3917	5340	72
H(18C)	0.436 (12)	6593	3114	4587	72
H(10B)	0.564 (12)	4470	1320	4840	40
H(17D)	0.564 (12)	2545	3259	3838	67
H(17E)	0.564 (12)	2318	1727	3909	67
H(17F)	0.564 (12)	3899	2411	3231	67
H(18D)	0.564 (12)	5985	3190	4072	72
H(18E)	0.564 (12)	5865	2966	5314	72
H(18F)	0.564 (12)	4764	4049	4766	72

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H31 I Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	24(1)	36(1)	44(1)	-15(1)	-8(1)	2(1)
I(1)	54(1)	48(1)	75(1)	-30(1)	-35(1)	21(1)
P(1)	28(1)	44(1)	50(1)	-20(1)	-12(1)	4(1)
P(2)	30(1)	36(1)	31(1)	-7(1)	-1(1)	0(1)
O(1)	46(3)	46(3)	63(4)	-30(3)	-21(3)	11(3)
O(2)	49(3)	41(3)	36(3)	-8(2)	-7(2)	16(3)
C(1)	29(4)	40(4)	46(5)	-10(4)	-6(3)	0(3)
C(2)	29(4)	35(4)	38(5)	-10(3)	0(3)	0(3)
C(3)	25(4)	37(4)	39(5)	-5(4)	7(3)	-5(3)
C(4)	23(4)	46(5)	46(5)	-4(4)	7(3)	-2(4)
C(5)	29(4)	38(4)	54(5)	0(4)	9(4)	5(3)
C(6)	33(5)	39(5)	65(6)	-22(4)	1(4)	4(4)
C(7)	35(5)	60(5)	64(6)	-30(5)	-14(4)	-1(4)
C(8)	32(4)	46(5)	54(5)	-20(4)	-11(4)	9(4)
C(9)	38(5)	51(5)	52(5)	-10(4)	-23(4)	-2(4)
C(11)	35(5)	86(7)	78(7)	-33(6)	-22(5)	14(5)
C(12)	53(6)	76(7)	63(7)	-24(5)	6(5)	-24(5)
C(13)	19(4)	88(7)	71(6)	-22(5)	-2(4)	-13(4)
C(14)	47(5)	60(6)	55(6)	-22(5)	-13(4)	13(4)
C(15)	60(6)	60(6)	69(6)	-12(5)	-36(5)	-11(5)
C(16)	26(5)	97(8)	102(9)	-23(7)	12(5)	-32(5)
C(10)	33(4)	32(3)	34(4)	-5(3)	-5(3)	-2(3)
C(17)	46(4)	47(4)	39(4)	-4(3)	-6(3)	0(3)
C(18)	45(4)	50(4)	47(4)	-7(3)	-1(3)	-3(3)
C(10A)	33(4)	32(3)	34(4)	-5(3)	-5(3)	-2(3)
C(17A)	46(4)	47(4)	39(4)	-4(3)	-6(3)	0(3)
C(18A)	45(4)	50(4)	47(4)	-7(3)	-1(3)	-3(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H31 I Ni O2 P2

Ni(1)-C(2)	1.880(7)	O(2)-P(2)-C(10)	104.9(6)
Ni(1)-P(2)	2.145(2)	O(2)-P(2)-C(9)	100.1(3)
Ni(1)-P(1)	2.155(2)	C(10)-P(2)-C(9)	113.6(6)
Ni(1)-I(1)	2.4921(12)	O(2)-P(2)-C(10A)	100.8(5)
P(1)-O(1)	1.661(5)	C(10)-P(2)-C(10A)	14.6(6)
P(1)-C(8)	1.812(8)	C(9)-P(2)-C(10A)	101.2(5)
P(1)-C(7)	1.827(8)	O(2)-P(2)-NI1	106.25(19)
P(2)-O(2)	1.656(5)	C(10)-P(2)-NI1	109.9(5)
P(2)-C(10)	1.827(12)	C(9)-P(2)-NI1	120.2(3)
P(2)-C(9)	1.837(8)	C(10A)-P(2)-NI1	124.2(4)
P(2)-C(10a)	1.838(11)	C(1)-O(1)-P(1)	112.4(4)
O(1)-C(1)	1.390(8)	C(3)-O(2)-P(2)	111.3(4)
O(2)-C(3)	1.387(9)	C(6)-C(1)-O(1)	119.8(7)
C(1)-C(6)	1.378(10)	C(6)-C(1)-C(2)	123.3(7)
C(1)-C(2)	1.39(1)	O(1)-C(1)-C(2)	116.8(6)
C(2)-C(3)	1.394(10)	C(1)-C(2)-C(3)	115.7(6)
C(3)-C(4)	1.403(10)	C(1)-C(2)-NI1	122.8(6)
C(4)-C(5)	1.356(11)	C(3)-C(2)-NI1	121.5(5)
C(5)-C(6)	1.385(11)	O(2)-C(3)-C(2)	118.1(6)
C(7)-C(12)	1.512(12)	O(2)-C(3)-C(4)	119.3(7)
C(7)-C(11)	1.530(11)	C(2)-C(3)-C(4)	122.5(7)
C(8)-C(14)	1.522(9)	C(5)-C(4)-C(3)	118.4(7)
C(8)-C(13)	1.532(9)	C(4)-C(5)-C(6)	121.8(7)
C(9)-C(16)	1.508(12)	C(1)-C(6)-C(5)	118.2(7)
C(9)-C(15)	1.521(11)	C(12)-C(7)-C(11)	113.0(7)
C(10)-C(18)	1.513(13)	C(12)-C(7)-P(1)	109.4(6)
C(10)-C(17)	1.520(13)	C(11)-C(7)-P(1)	112.8(6)
C(10a)-C(18a)	1.507(12)	C(14)-C(8)-C(13)	109.6(6)
C(10a)-C(17a)	1.515(12)	C(14)-C(8)-P(1)	112.9(5)
		C(13)-C(8)-P(1)	110.0(5)
C(2)-NI1-P(2)	82.7(2)	C(16)-C(9)-C(15)	113.7(8)
C(2)-NI1-P(1)	82.4(2)	C(16)-C(9)-P(2)	108.0(6)
P(2)-NI1-P(1)	165.10(9)	C(15)-C(9)-P(2)	113.3(5)
C(2)-NI1-I(1)	178.9(2)	C(18)-C(10)-C(17)	110.80(12)
P(2)-NI1-I(1)	96.44(7)	C(18)-C(10)-P(2)	112.30(12)
P(1)-NI1-I(1)	98.46(7)	C(17)-C(10)-P(2)	111.20(12)
O(1)-P(1)-C(8)	102.7(3)	C(18A)-C(10A)-C(17A)	111.1(1)
O(1)-P(1)-C(7)	100.4(3)	C(18A)-C(10A)-P(2)	106.6(9)
C(8)-P(1)-C(7)	107.8(4)	C(17A)-C(10A)-P(2)	114.6(9)
O(1)-P(1)-NI1	105.6(2)		
C(8)-P(1)-NI1	117.5(2)		
C(7)-P(1)-NI1	119.8(3)		

Table 6. Torsion angles [°] for C18 H31 I Ni O2 P2.

C(2)-NI1-P(1)-O(1)	0.6(3)	NI1-C(2)-C(3)-C(4)	178.6(5)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	2.6(5)	O(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.4(6)
I(1)-NI1-P(1)-O(1)	-178.7(2)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-1.00(11)
C(2)-NI1-P(1)-C(8)	114.4(3)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.80(11)
P(2)-NI1-P(1)-C(8)	116.4(4)	O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	179.3(7)
I(1)-NI1-P(1)-C(8)	-64.9(3)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	2.40(12)
C(2)-NI1-P(1)-C(7)	-111.5(4)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.50(11)
P(2)-NI1-P(1)-C(7)	-109.5(5)	O(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-75.6(6)
I(1)-NI1-P(1)-C(7)	69.2(3)	C(8)-P(1)-C(7)-C(12)	177.3(6)
C(2)-NI1-P(2)-O(2)	0.8(3)	NI1-P(1)-C(7)-C(12)	39.3(7)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	-1.2(5)	O(1)-P(1)-C(7)-C(11)	57.6(6)
I(1)-NI1-P(2)-O(2)	-180.0(2)	C(8)-P(1)-C(7)-C(11)	0.5(7)
C(2)-NI1-P(2)-C(10)	113.7(7)	NI1-P(1)-C(7)-C(11)	-87.5(6)
P(1)-NI1-P(2)-C(10)	111.7(7)	O(1)-P(1)-C(8)-C(14)	-46.8(6)
I(1)-NI1-P(2)-C(10)	-67.0(6)	C(7)-P(1)-C(8)-C(14)	58.7(6)
C(2)-NI1-P(2)-C(9)	-111.7(4)	NI1-P(1)-C(8)-C(14)	-162.2(4)
P(1)-NI1-P(2)-C(9)	-113.7(5)	O(1)-P(1)-C(8)-C(13)	76.0(6)
I(1)-NI1-P(2)-C(9)	67.6(3)	C(7)-P(1)-C(8)-C(13)	-178.5(5)
C(2)-NI1-P(2)-C(10A)	116.5(6)	NI1-P(1)-C(8)-C(13)	-39.4(6)
P(1)-NI1-P(2)-C(10A)	114.5(6)	O(2)-P(2)-C(9)-C(16)	-77.0(6)
I(1)-NI1-P(2)-C(10A)	-64.2(6)	C(10)-P(2)-C(9)-C(16)	171.7(8)
C(8)-P(1)-O(1)-C(1)	-122.7(5)	C(10A)-P(2)-C(9)-C(16)	179.7(7)
C(7)-P(1)-O(1)-C(1)	126.2(5)	NI1-P(2)-C(9)-C(16)	38.6(7)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	1.0(5)	O(2)-P(2)-C(9)-C(15)	156.1(6)
C(10)-P(2)-O(2)-C(3)	-119.2(7)	C(10)-P(2)-C(9)-C(15)	44.8(9)
C(9)-P(2)-O(2)-C(3)	122.9(5)	C(10A)-P(2)-C(9)-C(15)	52.8(8)
C(10A)-P(2)-O(2)-C(3)	-133.5(6)	NI1-P(2)-C(9)-C(15)	-88.2(6)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	-2.9(5)	O(2)-P(2)-C(10)-C(18)	84.20(12)
P(1)-O(1)-C(1)-C(6)	-179.9(6)	C(9)-P(2)-C(10)-C(18)	-67.40(11)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-2.8(8)	C(10A)-P(2)-C(10)-C(18)	160(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.40(11)	NI1-P(2)-C(10)-C(18)	-29.60(14)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-179.5(6)	O(2)-P(2)-C(10)-C(17)	-40.60(13)
C(6)-C(1)-C(2)-NI1	-179.2(6)	C(9)-P(2)-C(10)-C(17)	67.80(13)
O(1)-C(1)-C(2)-NI1	3.7(1)	C(10A)-P(2)-C(10)-C(17)	35(3)
P(2)-NI1-C(2)-C(1)	178.2(6)	NI1-P(2)-C(10)-C(17)	-154.40(11)
P(1)-NI1-C(2)-C(1)	-2.3(6)	O(2)-P(2)-C(10A)-C(18A)	74.2(9)
I(1)-NI1-C(2)-C(1)	138(12)	C(10)-P(2)-C(10A)-C(18A)	-33(3)
P(2)-NI1-C(2)-C(3)	1.5(6)	C(9)-P(2)-C(10A)-C(18A)	77.0(8)
P(1)-NI1-C(2)-C(3)	-179.0(6)	NI1-P(2)-C(10A)-C(18A)	-4.10(11)
I(1)-NI1-C(2)-C(3)	-39(12)	O(2)-P(2)-C(10A)-C(17A)	-49.1(1)
P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	4.3(8)	C(10)-P(2)-C(10A)-C(17A)	-157(4)
P(2)-O(2)-C(3)-C(4)	-178.2(5)	C(9)-P(2)-C(10A)-C(17A)	53.60(11)
C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	179.1(6)	NI1-P(2)-C(10A)-C(17A)	-167.5(8)
NI1-C(2)-C(3)-O(2)	-4.0(9)		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	1.7(1)		

5. Rapporté cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}$, 2a.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H33 Cl Ni O2 P2.

Identification code	vale14
Empirical formula	C15 H33 Cl Ni O2 P2
Formula weight	401.51
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 8.7295(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.9371(2) Å $\beta = 90^\circ$ c = 17.0320(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2072.18(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.287 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.003 mm ⁻¹
F(000)	856
Crystal size	0.27 x 0.21 x 0.06 mm
Theta range for data collection	4.10 to 72.90°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	16799
Independent reflections	4078 [R _{int} = 0.048]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8400 and 0.4500
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4078 / 0 / 198
Goodness-of-fit on F ²	1.013
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0417, wR ₂ = 0.0900
R indices (all data)	R ₁ = 0.0447, wR ₂ = 0.0915
Absolute structure parameter	0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.471 and -0.271 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Cl Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	1513 (1)	1275 (1)	3102 (1)	23 (1)
Cl (1)	670 (1)	2747 (1)	3326 (1)	45 (1)
P (2)	2411 (1)	1550 (1)	1948 (1)	27 (1)
P (1)	864 (1)	665 (1)	4215 (1)	22 (1)
O (2)	2899 (3)	521 (2)	1572 (1)	40 (1)
O (1)	1102 (3)	-493 (1)	4142 (1)	32 (1)
C (3)	2404 (5)	-277 (2)	2050 (2)	42 (1)
C (2)	2310 (5)	-15 (2)	2904 (2)	41 (1)
C (1)	1498 (4)	-788 (2)	3366 (2)	39 (1)
C (7)	1102 (4)	2067 (2)	1225 (2)	38 (1)
C (6)	4201 (4)	2218 (3)	1849 (2)	44 (1)
C (5)	2046 (3)	961 (2)	5067 (2)	31 (1)
C (4)	-1112 (3)	793 (3)	4544 (2)	38 (1)
C (14)	1764 (5)	2144 (3)	399 (2)	58 (1)
C (15)	-383 (4)	1486 (3)	1233 (2)	58 (1)
C (13)	3974 (6)	3282 (3)	2004 (4)	82 (2)
C (12)	5415 (4)	1796 (3)	2402 (3)	60 (1)
C (11)	3738 (4)	914 (3)	4841 (2)	42 (1)
C (10)	1639 (5)	1943 (2)	5404 (2)	43 (1)
C (9)	-2176 (4)	576 (4)	3858 (3)	70 (1)
C (8)	-1484 (5)	195 (3)	5265 (3)	63 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacementparameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Cl Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(3A)	3132	-816	1984	51
H(3B)	1386	-496	1868	51
H(2)	3390	-11	3100	49
H(1A)	554	-975	3083	46
H(1B)	2168	-1360	3397	46
H(7)	847	2731	1403	46
H(6)	4574	2141	1297	53
H(5)	1853	468	5482	37
H(4)	-1266	1481	4690	45
H(14A)	2092	1508	220	87
H(14B)	2645	2580	403	87
H(14C)	980	2395	41	87
H(15A)	-1148	1803	901	86
H(15B)	-770	1442	1772	86
H(15C)	-184	839	1031	86
H(13A)	3536	3372	2529	123
H(13B)	3275	3550	1610	123
H(13C)	4963	3612	1973	123
H(12A)	6393	2125	2319	91
H(12B)	5539	1110	2292	91
H(12C)	5087	1882	2948	91
H(11A)	3954	1394	4436	63
H(11B)	3977	273	4638	63
H(11C)	4370	1044	5305	63
H(10A)	2399	2125	5800	65
H(10B)	622	1915	5646	65
H(10C)	1635	2420	4981	65
H(9A)	-1986	-77	3668	105
H(9B)	-1985	1035	3433	105
H(9C)	-3243	631	4031	105
H(8A)	-2475	396	5480	95
H(8B)	-685	287	5662	95
H(8C)	-1533	-485	5119	95

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Cl Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	32 (1)	20 (1)	17 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
Cl (1)	77 (1)	28 (1)	31 (1)	4 (1)	14 (1)	19 (1)
P (2)	35 (1)	26 (1)	19 (1)	3 (1)	4 (1)	5 (1)
P (1)	26 (1)	23 (1)	19 (1)	2 (1)	1 (1)	0 (1)
O (2)	67 (2)	31 (1)	22 (1)	1 (1)	12 (1)	12 (1)
O (1)	46 (1)	24 (1)	25 (1)	3 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (3)	72 (2)	26 (1)	28 (2)	-1 (1)	7 (2)	7 (2)
C (2)	67 (2)	24 (1)	32 (2)	2 (1)	10 (2)	2 (2)
C (1)	63 (2)	22 (1)	31 (1)	0 (1)	8 (2)	-3 (2)
C (7)	47 (2)	42 (2)	25 (1)	5 (1)	0 (1)	14 (2)
C (6)	39 (2)	50 (2)	43 (2)	11 (2)	8 (2)	-2 (2)
C (5)	40 (2)	33 (1)	19 (1)	5 (1)	-5 (1)	-3 (1)
C (4)	31 (2)	42 (2)	39 (2)	4 (1)	6 (1)	1 (1)
C (14)	73 (3)	75 (3)	26 (2)	16 (2)	4 (2)	23 (2)
C (15)	48 (2)	82 (3)	44 (2)	4 (2)	-19 (2)	-2 (2)
C (13)	69 (3)	40 (2)	137 (5)	5 (3)	12 (3)	-21 (2)
C (12)	36 (2)	87 (3)	58 (2)	15 (2)	-3 (2)	-6 (2)
C (11)	34 (2)	59 (2)	34 (2)	3 (1)	-9 (1)	-8 (2)
C (10)	68 (2)	32 (2)	29 (2)	-4 (1)	-5 (2)	-7 (2)
C (9)	27 (2)	102 (4)	82 (3)	-6 (3)	-7 (2)	-6 (2)
C (8)	44 (2)	73 (3)	73 (3)	25 (2)	27 (2)	-3 (2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C15 H33 Cl Ni O2 P2

Ni (1) -C (2)	1.957 (3)	O (2) -P (2) -C (7)	104.26 (14)
Ni (1) -P (2)	2.1504 (8)	C (6) -P (2) -C (7)	105.80 (16)
Ni (1) -P (1)	2.1544 (8)	O (2) -P (2) -NI1	107.32 (8)
Ni (1) -Cl (1)	2.2125 (8)	C (6) -P (2) -NI1	119.13 (12)
P (2) -O (2)	1.627 (2)	C (7) -P (2) -NI1	117.24 (11)
P (2) -C (6)	1.826 (3)	O (1) -P (1) -C (4)	103.90 (14)
P (2) -C (7)	1.827 (3)	O (1) -P (1) -C (5)	102.21 (13)
P (1) -O (1)	1.632 (2)	C (4) -P (1) -C (5)	105.54 (15)
P (1) -C (4)	1.822 (3)	O (1) -P (1) -NI1	106.87 (8)
P (1) -C (5)	1.827 (3)	C (4) -P (1) -NI1	118.78 (11)
O (2) -C (3)	1.445 (4)	C (5) -P (1) -NI1	117.48 (10)
O (1) -C (1)	1.427 (3)	C (3) -O (2) -P (2)	112.29 (18)
C (3) -C (2)	1.503 (4)	C (1) -O (1) -P (1)	112.68 (17)
C (2) -C (1)	1.510 (4)	O (2) -C (3) -C (2)	112.0 (3)
C (7) -C (14)	1.525 (4)	C (3) -C (2) -C (1)	110.9 (3)
C (7) -C (15)	1.529 (5)	C (3) -C (2) -NI1	114.2 (2)
C (6) -C (13)	1.520 (5)	C (1) -C (2) -NI1	113.5 (2)
C (6) -C (12)	1.535 (5)	O (1) -C (1) -C (2)	113.0 (2)
C (5) -C (10)	1.526 (4)	C (14) -C (7) -C (15)	111.5 (3)
C (5) -C (11)	1.528 (4)	C (14) -C (7) -P (2)	114.4 (2)
C (4) -C (8)	1.519 (5)	C (15) -C (7) -P (2)	108.4 (2)
C (4) -C (9)	1.523 (5)	C (13) -C (6) -C (12)	110.9 (4)
		C (13) -C (6) -P (2)	111.7 (3)
C (2) -NI1 -P (2)	82.96 (9)	C (12) -C (6) -P (2)	109.8 (2)
C (2) -NI1 -P (1)	83.21 (9)	C (10) -C (5) -C (11)	111.0 (3)
P (2) -NI1 -P (1)	166.13 (3)	C (10) -C (5) -P (1)	111.7 (2)
C (2) -NI1 -Cl1	178.63 (13)	C (11) -C (5) -P (1)	109.7 (2)
P (2) -NI1 -Cl1	96.56 (3)	C (8) -C (4) -C (9)	112.4 (3)
P (1) -NI1 -Cl1	97.24 (3)	C (8) -C (4) -P (1)	113.4 (3)
O (2) -P (2) -C (6)	100.89 (15)	C (9) -C (4) -P (1)	108.8 (3)

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H33 Cl Ni O2 P2.

C(2)-NI1-P(2)-O(2)	9.70(16)	P(1)-NI1-C(2)-C(1)	26.3(2)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	14.1(2)	CL1-NI1-C(2)-C(1)	136(4)
CL1-NI1-P(2)-O(2)	-171.59(11)	P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	26.9(4)
C(2)-NI1-P(2)-C(6)	-103.89(18)	C(3)-C(2)-C(1)-O(1)	-168.0(3)
P(1)-NI1-P(2)-C(6)	-99.5(2)	NI1-C(2)-C(1)-O(1)	-37.9(4)
CL1-NI1-P(2)-C(6)	74.82(14)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	-55.4(3)
C(2)-NI1-P(2)-C(7)	126.50(18)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	50.5(3)
P(1)-NI1-P(2)-C(7)	130.88(18)	NI1-P(2)-C(7)-C(14)	-173.9(3)
CL1-NI1-P(2)-C(7)	-54.79(13)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	69.7(3)
C(2)-NI1-P(1)-O(1)	-11.06(15)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	175.6(3)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	-15.44(19)	NI1-P(2)-C(7)-C(15)	-48.7(3)
CL1-NI1-P(1)-O(1)	170.24(9)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	168.2(3)
C(2)-NI1-P(1)-C(4)	-127.99(18)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	59.8(4)
P(2)-NI1-P(1)-C(4)	-132.37(19)	NI1-P(2)-C(6)-C(13)	-74.8(3)
CL1-NI1-P(1)-C(4)	53.31(14)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	-68.3(3)
C(2)-NI1-P(1)-C(5)	102.95(17)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	-176.7(3)
P(2)-NI1-P(1)-C(5)	98.57(18)	NI1-P(2)-C(6)-C(12)	48.7(3)
CL1-NI1-P(1)-C(5)	-75.75(12)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-162.7(2)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	133.8(3)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	-54.3(3)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	-116.7(3)	NI1-P(1)-C(5)-C(10)	80.7(2)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	8.4(3)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	73.9(2)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	120.2(2)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	-177.7(2)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	-130.2(2)	NI1-P(1)-C(5)-C(11)	-42.7(3)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	-6.2(2)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	51.9(3)
P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	-28.9(4)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	-55.3(3)
O(2)-C(3)-C(2)-C(1)	168.7(3)	NI1-P(1)-C(4)-C(8)	170.4(3)
O(2)-C(3)-C(2)-NI1	38.9(4)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	-74.0(3)
P(2)-NI1-C(2)-C(3)	-26.3(3)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	178.9(3)
P(1)-NI1-C(2)-C(3)	154.7(3)	NI1-P(1)-C(4)-C(9)	44.5(3)
CL1-NI1-C(2)-C(3)	-96(4)		
P(2)-NI1-C(2)-C(1)	-154.8(3)		

7. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{I}$, 2c.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H33 I Ni O2 P2.

Identification code	valer13
Empirical formula	C15 H33 I Ni O2 P2
Formula weight	492.96
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 8.8178(1) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 12.8678(2) Å $\beta = 93.163(1)^\circ$ c = 18.3162(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2075.09(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.578 Mg/m ³
Absorption coefficient	14.495 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.23 x 0.15 x 0.06 mm
Theta range for data collection	4.20 to 72.89°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 15, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	25256
Independent reflections	4108 [R _{int} = 0.053]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5500 and 0.2200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4108 / 8 / 208
Goodness-of-fit on F ²	0.976
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0913
R indices (all data)	R1 = 0.0539, wR2 = 0.0957
Largest diff. peak and hole	0.977 and -0.484 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 I Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	1	2526 (1)	8671 (1)	2109 (1)	26 (1)
I (1)	1	2440 (1)	10604 (1)	1858 (1)	41 (1)
P (1)	1	3144 (1)	8209 (1)	1035 (1)	25 (1)
P (2)	1	1906 (1)	8740 (1)	3229 (1)	25 (1)
O (1)	1	3400 (3)	6955 (2)	1059 (2)	35 (1)
O (2)	1	1827 (4)	7546 (2)	3523 (1)	35 (1)
C (1)	0.625 (9)	3022 (15)	6475 (12)	1746 (7)	25 (3)
C (2)	0.625 (9)	2233 (10)	7152 (5)	2237 (4)	29 (2)
C (3)	0.625 (9)	2126 (14)	6764 (8)	2989 (5)	24 (3)
C (1A)	0.375 (9)	3440 (30)	6560 (20)	1774 (12)	25 (3)
C (2A)	0.375 (9)	3092 (18)	7244 (9)	2367 (6)	29 (2)
C (3A)	0.375 (9)	2530 (30)	6834 (15)	3032 (9)	24 (3)
C (4)	1	4937 (5)	8704 (3)	720 (2)	29 (1)
C (5)	1	1760 (5)	8314 (3)	259 (2)	33 (1)
C (6)	1	20 (5)	9254 (3)	3385 (2)	32 (1)
C (7)	1	3226 (5)	9314 (4)	3925 (2)	38 (1)
C (8)	1	6139 (5)	8629 (4)	1345 (2)	41 (1)
C (9)	1	5428 (5)	8156 (3)	28 (2)	35 (1)
C (10)	1	1813 (5)	9363 (3)	-137 (2)	37 (1)
C (11)	1	167 (5)	8083 (4)	519 (3)	43 (1)
C (12)	1	-1116 (5)	8815 (4)	2803 (3)	44 (1)
C (13)	1	-499 (6)	9028 (4)	4155 (3)	49 (1)
C (14)	1	3049 (7)	10486 (4)	4015 (3)	52 (1)
C (15)	1	4830 (5)	9026 (4)	3749 (3)	48 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 I Ni O2 P2.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	0.625(9)	3972	6230	2003	30
H(1B)	0.625(9)	2379	5859	1635	30
H(2)	0.625(9)	1158	7069	2041	34
H(3A)	0.625(9)	1308	6237	2990	29
H(3B)	0.625(9)	3091	6412	3140	29
H(1A1)	0.375(9)	4466	6278	1886	30
H(1A2)	0.375(9)	2720	5972	1778	30
H(2A)	0.375(9)	4158	7385	2556	34
H(3A1)	0.375(9)	3387	6493	3309	29
H(3A2)	0.375(9)	1777	6286	2896	29
H(4)	1	4790	9457	600	34
H(5)	1	2005	7762	-100	39
H(6)	1	54	10025	3321	38
H(7)	1	3020	8984	4404	46
H(8A)	1	6277	7899	1488	61
H(8B)	1	5814	9030	1763	61
H(8C)	1	7101	8908	1187	61
H(9A)	1	6344	8492	-140	53
H(9B)	1	4611	8204	-355	53
H(9C)	1	5644	7424	138	53
H(10A)	1	1027	9379	-536	55
H(10B)	1	2813	9455	-336	55
H(10C)	1	1632	9925	209	55
H(11A)	1	-76	8581	900	65
H(11B)	1	143	7376	717	65
H(11C)	1	-582	8145	106	65
H(12A)	1	-1102	8054	2826	66
H(12B)	1	-836	9043	2318	66
H(12C)	1	-2137	9068	2893	66
H(13A)	1	-1463	9385	4223	73
H(13B)	1	272	9277	4519	73
H(13C)	1	-639	8278	4214	73
H(14A)	1	2065	10637	4215	78
H(14B)	1	3102	10825	3537	78
H(14C)	1	3866	10750	4349	78
H(15A)	1	5076	9351	3286	73
H(15B)	1	4911	8269	3705	73
H(15C)	1	5543	9271	4141	73

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 I Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	39(1)	23(1)	16(1)	0(1)	4(1)	1(1)
I(1)	72(1)	23(1)	27(1)	1(1)	10(1)	2(1)
P(1)	33(1)	26(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
P(2)	34(1)	26(1)	15(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)
O(1)	53(2)	28(2)	25(2)	-1(1)	9(1)	12(1)
O(2)	59(2)	30(2)	18(1)	3(1)	9(1)	-3(1)
C(1)	23(8)	26(4)	27(2)	3(2)	8(4)	-9(5)
C(2)	35(5)	25(3)	26(3)	3(2)	6(3)	0(4)
C(3)	22(8)	21(3)	30(2)	2(2)	2(3)	-6(3)
C(1A)	23(8)	26(4)	27(2)	3(2)	8(4)	-9(5)
C(2A)	35(5)	25(3)	26(3)	3(2)	6(3)	0(4)
C(3A)	22(8)	21(3)	30(2)	2(2)	2(3)	-6(3)
C(4)	32(2)	31(2)	22(2)	3(2)	2(2)	4(2)
C(5)	36(2)	40(3)	22(2)	-9(2)	2(2)	5(2)
C(6)	39(3)	34(2)	22(2)	-3(2)	5(2)	-2(2)
C(7)	43(3)	47(3)	23(2)	1(2)	-4(2)	-15(2)
C(8)	37(3)	58(3)	27(2)	4(2)	-1(2)	1(2)
C(9)	39(3)	39(3)	29(2)	1(2)	10(2)	6(2)
C(10)	42(3)	46(3)	22(2)	0(2)	-3(2)	9(2)
C(11)	37(3)	53(3)	39(3)	-2(2)	-4(2)	-1(2)
C(12)	37(3)	58(3)	38(3)	-4(2)	0(2)	3(2)
C(13)	46(3)	71(4)	30(2)	-5(2)	11(2)	-2(3)
C(14)	76(4)	43(3)	36(3)	-11(2)	0(3)	-20(3)
C(15)	37(3)	63(4)	45(3)	9(2)	-6(2)	-14(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C15 H33 I Ni O2 P2

Ni(1)-C(2a)	1.954(12)	O(1)-P(1)-C(4)	103.48(18)
Ni(1)-C(2)	1.986(7)	C(5)-P(1)-C(4)	106.34(19)
Ni(1)-P(2)	2.1524(11)	O(1)-P(1)-NI1	106.84(11)
Ni(1)-P(1)	2.1546(11)	C(5)-P(1)-NI1	119.88(14)
Ni(1)-I(1)	2.5307(7)	C(4)-P(1)-NI1	117.31(14)
P(1)-O(1)	1.629(3)	O(2)-P(2)-C(6)	103.47(18)
P(1)-C(5)	1.826(4)	O(2)-P(2)-C(7)	100.72(19)
P(1)-C(4)	1.827(4)	C(6)-P(2)-C(7)	107.1(2)
P(2)-O(2)	1.631(3)	O(2)-P(2)-NI1	107.12(11)
P(2)-C(6)	1.827(4)	C(6)-P(2)-NI1	116.44(14)
P(2)-C(7)	1.834(4)	C(7)-P(2)-NI1	119.64(15)
O(1)-C(1a)	1.40(3)	C(1A)-O(1)-C(1)	15.30(14)
O(1)-C(1)	1.456(14)	C(1A)-O(1)-P(1)	112.2(1)
O(2)-C(3)	1.438(8)	C(1)-O(1)-P(1)	113.9(5)
O(2)-C(3a)	1.446(13)	C(3)-O(2)-C(3A)	14.80(14)
C(1)-C(2)	1.456(9)	C(3)-O(2)-P(2)	114.9(4)
C(2)-C(3)	1.473(9)	C(3A)-O(2)-P(2)	111.3(7)
C(1a)-C(2a)	1.440(13)	O(1)-C(1)-C(2)	114.80(12)
C(2a)-C(3a)	1.441(13)	C(1)-C(2)-C(3)	115.6(8)
C(4)-C(8)	1.520(6)	C(1)-C(2)-NI1	116.5(7)
C(4)-C(9)	1.533(5)	C(3)-C(2)-NI1	117.3(6)
C(5)-C(10)	1.534(6)	O(2)-C(3)-C(2)	115.0(8)
C(5)-C(11)	1.537(6)	O(1)-C(1A)-C(2A)	119(2)
C(6)-C(12)	1.529(6)	C(1A)-C(2A)-C(3A)	120.80(14)
C(6)-C(13)	1.535(6)	C(1A)-C(2A)-NI1	116.80(15)
C(7)-C(15)	1.514(7)	C(3A)-C(2A)-NI1	116.9(1)
C(7)-C(14)	1.527(6)	C(2A)-C(3A)-O(2)	118.30(14)
C(2A)-NI1-C(2)	23.1(4)	C(8)-C(4)-C(9)	112.1(4)
C(2A)-NI1-P(2)	83.3(3)	C(8)-C(4)-P(1)	108.7(3)
C(2)-NI1-P(2)	83.52(19)	C(9)-C(4)-P(1)	112.9(3)
C(2A)-NI1-P(1)	83.5(3)	C(10)-C(5)-C(11)	111.6(4)
C(2)-NI1-P(1)	82.93(19)	C(10)-C(5)-P(1)	113.4(3)
P(2)-NI1-P(1)	166.33(5)	C(11)-C(5)-P(1)	109.1(3)
C(2A)-NI1-I(1)	166.6(5)	C(12)-C(6)-C(13)	110.7(4)
C(2)-NI1-I(1)	170.3(3)	C(12)-C(6)-P(2)	108.9(3)
P(2)-NI1-I(1)	97.26(4)	C(13)-C(6)-P(2)	113.3(3)
P(1)-NI1-I(1)	96.40(4)	C(15)-C(7)-C(14)	111.5(4)
O(1)-P(1)-C(5)	100.43(18)	C(15)-C(7)-P(2)	108.5(3)
		C(14)-C(7)-P(2)	114.1(3)

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H33 I Ni O2 P2.

C(2A)-NI1-P(1)-O(1)	9.6(5)	P(1)-NI1-C(2)-C(3)	164.4(7)
C(2)-NI1-P(1)-O(1)	-13.7(3)	I(1)-NI1-C(2)-C(3)	-108.90(11)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	-6.1(3)	C(3A)-O(2)-C(3)-C(2)	-88.0(4)
I(1)-NI1-P(1)-O(1)	176.06(12)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	-8.6(1)
C(2A)-NI1-P(1)-C(5)	122.7(5)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	159.9(8)
C(2)-NI1-P(1)-C(5)	99.4(3)	NI1-C(2)-C(3)-O(2)	16.50(11)
P(2)-NI1-P(1)-C(5)	107.0(3)	C(1)-O(1)-C(1A)-C(2A)	-93.0(6)
I(1)-NI1-P(1)-C(5)	-70.86(17)	P(1)-O(1)-C(1A)-C(2A)	7.0(2)
C(2A)-NI1-P(1)-C(4)	-105.9(5)	O(1)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	55.10(19)
C(2)-NI1-P(1)-C(4)	-129.2(3)	O(1)-C(1A)-C(2A)-NI1	2.0(2)
P(2)-NI1-P(1)-C(4)	-121.6(3)	C(2)-NI1-C(2A)-C(1A)	80.10(17)
I(1)-NI1-P(1)-C(4)	60.56(16)	P(2)-NI1-C(2A)-C(1A)	169.20(14)
C(2A)-NI1-P(2)-O(2)	-15.3(5)	P(1)-NI1-C(2A)-C(1A)	-7.10(14)
C(2)-NI1-P(2)-O(2)	8.0(3)	I(1)-NI1-C(2A)-C(1A)	-97.60(19)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	0.4(3)	C(2)-NI1-C(2A)-C(3A)	-74.10(17)
I(1)-NI1-P(2)-O(2)	178.27(13)	P(2)-NI1-C(2A)-C(3A)	15.10(14)
C(2A)-NI1-P(2)-C(6)	-130.4(5)	P(1)-NI1-C(2A)-C(3A)	-161.20(15)
C(2)-NI1-P(2)-C(6)	-107.2(3)	I(1)-NI1-C(2A)-C(3A)	108.30(18)
P(1)-NI1-P(2)-C(6)	-114.8(3)	C(1A)-C(2A)-C(3A)-O(2)	-163.90(19)
I(1)-NI1-P(2)-C(6)	63.09(16)	NI1-C(2A)-C(3A)-O(2)	-11.0(3)
C(2A)-NI1-P(2)-C(7)	98.3(5)	C(3)-O(2)-C(3A)-C(2A)	104.0(5)
C(2)-NI1-P(2)-C(7)	121.5(3)	P(2)-O(2)-C(3A)-C(2A)	-3.0(2)
P(1)-NI1-P(2)-C(7)	113.9(3)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	-74.4(3)
I(1)-NI1-P(2)-C(7)	-68.20(19)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	-179.7(3)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1A)	-136.90(11)	NI1-P(1)-C(4)-C(8)	43.0(3)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1A)	113.30(11)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	50.6(3)
NI1-P(1)-O(1)-C(1A)	-11.10(11)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	-54.7(3)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	-120.4(6)	NI1-P(1)-C(4)-C(9)	168.0(2)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	129.8(6)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-153.0(3)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	5.4(6)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	-45.5(3)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	121.8(6)	NI1-P(1)-C(5)-C(10)	90.5(3)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	-127.6(6)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	81.8(3)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	-1.8(6)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	-170.6(3)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3A)	137.30(12)	NI1-P(1)-C(5)-C(11)	-34.6(4)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3A)	-112.00(12)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	-75.5(3)
NI1-P(2)-O(2)-C(3A)	13.80(12)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	178.7(3)
C(1A)-O(1)-C(1)-C(2)	97(5)	NI1-P(2)-C(6)-C(12)	41.8(3)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	10.5(1)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	48.2(4)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-167.6(8)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	-57.7(4)
O(1)-C(1)-C(2)-NI1	-23.80(11)	NI1-P(2)-C(6)-C(13)	165.4(3)
C(2A)-NI1-C(2)-C(1)	-68.80(12)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	80.0(3)
P(2)-NI1-C(2)-C(1)	-156.9(8)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	-172.1(3)
P(1)-NI1-C(2)-C(1)	21.3(8)	NI1-P(2)-C(7)-C(15)	-36.9(4)
I(1)-NI1-C(2)-C(1)	107.90(12)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	-155.0(3)
C(2A)-NI1-C(2)-C(3)	74.40(12)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	-47.1(4)
P(2)-NI1-C(2)-C(3)	-13.8(7)	NI1-P(2)-C(7)-C(14)	88.1(4)

8. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{III}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{NCCH}_3[\text{O}_3\text{SCF}_3]$, 1e.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S.

Identification code	vale15
Empirical formula	C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S
Formula weight	590.20
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 20.0267(4) Å a = 90° b = 12.6735(2) Å b = 102.516(1)° c = 33.2826(6) Å g = 90°
Volume	8246.7(3) Å ³
Z	12
Density (calculated)	1.426 g/cm ³
Absorption coefficient	3.287 mm ⁻¹
F(000)	3696
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.02 mm
Theta range for data collection	2.26 to 68.97°
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -15 ≤ k ≤ 15, -40 ≤ l ≤ 39
Reflections collected	113163
Independent reflections	15170 [R _{int} = 0.038]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.7100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	15170 / 0 / 946
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0974
R indices (all data)	R ₁ = 0.0521, wR ₂ = 0.1056
Largest diff. peak and hole	0.627 and -0.472 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni(11)	4708(1)	1733(1)	925(1)	23(1)
P(11)	5061(1)	148(1)	1102(1)	24(1)
P(12)	4624(1)	3348(1)	703(1)	24(1)
O(11)	5820(1)	36(1)	986(1)	29(1)
O(12)	5362(1)	3628(1)	585(1)	29(1)
N(11)	3822(1)	1565(2)	1014(1)	29(1)
C(11)	6030(1)	985(2)	845(1)	25(1)
C(12)	5579(1)	1834(2)	802(1)	23(1)
C(13)	5808(1)	2763(2)	646(1)	24(1)
C(14)	6443(1)	2857(2)	550(1)	27(1)
C(15)	6873(1)	1986(2)	608(1)	30(1)
C(16)	6672(1)	1037(2)	757(1)	30(1)
C(17)	4573(1)	-926(2)	818(1)	28(1)
C(18)	5258(1)	-166(2)	1648(1)	30(1)
C(19)	4001(1)	3515(2)	216(1)	30(1)
C(110)	4512(1)	4460(2)	1027(1)	33(1)
C(111)	4490(1)	-715(2)	356(1)	38(1)
C(112)	4876(1)	-2019(2)	938(1)	35(1)
C(113)	4607(1)	-305(2)	1814(1)	40(1)
C(114)	5731(1)	692(2)	1878(1)	42(1)
C(115)	4142(2)	2690(2)	-87(1)	46(1)
C(116)	3981(1)	4626(2)	41(1)	41(1)
C(117)	3794(1)	4440(2)	1124(1)	44(1)
C(118)	5076(1)	4455(2)	1419(1)	43(1)
C(119)	3288(1)	1446(2)	1075(1)	31(1)
C(120)	2609(1)	1293(2)	1152(1)	45(1)
C(1)	680(1)	1452(2)	992(1)	37(1)
S(11)	623(1)	2464(1)	597(1)	33(1)
F(11)	97(1)	1329(2)	1112(1)	62(1)
F(12)	853(1)	525(1)	861(1)	69(1)
F(13)	1158(1)	1691(2)	1325(1)	56(1)
O(13)	1286(1)	2426(2)	498(1)	51(1)
O(14)	479(1)	3399(1)	803(1)	44(1)
O(15)	70(1)	2092(2)	282(1)	64(1)
Ni(21)	1950(1)	6542(1)	2298(1)	26(1)
P(21)	1973(1)	8160(1)	2499(1)	30(1)
P(22)	1650(1)	4935(1)	2127(1)	26(1)
O(21)	1262(1)	8360(1)	2662(1)	36(1)
O(22)	903(1)	4762(1)	2254(1)	30(1)
N(21)	2815(1)	6502(2)	2166(1)	31(1)
C(21)	855(1)	7453(2)	2622(1)	31(1)
C(22)	1102(1)	6559(2)	2455(1)	26(1)
C(23)	681(1)	5669(2)	2419(1)	27(1)

C (24)	64 (1)	5645 (2)	2539 (1)	31 (1)
C (25)	-150 (1)	6563 (2)	2706 (1)	35 (1)
C (26)	241 (1)	7478 (2)	2746 (1)	36 (1)
C (27)	2623 (2)	8587 (2)	2941 (1)	50 (1)
C (28)	1922 (2)	9106 (2)	2081 (1)	46 (1)
C (29)	1447 (1)	4571 (2)	1585 (1)	32 (1)
C (210)	2190 (1)	3929 (2)	2418 (1)	33 (1)
C (211)	3326 (2)	8653 (3)	2826 (1)	80 (1)
C (212)	2622 (2)	7843 (3)	3297 (1)	75 (1)
C (213)	1943 (2)	10227 (3)	2215 (1)	64 (1)
C (214)	1279 (2)	8860 (3)	1752 (1)	57 (1)
C (215)	2089 (1)	4328 (2)	1421 (1)	44 (1)
C (216)	1030 (1)	5463 (2)	1341 (1)	38 (1)
C (217)	2422 (2)	4285 (2)	2866 (1)	46 (1)
C (218)	1839 (2)	2851 (2)	2384 (1)	51 (1)
C (219)	3350 (1)	6489 (2)	2103 (1)	33 (1)
C (220)	4045 (1)	6490 (3)	2036 (1)	45 (1)
C (2)	4014 (1)	1987 (2)	2675 (1)	39 (1)
S (21)	4044 (1)	2842 (1)	2240 (1)	39 (1)
F (21)	3410 (1)	1992 (2)	2772 (1)	79 (1)
F (22)	4164 (1)	995 (1)	2607 (1)	67 (1)
F (23)	4468 (1)	2267 (2)	3013 (1)	57 (1)
O (23)	4726 (1)	2694 (2)	2190 (1)	77 (1)
O (24)	3893 (1)	3866 (2)	2375 (1)	53 (1)
O (25)	3517 (1)	2405 (2)	1925 (1)	75 (1)
Ni (31)	8604 (1)	7040 (1)	743 (1)	24 (1)
P (31)	8524 (1)	5332 (1)	676 (1)	25 (1)
P (32)	8385 (1)	8692 (1)	829 (1)	27 (1)
O (31)	7789 (1)	5005 (1)	789 (1)	30 (1)
O (32)	7686 (1)	8712 (1)	1015 (1)	29 (1)
N (31)	9492 (1)	7261 (2)	656 (1)	28 (1)
C (31)	7471 (1)	5870 (2)	926 (1)	26 (1)
C (32)	7763 (1)	6861 (2)	901 (1)	25 (1)
C (33)	7418 (1)	7706 (2)	1037 (1)	26 (1)
C (34)	6834 (1)	7588 (2)	1191 (1)	29 (1)
C (35)	6576 (1)	6578 (2)	1213 (1)	31 (1)
C (36)	6892 (1)	5705 (2)	1081 (1)	30 (1)
C (37)	9128 (1)	4532 (2)	1037 (1)	33 (1)
C (38)	8450 (1)	4784 (2)	165 (1)	31 (1)
C (39)	8993 (1)	9404 (2)	1223 (1)	35 (1)
C (310)	8154 (1)	9527 (2)	373 (1)	36 (1)
C (311)	9179 (2)	4965 (2)	1472 (1)	47 (1)
C (312)	8941 (1)	3357 (2)	1009 (1)	43 (1)
C (313)	9142 (1)	4812 (2)	42 (1)	40 (1)
C (314)	7899 (1)	5375 (2)	-142 (1)	44 (1)
C (315)	9196 (1)	8696 (2)	1602 (1)	45 (1)
C (316)	8718 (1)	10477 (2)	1328 (1)	42 (1)
C (318)	7601 (2)	8974 (2)	53 (1)	50 (1)
C (319)	10030 (1)	7484 (2)	627 (1)	28 (1)
C (320)	10716 (1)	7783 (2)	596 (1)	36 (1)
C (3)	2708 (2)	7740 (3)	496 (1)	52 (1)
S (31)	2660 (1)	7845 (1)	1028 (1)	53 (1)
F (31)	3099 (1)	6979 (2)	421 (1)	106 (1)

F(32)	2101(1)	7628(2)	246(1)	74(1)
F(33)	2985(1)	8613(2)	371(1)	81(1)
O(33)	2239(2)	8737(2)	1024(1)	99(1)
O(34)	3349(1)	7928(3)	1240(1)	99(1)
O(35)	2315(1)	6888(3)	1086(1)	104(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S.

	x	y	z	U_{eq}
H(14)	6581	3501	446	33
H(15)	7313	2038	546	36
H(16)	6967	443	796	36
H(17)	4106	-910	880	33
H(18)	5514	-849	1685	36
H(19)	3538	3363	270	36
H(110)	4556	5124	872	40
H(11A)	4943	-672	289	57
H(11B)	4246	-48	284	57
H(11C)	4229	-1292	199	57
H(11D)	4591	-2557	772	52
H(11E)	4890	-2147	1230	52
H(11F)	5340	-2053	889	52
H(11G)	4731	-528	2103	60
H(11H)	4314	-841	1652	60
H(11I)	4360	367	1795	60
H(11J)	5473	1350	1877	62
H(11K)	6112	809	1741	62
H(11L)	5910	467	2162	62
H(11M)	3785	2723	-340	69
H(11N)	4145	1987	35	69
H(11O)	4588	2829	-153	69
H(11P)	4435	4816	-1	61
H(11Q)	3845	5125	233	61
H(11R)	3650	4653	-223	61
H(11S)	3757	3831	1299	65
H(11T)	3449	4385	866	65
H(11U)	3721	5091	1267	65
H(11V)	5037	5090	1580	65
H(11W)	5523	4443	1345	65
H(11X)	5027	3828	1582	65
H(12A)	2276	1696	950	67
H(12B)	2600	1538	1430	67
H(12C)	2491	542	1127	67
H(24)	-208	5023	2509	37
H(25)	-570	6562	2794	42
H(26)	90	8104	2856	43
H(27)	2499	9308	3022	59
H(28)	2326	8984	1956	55
H(29)	1156	3923	1554	39
H(210)	2607	3861	2300	40
H(21A)	3657	8968	3055	120
H(21B)	3290	9091	2580	120
H(21C)	3477	7943	2771	120
H(21D)	2719	7123	3217	113
H(21E)	2172	7860	3368	113
H(21F)	2973	8062	3535	113

H (21G)	1884	10689	1974	96
H (21H)	2385	10374	2400	96
H (21I)	1574	10358	2360	96
H (21J)	872	8976	1865	86
H (21K)	1292	8122	1665	86
H (21L)	1261	9323	1514	86
H (21M)	1955	4118	1131	66
H (21N)	2344	3752	1581	66
H (21O)	2378	4958	1445	66
H (21P)	1322	6083	1341	57
H (21Q)	647	5646	1468	57
H (21R)	852	5232	1057	57
H (21S)	2021	4400	2984	69
H (21T)	2682	4944	2876	69
H (21U)	2713	3739	3023	69
H (21V)	2148	2331	2544	76
H (21W)	1721	2633	2094	76
H (21X)	1421	2898	2491	76
H (22A)	4334	6939	2243	68
H (22B)	4043	6764	1760	68
H (22C)	4224	5768	2060	68
H (34)	6616	8183	1280	35
H (35)	6177	6482	1319	37
H (36)	6715	5015	1097	36
H (37)	9587	4609	968	39
H (38)	8305	4030	171	37
H (39)	9413	9537	1114	42
H (310)	7957	10198	455	43
H (31A)	8742	4865	1553	70
H (31B)	9289	5719	1476	70
H (31C)	9540	4589	1664	70
H (31D)	9255	2969	1226	65
H (31E)	8979	3084	739	65
H (31F)	8471	3268	1044	65
H (31G)	9090	4538	-239	60
H (31H)	9470	4374	232	60
H (31I)	9308	5540	53	60
H (31J)	8049	6102	-170	66
H (31K)	7473	5380	-43	66
H (31L)	7821	5022	-410	66
H (31M)	9502	9084	1822	68
H (31N)	9431	8067	1531	68
H (31O)	8785	8482	1696	68
H (31P)	8286	10374	1416	63
H (31Q)	8640	10932	1084	63
H (31R)	9052	10810	1551	63
H (31S)	8989	9158	125	72
H (31T)	9109	10194	407	72
H (31U)	8635	10248	-47	72
H (31V)	7437	9451	-179	75
H (31W)	7219	8779	179	75
H (31X)	7793	8337	-45	75
H (32A)	10761	7715	310	54
H (32B)	11049	7321	772	54
H (32C)	10802	8517	686	54

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (11)	20 (1)	25 (1)	26 (1)	4 (1)	5 (1)	3 (1)
P (11)	22 (1)	24 (1)	27 (1)	2 (1)	5 (1)	1 (1)
P (12)	23 (1)	25 (1)	25 (1)	4 (1)	5 (1)	4 (1)
O (11)	24 (1)	23 (1)	40 (1)	5 (1)	9 (1)	3 (1)
O (12)	26 (1)	28 (1)	34 (1)	7 (1)	8 (1)	4 (1)
N (11)	26 (1)	30 (1)	31 (1)	3 (1)	7 (1)	4 (1)
C (11)	25 (1)	26 (1)	24 (1)	0 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (12)	21 (1)	25 (1)	22 (1)	0 (1)	3 (1)	1 (1)
C (13)	24 (1)	26 (1)	22 (1)	1 (1)	2 (1)	4 (1)
C (14)	27 (1)	28 (1)	27 (1)	2 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (15)	21 (1)	37 (1)	33 (1)	1 (1)	8 (1)	0 (1)
C (16)	24 (1)	30 (1)	34 (1)	0 (1)	6 (1)	5 (1)
C (17)	25 (1)	30 (1)	29 (1)	-1 (1)	6 (1)	-2 (1)
C (18)	34 (1)	27 (1)	27 (1)	3 (1)	3 (1)	3 (1)
C (19)	25 (1)	34 (1)	29 (1)	5 (1)	4 (1)	3 (1)
C (110)	34 (1)	32 (1)	34 (1)	-2 (1)	8 (1)	3 (1)
C (111)	41 (2)	43 (2)	30 (1)	-3 (1)	5 (1)	-3 (1)
C (112)	38 (1)	29 (1)	38 (2)	-4 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (113)	46 (2)	47 (2)	28 (1)	4 (1)	11 (1)	-2 (1)
C (114)	47 (2)	38 (2)	33 (2)	-1 (1)	-5 (1)	-3 (1)
C (115)	52 (2)	54 (2)	29 (2)	-4 (1)	1 (1)	13 (2)
C (116)	35 (1)	43 (2)	40 (2)	14 (1)	1 (1)	1 (1)
C (117)	36 (1)	53 (2)	43 (2)	-14 (1)	11 (1)	8 (1)
C (118)	38 (2)	52 (2)	37 (2)	-11 (1)	4 (1)	-5 (1)
C (119)	25 (1)	35 (1)	31 (1)	-2 (1)	5 (1)	3 (1)
C (120)	27 (1)	60 (2)	51 (2)	-12 (2)	15 (1)	-4 (1)
C (1)	33 (1)	35 (2)	41 (2)	3 (1)	8 (1)	0 (1)
S (11)	36 (1)	32 (1)	29 (1)	2 (1)	3 (1)	4 (1)
F (11)	43 (1)	62 (1)	85 (1)	25 (1)	26 (1)	-3 (1)
F (12)	103 (2)	31 (1)	79 (1)	8 (1)	30 (1)	18 (1)
F (13)	48 (1)	77 (1)	39 (1)	17 (1)	-2 (1)	1 (1)
O (13)	53 (1)	52 (1)	56 (1)	15 (1)	29 (1)	12 (1)
O (14)	46 (1)	31 (1)	54 (1)	-3 (1)	11 (1)	6 (1)
O (15)	69 (2)	69 (2)	40 (1)	-2 (1)	-19 (1)	-7 (1)
Ni (21)	23 (1)	29 (1)	27 (1)	-3 (1)	5 (1)	-3 (1)
P (21)	29 (1)	27 (1)	31 (1)	1 (1)	2 (1)	-3 (1)
P (22)	22 (1)	29 (1)	29 (1)	-4 (1)	5 (1)	-2 (1)
O (21)	39 (1)	28 (1)	43 (1)	-6 (1)	14 (1)	-2 (1)
O (22)	24 (1)	28 (1)	39 (1)	-5 (1)	10 (1)	-3 (1)
N (21)	28 (1)	34 (1)	31 (1)	-2 (1)	5 (1)	-5 (1)
C (21)	33 (1)	30 (1)	28 (1)	0 (1)	4 (1)	0 (1)
C (22)	24 (1)	30 (1)	23 (1)	1 (1)	2 (1)	0 (1)
C (23)	27 (1)	29 (1)	23 (1)	-1 (1)	2 (1)	3 (1)
C (24)	24 (1)	36 (1)	31 (1)	3 (1)	3 (1)	0 (1)
C (25)	26 (1)	43 (2)	37 (2)	3 (1)	12 (1)	8 (1)
C (26)	37 (1)	35 (1)	39 (2)	-3 (1)	12 (1)	8 (1)
C (27)	50 (2)	41 (2)	48 (2)	-16 (1)	-11 (1)	0 (1)

C(28)	47(2)	40(2)	51(2)	12(1)	10(1)	2(1)
C(29)	31(1)	35(1)	30(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
C(210)	26(1)	37(1)	36(2)	-2(1)	6(1)	1(1)
C(211)	46(2)	76(3)	103(3)	-27(2)	-19(2)	-8(2)
C(212)	104(3)	72(3)	35(2)	-8(2)	-19(2)	11(2)
C(213)	73(2)	48(2)	70(2)	3(2)	11(2)	4(2)
C(214)	67(2)	57(2)	41(2)	9(2)	-3(2)	7(2)
C(215)	43(2)	55(2)	38(2)	-10(1)	14(1)	6(1)
C(216)	38(1)	41(2)	33(2)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(217)	46(2)	52(2)	37(2)	6(1)	3(1)	0(1)
C(218)	44(2)	36(2)	66(2)	4(2)	-3(2)	3(1)
C(219)	28(1)	40(2)	29(1)	-2(1)	3(1)	-6(1)
C(220)	28(1)	65(2)	45(2)	-3(2)	12(1)	-5(1)
C(2)	35(1)	47(2)	35(2)	-4(1)	9(1)	0(1)
S(21)	43(1)	41(1)	33(1)	-1(1)	10(1)	8(1)
F(21)	42(1)	126(2)	77(2)	32(1)	26(1)	9(1)
F(22)	110(2)	40(1)	51(1)	0(1)	17(1)	2(1)
F(23)	62(1)	65(1)	37(1)	-5(1)	-8(1)	-2(1)
O(23)	68(2)	84(2)	95(2)	44(2)	55(2)	34(1)
O(24)	56(1)	39(1)	63(1)	-6(1)	8(1)	7(1)
O(25)	109(2)	66(2)	36(1)	-4(1)	-16(1)	-5(2)
Ni(31)	21(1)	22(1)	32(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
P(31)	22(1)	21(1)	32(1)	0(1)	8(1)	0(1)
P(32)	26(1)	22(1)	34(1)	-4(1)	10(1)	-1(1)
O(31)	26(1)	24(1)	43(1)	-2(1)	13(1)	-2(1)
O(32)	27(1)	23(1)	40(1)	-6(1)	12(1)	-1(1)
N(31)	27(1)	27(1)	33(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
C(31)	23(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(32)	21(1)	28(1)	27(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(33)	24(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(34)	25(1)	36(1)	27(1)	-6(1)	5(1)	2(1)
C(35)	24(1)	42(2)	29(1)	-2(1)	10(1)	-3(1)
C(36)	27(1)	32(1)	33(1)	-1(1)	9(1)	-5(1)
C(37)	28(1)	29(1)	41(2)	5(1)	6(1)	3(1)
C(38)	33(1)	27(1)	33(1)	-3(1)	6(1)	-2(1)
C(39)	29(1)	33(1)	46(2)	-11(1)	11(1)	-7(1)
C(310)	44(2)	26(1)	40(2)	2(1)	16(1)	7(1)
C(311)	50(2)	50(2)	37(2)	6(1)	4(1)	3(2)
C(312)	42(2)	32(2)	55(2)	10(1)	9(1)	4(1)
C(313)	41(2)	43(2)	40(2)	-3(1)	16(1)	7(1)
C(314)	35(1)	56(2)	39(2)	3(1)	3(1)	1(1)
C(315)	41(2)	47(2)	43(2)	-12(1)	-1(1)	2(1)
C(316)	46(2)	31(1)	50(2)	-12(1)	14(1)	-8(1)
C(317)	58(2)	42(2)	52(2)	9(1)	27(2)	3(2)
C(318)	56(2)	52(2)	39(2)	3(1)	4(1)	3(2)
C(319)	27(1)	28(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	1(1)
C(320)	24(1)	49(2)	35(2)	1(1)	6(1)	-8(1)
C(3)	42(2)	57(2)	56(2)	-12(2)	10(2)	-9(2)
S(31)	39(1)	76(1)	43(1)	3(1)	10(1)	-13(1)
F(31)	90(2)	109(2)	132(2)	-30(2)	54(2)	27(2)
F(32)	49(1)	112(2)	57(1)	-26(1)	4(1)	-27(1)
F(33)	68(1)	111(2)	61(1)	22(1)	4(1)	-39(1)
O(33)	84(2)	103(2)	114(3)	-61(2)	31(2)	-4(2)
O(34)	47(1)	192(3)	50(2)	31(2)	-6(1)	-42(2)
O(35)	72(2)	124(3)	114(3)	64(2)	13(2)	-39(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S

Ni (11) -N(11)	1.874 (2)	C (25) -C (26)	1.389 (4)
Ni (11) -C (12)	1.881 (2)	C (27) -C (212)	1.516 (5)
Ni (11) -P (11)	2.1683 (7)	C (27) -C (211)	1.536 (5)
Ni (11) -P (12)	2.1704 (7)	C (28) -C (213)	1.487 (4)
P (11) -O (11)	1.6520 (16)	C (28) -C (214)	1.532 (4)
P (11) -C (17)	1.817 (2)	C (29) -C (216)	1.531 (4)
P (11) -C (18)	1.817 (2)	C (29) -C (215)	1.533 (3)
P (12) -O (12)	1.6491 (16)	C (210) -C (217)	1.530 (4)
P (12) -C (110)	1.817 (3)	C (210) -C (218)	1.531 (4)
P (12) -C (19)	1.831 (2)	C (219) -C (220)	1.454 (3)
O (11) -C (11)	1.390 (3)	C (2) -F (21)	1.318 (3)
O (12) -C (13)	1.401 (3)	C (2) -F (22)	1.325 (3)
N (11) -C (119)	1.140 (3)	C (2) -F (23)	1.331 (3)
C (11) -C (16)	1.380 (3)	C (2) -S (21)	1.821 (3)
C (11) -C (12)	1.392 (3)	S (21) -O (23)	1.423 (2)
C (12) -C (13)	1.403 (3)	S (21) -O (24)	1.427 (2)
C (13) -C (14)	1.381 (3)	S (21) -O (25)	1.428 (2)
C (14) -C (15)	1.388 (3)	Ni (31) -C (32)	1.883 (2)
C (15) -C (16)	1.393 (3)	Ni (31) -N (31)	1.884 (2)
C (17) -C (112)	1.530 (3)	Ni (31) -P (32)	2.1702 (7)
C (17) -C (111)	1.534 (3)	Ni (31) -P (31)	2.1785 (7)
C (18) -C (114)	1.533 (3)	P (31) -O (31)	1.6498 (16)
C (18) -C (113)	1.534 (3)	P (31) -C (38)	1.814 (3)
C (19) -C (116)	1.522 (3)	P (31) -C (37)	1.819 (2)
C (19) -C (115)	1.523 (4)	P (32) -O (32)	1.6489 (16)
C (110) -C (118)	1.528 (3)	P (32) -C (39)	1.823 (3)
C (110) -C (117)	1.540 (3)	P (32) -C (310)	1.827 (3)
C (119) -C (120)	1.451 (3)	O (31) -C (31)	1.394 (3)
C (1) -F (11)	1.324 (3)	O (32) -C (33)	1.392 (3)
C (1) -F (12)	1.326 (3)	N (31) -C (319)	1.138 (3)
C (1) -F (13)	1.333 (3)	C (31) -C (36)	1.382 (3)
C (1) -S (11)	1.822 (3)	C (31) -C (32)	1.396 (3)
S (11) -O (15)	1.430 (2)	C (32) -C (33)	1.403 (3)
S (11) -O (14)	1.4305 (19)	C (33) -C (34)	1.382 (3)
S (11) -O (13)	1.436 (2)	C (34) -C (35)	1.388 (3)
Ni (21) -N (21)	1.877 (2)	C (35) -C (36)	1.392 (3)
Ni (21) -C (22)	1.882 (2)	C (37) -C (311)	1.528 (4)
Ni (21) -P (21)	2.1552 (8)	C (37) -C (312)	1.533 (4)
Ni (21) -P (22)	2.1638 (7)	C (38) -C (313)	1.527 (3)
P (21) -O (21)	1.6490 (18)	C (38) -C (314)	1.528 (3)
P (21) -C (27)	1.821 (3)	C (39) -C (315)	1.530 (4)
P (21) -C (28)	1.823 (3)	C (39) -C (316)	1.536 (4)
P (22) -O (22)	1.6556 (16)	C (310) -C (317)	1.528 (4)
P (22) -C (210)	1.811 (3)	C (310) -C (318)	1.529 (4)
P (22) -C (29)	1.819 (3)	C (319) -C (320)	1.451 (3)
O (21) -C (21)	1.398 (3)	C (3) -F (31)	1.300 (4)
O (22) -C (23)	1.388 (3)	C (3) -F (32)	1.322 (3)
N (21) -C (219)	1.137 (3)	C (3) -F (33)	1.343 (4)
C (21) -C (26)	1.380 (3)	C (3) -S (31)	1.800 (3)
C (21) -C (22)	1.399 (3)	S (31) -O (33)	1.408 (3)
C (22) -C (23)	1.398 (3)	S (31) -O (34)	1.410 (2)
C (23) -C (24)	1.380 (3)	S (31) -O (35)	1.430 (3)
C (24) -C (25)	1.395 (4)		

N(11)-NI11-C(12)	175.79(10)	O(15)-S(11)-C(1)	102.32(13)
N(11)-NI11-P(11)	96.67(6)	O(14)-S(11)-C(1)	102.89(13)
C(12)-NI11-P(11)	81.93(7)	O(13)-S(11)-C(1)	103.04(12)
N(11)-NI11-P(12)	98.87(6)	N(21)-NI21-C(22)	177.25(10)
C(12)-NI11-P(12)	82.46(7)	N(21)-NI21-P(21)	98.04(7)
P(11)-NI11-P(12)	164.38(3)	C(22)-NI21-P(21)	82.06(8)
O(11)-P(11)-C(17)	103.47(10)	N(21)-NI21-P(22)	97.55(7)
O(11)-P(11)-C(18)	101.66(10)	C(22)-NI21-P(22)	82.41(8)
C(17)-P(11)-C(18)	109.40(11)	P(21)-NI21-P(22)	164.39(3)
O(11)-P(11)-NI11	106.16(6)	O(21)-P(21)-C(27)	102.01(13)
C(17)-P(11)-NI11	116.45(8)	O(21)-P(21)-C(28)	103.86(12)
C(18)-P(11)-NI11	117.52(8)	C(27)-P(21)-C(28)	109.40(15)
O(12)-P(12)-C(110)	101.96(10)	O(21)-P(21)-NI21	106.66(7)
O(12)-P(12)-C(19)	103.78(10)	C(27)-P(21)-NI21	119.8(1)
C(110)-P(12)-C(19)	106.70(11)	C(28)-P(21)-NI21	113.21(11)
O(12)-P(12)-NI11	106.04(6)	O(22)-P(22)-C(210)	103.74(10)
C(110)-P(12)-NI11	122.70(9)	O(22)-P(22)-C(29)	101.52(10)
C(19)-P(12)-NI11	113.44(8)	C(210)-P(22)-C(29)	109.30(12)
C(11)-O(11)-P(11)	111.47(14)	O(22)-P(22)-NI21	105.83(6)
C(13)-O(12)-P(12)	111.95(14)	C(210)-P(22)-NI21	114.99(8)
C(119)-N(11)-NI11	178.5(2)	C(29)-P(22)-NI21	119.25(9)
C(16)-C(11)-O(11)	118.6(2)	C(21)-O(21)-P(21)	111.68(15)
C(16)-C(11)-C(12)	123.6(2)	C(23)-O(22)-P(22)	112.04(14)
O(11)-C(11)-C(12)	117.8(2)	C(219)-N(21)-NI21	177.2(2)
C(11)-C(12)-C(13)	115.5(2)	C(26)-C(21)-O(21)	119.4(2)
C(11)-C(12)-NI11	122.41(17)	C(26)-C(21)-C(22)	123.5(2)
C(13)-C(12)-NI11	122.09(17)	O(21)-C(21)-C(22)	117.1(2)
C(14)-C(13)-O(12)	119.2(2)	C(23)-C(22)-C(21)	115.4(2)
C(14)-C(13)-C(12)	123.3(2)	C(23)-C(22)-NI21	122.05(18)
O(12)-C(13)-C(12)	117.4(2)	C(21)-C(22)-NI21	122.54(18)
C(13)-C(14)-C(15)	118.2(2)	C(24)-C(23)-O(22)	118.7(2)
C(14)-C(15)-C(16)	121.2(2)	C(24)-C(23)-C(22)	123.7(2)
C(11)-C(16)-C(15)	118.1(2)	O(22)-C(23)-C(22)	117.6(2)
C(112)-C(17)-C(111)	111.7(2)	C(23)-C(24)-C(25)	117.9(2)
C(112)-C(17)-P(11)	113.83(17)	C(26)-C(25)-C(24)	121.4(2)
C(111)-C(17)-P(11)	108.67(17)	C(21)-C(26)-C(25)	118.1(2)
C(114)-C(18)-C(113)	112.4(2)	C(212)-C(27)-C(211)	112.6(3)
C(114)-C(18)-P(11)	108.74(17)	C(212)-C(27)-P(21)	108.9(2)
C(113)-C(18)-P(11)	111.62(17)	C(211)-C(27)-P(21)	110.5(2)
C(116)-C(19)-C(115)	111.9(2)	C(213)-C(28)-C(214)	112.0(3)
C(116)-C(19)-P(12)	113.79(18)	C(213)-C(28)-P(21)	114.0(2)
C(115)-C(19)-P(12)	108.57(17)	C(214)-C(28)-P(21)	108.2(2)
C(118)-C(110)-C(117)	111.8(2)	C(216)-C(29)-C(215)	111.2(2)
C(118)-C(110)-P(12)	109.88(18)	C(216)-C(29)-P(22)	108.57(18)
C(117)-C(110)-P(12)	110.59(18)	C(215)-C(29)-P(22)	112.33(17)
N(11)-C(119)-C(120)	179.9(4)	C(217)-C(210)-C(218)	111.9(2)
F(11)-C(1)-F(12)	107.8(2)	C(217)-C(210)-P(22)	109.49(19)
F(11)-C(1)-F(13)	107.2(2)	C(218)-C(210)-P(22)	112.15(18)
F(12)-C(1)-F(13)	106.4(2)	N(21)-C(219)-C(220)	177.9(3)
F(11)-C(1)-S(11)	112.38(18)	F(21)-C(2)-F(22)	107.5(3)
F(12)-C(1)-S(11)	111.6(2)	F(21)-C(2)-F(23)	106.7(2)
F(13)-C(1)-S(11)	111.22(18)	F(22)-C(2)-F(23)	105.0(2)
O(15)-S(11)-O(14)	114.85(13)	F(21)-C(2)-S(21)	112.5(2)
O(15)-S(11)-O(13)	115.42(14)	F(22)-C(2)-S(21)	112.36(19)
O(14)-S(11)-O(13)	115.55(13)	F(23)-C(2)-S(21)	112.3(2)

O(23) -S(21) -O(24)	115.59 (15)	C(34) -C(33) -O(32)	119.1 (2)
O(23) -S(21) -O(25)	116.06 (17)	C(34) -C(33) -C(32)	123.6 (2)
O(24) -S(21) -O(25)	114.17 (14)	O(32) -C(33) -C(32)	117.4 (2)
O(23) -S(21) -C(2)	102.29 (13)	C(33) -C(34) -C(35)	118.2 (2)
O(24) -S(21) -C(2)	104.12 (13)	C(34) -C(35) -C(36)	121.1 (2)
O(25) -S(21) -C(2)	101.84 (14)	C(31) -C(36) -C(35)	118.2 (2)
C(32) -NI31 -N(31)	172.61 (9)	C(311) -C(37) -C(312)	111.9 (2)
C(32) -NI31 -P(32)	82.04 (7)	C(311) -C(37) -P(31)	108.91 (18)
N(31) -NI31 -P(32)	95.75 (6)	C(312) -C(37) -P(31)	112.48 (18)
C(32) -NI31 -P(31)	81.89 (7)	C(313) -C(38) -C(314)	112.1 (2)
N(31) -NI31 -P(31)	100.54 (6)	C(313) -C(38) -P(31)	110.37 (17)
P(32) -NI31 -P(31)	163.69 (3)	C(314) -C(38) -P(31)	109.82 (18)
O(31) -P(31) -C(38)	102.9 (1)	C(315) -C(39) -C(316)	112.1 (2)
O(31) -P(31) -C(37)	101.94 (10)	C(315) -C(39) -P(32)	108.61 (18)
C(38) -P(31) -C(37)	108.33 (12)	C(316) -C(39) -P(32)	112.69 (18)
O(31) -P(31) -NI31	105.96 (6)	C(317) -C(310) -C(318)	111.8 (2)
C(38) -P(31) -NI31	117.77 (9)	C(317) -C(310) -P(32)	111.64 (19)
C(37) -P(31) -NI31	117.58 (9)	C(318) -C(310) -P(32)	109.11 (19)
O(32) -P(32) -C(39)	102.2 (1)	N(31) -C(319) -C(320)	178.9 (3)
O(32) -P(32) -C(310)	102.66 (11)	F(31) -C(3) -F(32)	108.0 (3)
C(39) -P(32) -C(310)	108.69 (13)	F(31) -C(3) -F(33)	104.3 (3)
O(32) -P(32) -NI31	106.07 (6)	F(32) -C(3) -F(33)	106.2 (3)
C(39) -P(32) -NI31	116.79 (9)	F(31) -C(3) -S(31)	114.0 (3)
C(310) -P(32) -NI31	118.10 (9)	F(32) -C(3) -S(31)	112.9 (2)
C(31) -O(31) -P(31)	111.84 (14)	F(33) -C(3) -S(31)	110.8 (2)
C(33) -O(32) -P(32)	111.97 (14)	O(33) -S(31) -O(34)	117.6 (2)
C(319) -N(31) -NI31	173.2 (2)	O(33) -S(31) -O(35)	112.12 (19)
C(36) -C(31) -O(31)	118.9 (2)	O(34) -S(31) -O(35)	116.39 (19)
C(36) -C(31) -C(32)	123.7 (2)	O(33) -S(31) -C(3)	102.08 (18)
O(31) -C(31) -C(32)	117.4 (2)	O(34) -S(31) -C(3)	104.09 (15)
C(31) -C(32) -C(33)	115.2 (2)	O(35) -S(31) -C(3)	101.53 (18)
C(31) -C(32) -NI31	122.52 (17)		
C(33) -C(32) -NI31	122.09 (18)		

Table 6. Torsion angles [°] for C21 H34 F3 N Ni O5 P2 S.

N(11)-NI11-P(11)-O(11)	172.21(9)	C(18)-P(11)-C(17)-C(112)	-47.6(2)
C(12)-NI11-P(11)-O(11)	-3.78(9)	NI11-P(11)-C(17)-C(112)	176.14(15)
P(12)-NI11-P(11)-O(11)	-1.94(14)	O(11)-P(11)-C(17)-C(111)	-65.07(18)
N(11)-NI11-P(11)-C(17)	57.70(11)	C(18)-P(11)-C(17)-C(111)	-172.80(17)
C(12)-NI11-P(11)-C(17)	-18.30(11)	NI11-P(11)-C(17)-C(111)	50.95(18)
P(12)-NI11-P(11)-C(17)	-116.45(14)	O(11)-P(11)-C(18)-C(114)	65.35(19)
N(11)-NI11-P(11)-C(18)	-74.94(11)	C(17)-P(11)-C(18)-C(114)	174.30(17)
C(12)-NI11-P(11)-C(18)	109.06(11)	NI11-P(11)-C(18)-C(114)	-50.0(2)
P(12)-NI11-P(11)-C(18)	110.90(14)	O(11)-P(11)-C(18)-C(113)	-170.04(17)
N(11)-NI11-P(12)-O(12)	-177.41(9)	C(17)-P(11)-C(18)-C(113)	-61.1(2)
C(12)-NI11-P(12)-O(12)	-1.44(9)	NI11-P(11)-C(18)-C(113)	74.63(19)
P(11)-NI11-P(12)-O(12)	-3.28(14)	O(12)-P(12)-C(19)-C(116)	-60.6(2)
N(11)-NI11-P(12)-C(110)	66.44(12)	C(110)-P(12)-C(19)-C(116)	46.7(2)
C(12)-NI11-P(12)-C(110)	-117.60(12)	NI11-P(12)-C(19)-C(116)	-175.17(16)
P(11)-NI11-P(12)-C(110)	-119.44(14)	O(12)-P(12)-C(19)-C(115)	64.8(2)
N(11)-NI11-P(12)-C(19)	-64.16(11)	C(110)-P(12)-C(19)-C(115)	171.99(19)
C(12)-NI11-P(12)-C(19)	111.81(11)	NI11-P(12)-C(19)-C(115)	-49.9(2)
P(11)-NI11-P(12)-C(19)	109.97(14)	O(12)-P(12)-C(110)-C(118)	-64.2(2)
C(17)-P(11)-O(11)-C(11)	127.88(16)	C(19)-P(12)-C(110)-C(118-172.75(18)	
C(18)-P(11)-O(11)-C(11)	-118.66(16)	NI11-P(12)-C(110)-C(118)	53.9(2)
NI11-P(11)-O(11)-C(11)	4.78(16)	O(12)-P(12)-C(110)-C(117)	171.85(18)
C(110)-P(12)-O(12)-C(13)	131.39(16)	C(19)-P(12)-C(110)-C(117)	63.3(2)
C(19)-P(12)-O(12)-C(13)	-117.85(16)	NI11-P(12)-C(110)-C(117)	-70.0(2)
NI11-P(12)-O(12)-C(13)	1.93(16)	NI11-N(11)-C(119)-C(120)	-44(100)
C(12)-NI11-N(11)-C(119)	95(9)	F(11)-C(1)-S(11)-O(15)	-56.9(2)
P(11)-NI11-N(11)-C(119)	25(9)	F(12)-C(1)-S(11)-O(15)	64.3(2)
P(12)-NI11-N(11)-C(119)	-157(9)	F(13)-C(1)-S(11)-O(15)	-177.1(2)
P(11)-O(11)-C(11)-C(16)	176.50(18)	F(11)-C(1)-S(11)-O(14)	62.5(2)
P(11)-O(11)-C(11)-C(12)	-3.4(3)	F(12)-C(1)-S(11)-O(14)	-176.31(19)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	2.1(3)	F(13)-C(1)-S(11)-O(14)	-57.7(2)
O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-178.05(19)	F(11)-C(1)-S(11)-O(13)	-177.0(2)
C(16)-C(11)-C(12)-NI11	179.97(19)	F(12)-C(1)-S(11)-O(13)	-55.8(2)
O(11)-C(11)-C(12)-NI11	-0.1(3)	F(13)-C(1)-S(11)-O(13)	62.8(2)
N(11)-NI11-C(12)-C(11)	-68.20(14)	N(21)-NI21-P(21)-O(21)	-176.52(10)
P(11)-NI11-C(12)-C(11)	2.59(18)	C(22)-NI21-P(21)-O(21)	0.71(10)
P(12)-NI11-C(12)-C(11)	-176.9(2)	P(22)-NI21-P(21)-O(21)	6.60(15)
N(11)-NI11-C(12)-C(13)	109.60(13)	N(21)-NI21-P(21)-C(27)	-61.58(15)
P(11)-NI11-C(12)-C(13)	-179.64(19)	C(22)-NI21-P(21)-C(27)	115.64(15)
P(12)-NI11-C(12)-C(13)	0.86(18)	P(22)-NI21-P(21)-C(27)	121.53(17)
P(12)-O(12)-C(13)-C(14)	178.17(17)	N(21)-NI21-P(21)-C(28)	69.88(12)
P(12)-O(12)-C(13)-C(12)	-1.5(3)	C(22)-NI21-P(21)-C(28)	-112.90(13)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.6(3)	P(22)-NI21-P(21)-C(28)	-107.01(15)
NI11-C(12)-C(13)-C(14)	-179.49(18)	(21)-NI21-P(22)-O(22)	175.68(9)
C(11)-C(12)-C(13)-O(12)	178.10(19)	C(22)-NI21-P(22)-O(22)	-1.55(10)
NI11-C(12)-C(13)-O(12)	0.2(3)	P(21)-NI21-P(22)-O(22)	-7.44(15)
O(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.3(2)	N(21)-NI21-P(22)-C(210)	61.81(12)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.3(4)	C(22)-NI21-P(22)-C(210)	-115.42(12)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.5(4)	P(21)-NI21-P(22)-C(210)	-121.30(14)
O(11)-C(11)-C(16)-C(15)	178.8(2)	N(21)-NI21-P(22)-C(29)	-70.95(11)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.3(4)	C(22)-NI21-P(22)-C(29)	111.82(12)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.1(4)	P(21)-NI21-P(22)-C(29)	105.94(14)
O(11)-P(11)-C(17)-C(112)	60.12(19)	C(27)-P(21)-O(21)-C(21)	-126.77(18)

C(28)-P(21)-O(21)-C(21)	119.50(18)	NI21-P(22)-C(210)-C(218)	161.86(18)
NI21-P(21)-O(21)-C(21)	-0.33(17)	NI21-N(21)-C(219)-C(220)	-11(12)
C(210)-P(22)-O(22)-C(23)	122.83(16)	F(21)-C(2)-S(21)-O(23)	-179.0(2)
C(29)-P(22)-O(22)-C(23)	-123.77(16)	F(22)-C(2)-S(21)-O(23)	-57.5(2)
NI21-P(22)-O(22)-C(23)	1.41(16)	F(23)-C(2)-S(21)-O(23)	60.6(2)
C(22)-NI21-N(21)-C(219)	-33(6)	F(21)-C(2)-S(21)-O(24)	60.3(2)
P(21)-NI21-N(21)-C(219)	59(5)	F(22)-C(2)-S(21)-O(24)	-178.2(2)
P(22)-NI21-N(21)-C(219)	-122(5)	F(23)-C(2)-S(21)-O(24)	-60.1(2)
P(21)-O(21)-C(21)-C(26)	179.53(19)	F(21)-C(2)-S(21)-O(25)	-58.6(2)
P(21)-O(21)-C(21)-C(22)	-0.4(3)	F(22)-C(2)-S(21)-O(25)	62.9(2)
C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	0.1(4)	F(23)-C(2)-S(21)-O(25)	-179.0(2)
O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.9(2)	C(32)-NI31-P(31)-O(31)	1.73(10)
C(26)-C(21)-C(22)-NI21	-178.7(2)	N(31)-NI31-P(31)-O(31)	174.66(9)
O(21)-C(21)-C(22)-NI21	1.2(3)	P(32)-NI31-P(31)-O(31)	-8.39(14)
N(21)-NI21-C(22)-C(23)	-88(2)	C(32)-NI31-P(31)-C(38)	116.12(12)
P(21)-NI21-C(22)-C(23)	-179.9(2)	N(31)-NI31-P(31)-C(38)	-70.95(11)
P(22)-NI21-C(22)-C(23)	1.67(18)	P(32)-NI31-P(31)-C(38)	106.00(14)
N(21)-NI21-C(22)-C(21)	91(2)	C(32)-NI31-P(31)-C(37)	-111.35(12)
P(21)-NI21-C(22)-C(21)	-1.10(19)	N(31)-NI31-P(31)-C(37)	61.57(12)
P(22)-NI21-C(22)-C(21)	-179.5(2)	P(32)-NI31-P(31)-C(37)	-121.47(14)
P(22)-O(22)-C(23)-C(24)	179.83(17)	C(32)-NI31-P(32)-O(32)	5.19(10)
P(22)-O(22)-C(23)-C(22)	-0.3(3)	N(31)-NI31-P(32)-O(32)	-167.70(9)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.3(3)	P(31)-NI31-P(32)-O(32)	15.31(14)
NI21-C(22)-C(23)-C(24)	178.59(18)	C(32)-NI31-P(32)-C(39)	118.26(12)
C(21)-C(22)-C(23)-O(22)	179.9(2)	N(31)-NI31-P(32)-C(39)	-54.63(12)
NI21-C(22)-C(23)-O(22)	-1.2(3)	P(31)-NI31-P(32)-C(39)	128.38(14)
O(22)-C(23)-C(24)-C(25)	179.7(2)	C(32)-NI31-P(32)-C(310)	-109.16(12)
C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.1(4)	N(31)-NI31-P(32)-C(310)	77.95(12)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	0.8(4)	P(31)-NI31-P(32)-C(310)	-99.04(15)
O(21)-C(21)-C(26)-C(25)	-179.5(2)	C(38)-P(31)-O(31)-C(31)	-129.42(16)
C(22)-C(21)-C(26)-C(25)	0.5(4)	C(37)-P(31)-O(31)-C(31)	118.36(17)
C(24)-C(25)-C(26)-C(21)	-0.9(4)	NI31-P(31)-O(31)-C(31)	-5.19(16)
O(21)-P(21)-C(27)-C(212)	66.0(2)	C(39)-P(32)-O(32)-C(33)	-126.62(16)
C(28)-P(21)-C(27)-C(212)	175.5(2)	C(310)-P(32)-O(32)-C(33)	120.76(16)
NI21-P(21)-C(27)-C(212)	-51.4(3)	NI31-P(32)-O(32)-C(33)	-3.79(16)
O(21)-P(21)-C(27)-C(211)	-169.8(2)	C(32)-NI31-N(31)-C(319)	-45(2)
C(28)-P(21)-C(27)-C(211)	-60.3(3)	P(32)-NI31-N(31)-C(319)	27.40(18)
NI21-P(21)-C(27)-C(211)	72.8(3)	P(31)-NI31-N(31)-C(319)	-153.50(18)
O(21)-P(21)-C(28)-C(213)	65.3(2)	P(31)-O(31)-C(31)-C(36)	-172.18(18)
C(27)-P(21)-C(28)-C(213)	-43.0(3)	P(31)-O(31)-C(31)-C(32)	7.3(3)
NI21-P(21)-C(28)-C(213)	-179.5(2)	C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.4(4)
O(21)-P(21)-C(28)-C(214)	-60.0(2)	O(31)-C(31)-C(32)-C(33)	179.2(2)
C(27)-P(21)-C(28)-C(214)	-168.4(2)	C(36)-C(31)-C(32)-NI31	173.12(19)
NI21-P(21)-C(28)-C(214)	55.2(2)	O(31)-C(31)-C(32)-NI31	-6.3(3)
O(22)-P(22)-C(29)-C(216)	74.45(18)	N(31)-NI31-C(32)-C(31)	-107.6(7)
C(210)-P(22)-C(29)-C(216)	-176.38(17)	P(32)-NI31-C(32)-C(31)	179.3(2)
NI21-P(22)-C(29)-C(216)	-41.2(2)	P(31)-NI31-C(32)-C(31)	2.11(19)
O(22)-P(22)-C(29)-C(215)	-162.10(19)	N(31)-NI31-C(32)-C(33)	66.5(8)
C(210)-P(22)-C(29)-C(215)	-52.9(2)	P(32)-NI31-C(32)-C(33)	-6.58(18)
NI21-P(22)-C(29)-C(215)	82.2(2)	P(31)-NI31-C(32)-C(33)	176.3(2)
O(22)-P(22)-C(210)-C(217)	-78.09(19)	P(32)-O(32)-C(33)-C(34)	179.30(17)
C(29)-P(22)-C(210)-C(217)	174.25(18)	P(32)-O(32)-C(33)-C(32)	-0.6(3)
NI21-P(22)-C(210)-C(217)	37.0(2)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	0.7(3)
O(22)-P(22)-C(210)-C(218)	46.8(2)	NI31-C(32)-C(33)-C(34)	-173.85(18)
C(29)-P(22)-C(210)-C(218)	-60.9(2)	C(31)-C(32)-C(33)-O(32)	-179.4(2)

NI31-C(32)-C(33)-O(32)	6.1(3)	NI31-P(32)-C(39)-C(315)	-42.3(2)
O(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-179.8(2)	O(32)-P(32)-C(39)-C(316)	-51.9(2)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.1(4)	C(310)-P(32)-C(39)-C(316)	56.2(2)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-0.4(4)	NI31-P(32)-C(39)-C(316)	-167.11(16)
O(31)-C(31)-C(36)-C(35)	-179.4(2)	O(32)-P(32)-C(310)-C(317)	168.23(18)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	1.2(4)	C(39)-P(32)-C(310)-C(317)	60.5(2)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	-0.2(4)	NI31-P(32)-C(310)-C(317)	-75.6(2)
O(31)-P(31)-C(37)-C(311)	-70.24(19)	O(32)-P(32)-C(310)-C(318)	-67.7(2)
C(38)-P(31)-C(37)-C(311)	-178.32(18)	C(39)-P(32)-C(310)-C(318)	-175.43(19)
NI31-P(31)-C(37)-C(311)	45.1(2)	NI31-P(32)-C(310)-C(318)	48.5(2)
O(31)-P(31)-C(37)-C(312)	54.4(2)	NI31-N(31)-C(319)-C(320)	6(18)
C(38)-P(31)-C(37)-C(312)	-53.7(2)	F(31)-C(3)-S(31)-O(33)	177.6(3)
NI31-P(31)-C(37)-C(312)	169.68(16)	F(32)-C(3)-S(31)-O(33)	-58.7(3)
O(31)-P(31)-C(38)-C(313)	-168.48(17)	F(33)-C(3)-S(31)-O(33)	60.3(3)
C(37)-P(31)-C(38)-C(313)	-61.1(2)	F(31)-C(3)-S(31)-O(34)	54.7(3)
NI31-P(31)-C(38)-C(313)	75.46(19)	F(32)-C(3)-S(31)-O(34)	178.5(3)
O(31)-P(31)-C(38)-C(314)	67.50(19)	F(33)-C(3)-S(31)-O(34)	-62.5(3)
C(37)-P(31)-C(38)-C(314)	174.93(18)	F(31)-C(3)-S(31)-O(35)	-66.5(3)
NI31-P(31)-C(38)-C(314)	-48.6(2)	F(32)-C(3)-S(31)-O(35)	57.2(3)
O(32)-P(32)-C(39)-C(315)	72.95(19)	F(33)-C(3)-S(31)-O(35)	176.2(2)
C(310)-P(32)-C(39)-C(315)	-178.99(18)		

9. Rapporté cristallographique de la structure du composé
 $\{\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2\}_2\text{CH}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$, 2d.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S.

Identification code	vale24
Empirical formula	C16 H33 F3 Ni O5 P2 S
Formula weight	515.13
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.6621(3) Å α = 80.107(1)° b = 9.9213(2) Å β = 83.663(1)° c = 28.2123(7) Å γ = 60.950(1)°
Volume	2327.92(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.470 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.774 mm ⁻¹
F(000)	1080
Crystal size	0.16 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.59 to 68.75°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	31463
Independent reflections	8266 [R _{int} = 0.049]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6000 and 0.4100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8266 / 250 / 667
Goodness-of-fit on F ²	0.952
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0548, wR ₂ = 0.1413
R indices (all data)	R ₁ = 0.0753, wR ₂ = 0.1541
Largest diff. peak and hole	1.057 and -0.762 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

Ni(11)	1	5398(1)	8484(1)	3661(1)	25(1)
P(11)	1	2859(1)	9601(1)	3537(1)	26(1)
P(12)	1	7916(1)	6843(1)	3733(1)	30(1)
O(11)	1	2617(3)	8495(3)	3227(1)	31(1)
O(12)	1	8260(4)	5347(4)	3484(2)	48(1)
C(11)	1	4081(6)	7208(6)	3105(2)	53(1)
C(12)	1	5399(6)	6860(8)	3374(3)	73(2)
C(13)	1	6923(5)	5540(5)	3254(2)	41(1)
C(14)	1	1945(6)	11505(5)	3170(2)	45(1)
C(15)	1	1527(6)	9719(5)	4060(2)	37(1)
C(16)	1	9379(6)	7390(6)	3428(2)	41(1)
C(17)	1	8614(6)	5957(5)	4345(2)	40(1)
C(18)	1	3020(8)	11525(8)	2735(2)	65(2)
C(19)	1	288(6)	11945(6)	3012(2)	51(1)
C(110)	1	1305(7)	10984(7)	4349(2)	59(2)
C(111)	1	2178(6)	8117(6)	4373(2)	46(1)
C(112)	1	8766(8)	8356(8)	2949(2)	61(2)
C(113)	1	10999(7)	5980(7)	3371(3)	75(2)
C(114)	1	8527(7)	7153(6)	4632(2)	47(1)
C(115)	1	7617(7)	5191(6)	4591(2)	52(1)
S(11)	0.756(5)	5861(3)	11328(2)	3842(1)	29(1)
O(13)	0.756(5)	5293(17)	10186(10)	3955(4)	36(3)
O(14)	0.756(5)	7522(5)	10674(6)	3890(2)	53(1)
O(15)	0.756(5)	5150(9)	12460(7)	3435(2)	54(2)
C(1)	0.756(5)	5002(7)	12430(7)	4354(2)	35(1)
F(11)	0.756(5)	5584(12)	11438(12)	4766(3)	66(3)
F(12)	0.756(5)	5371(10)	13547(7)	4319(3)	56(2)
F(13)	0.756(5)	3417(5)	13123(5)	4350(2)	53(1)
S(11A)	0.244(5)	4991(9)	11674(6)	3898(2)	32(2)
O(13A)	0.244(5)	5400(50)	10040(20)	4021(12)	23(7)
O(14A)	0.244(5)	3358(13)	12681(15)	3992(5)	43(4)
O(15A)	0.244(5)	5750(19)	12030(20)	3463(5)	36(4)
C(1A)	0.244(5)	5976(16)	11875(17)	4381(5)	27(4)
F(11A)	0.244(5)	5270(30)	11570(30)	4793(6)	26(4)
F(12A)	0.244(5)	5760(30)	13272(19)	4383(9)	42(5)
F(13A)	0.244(5)	7555(13)	10979(15)	4331(5)	57(4)
Ni(21)	1	6493(1)	5518(1)	1175(1)	25(1)
P(21)	1	5640(1)	3825(1)	1359(1)	24(1)
P(22)	1	7913(1)	6703(1)	958(1)	27(1)
O(21)	1	6915(3)	2267(3)	1132(1)	31(1)
O(22)	1	9530(3)	5459(3)	706(1)	29(1)
C(21)	1	8065(5)	2525(5)	812(2)	30(1)
C(22)	1	8394(5)	3729(5)	973(2)	31(1)
C(23)	1	9430(5)	4134(5)	606(2)	30(1)

C (24)	1	3740 (5)	4311 (5)	1120 (2)	34 (1)
C (25)	1	5566 (5)	3120 (5)	2000 (2)	26 (1)
C (26)	1	7156 (6)	8423 (5)	497 (2)	33 (1)
C (27)	1	8681 (6)	7178 (5)	1432 (2)	36 (1)
C (28)	1	3756 (7)	4825 (7)	581 (2)	50 (1)
C (29)	1	3379 (6)	2947 (6)	1230 (2)	42 (1)
C (210)	1	4223 (6)	4396 (5)	2256 (2)	33 (1)
C (211)	1	7149 (6)	2573 (6)	2221 (2)	40 (1)
C (212)	1	6533 (6)	8048 (5)	91 (2)	36 (1)
C (213)	1	8405 (7)	8952 (6)	320 (2)	45 (1)
C (214)	1	7394 (8)	8618 (5)	1640 (2)	53 (2)
C (215)	1	9378 (6)	5765 (5)	1825 (2)	41 (1)
S (21)	0.588 (8)	3141 (3)	8530 (3)	1213 (1)	17 (1)
O (23)	0.588 (8)	4520 (12)	7154 (13)	1405 (4)	25 (2)
O (24)	0.588 (8)	3401 (10)	9725 (9)	957 (3)	49 (2)
O (25)	0.588 (8)	2183 (9)	8144 (9)	952 (3)	69 (2)
C (2)	0.588 (8)	2093 (13)	9219 (12)	1766 (4)	58 (4)
F (21)	0.588 (8)	860 (9)	10587 (8)	1673 (3)	73 (2)
F (22)	0.588 (8)	1764 (9)	8246 (9)	2044 (3)	83 (3)
F (23)	0.588 (8)	3088 (15)	9485 (13)	2004 (4)	143 (4)
S (21A)	0.412 (8)	3534 (11)	8710 (8)	1345 (4)	106 (3)
O (23A)	0.412 (8)	4718 (18)	7224 (19)	1511 (5)	24 (3)
O (24A)	0.412 (8)	3425 (18)	9946 (15)	1166 (6)	71 (4)
O (25A)	0.412 (8)	2820 (20)	8460 (20)	973 (6)	131 (8)
C (2A)	0.412 (8)	1701 (12)	8935 (12)	1691 (4)	18 (2)
F (21A)	0.412 (8)	378 (9)	10165 (9)	1581 (3)	42 (2)
F (22A)	0.412 (8)	1395 (8)	7784 (9)	1817 (3)	47 (2)
F (23A)	0.412 (8)	2179 (10)	9043 (12)	2115 (3)	55 (3)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(11A)	1	3934	6274	3147	63
H(11B)	1	4333	7421	2759	63
H(12)	1	5132	6317	3673	88
H(13A)	1	6836	4573	3341	49
H(13B)	1	7115	5672	2901	49
H(14)	1	1832	12299	3368	53
H(15)	1	471	9990	3943	44
H(16)	1	9504	8056	3631	49
H(17)	1	9743	5131	4323	48
H(18A)	1	3222	10693	2550	98
H(18B)	1	4026	11363	2844	98
H(18C)	1	2505	12533	2531	98
H(19A)	1	-162	12971	2816	76
H(19B)	1	-400	11974	3297	76
H(19C)	1	370	11169	2821	76
H(11O)	1	609	11002	4631	88
H(11P)	1	827	11997	4147	88
H(11Q)	1	2336	10762	4455	88
H(11R)	1	3212	7833	4493	69
H(11S)	1	2296	7335	4179	69
H(11T)	1	1441	8163	4646	69
H(11I)	1	9539	8669	2789	92
H(11J)	1	7759	9285	2999	92
H(11K)	1	8601	7740	2746	92
H(11L)	1	10896	5270	3193	113
H(11M)	1	11412	5440	3690	113
H(11N)	1	11729	6324	3195	113
H(11C)	1	7438	8007	4638	71
H(11D)	1	9236	7562	4482	71
H(11E)	1	8850	6665	4962	71
H(11F)	1	7998	4695	4915	78
H(11G)	1	7715	4405	4402	78
H(11H)	1	6504	5986	4611	78
H(21D)	1	7664	2887	481	36
H(21E)	1	9064	1532	807	36
H(22)	1	9041	3196	1266	37
H(23A)	1	10506	3230	604	36
H(23B)	1	8997	4366	282	36
H(24)	1	2884	5203	1275	41
H(25)	1	5354	2216	2033	32
H(26)	1	6241	9294	644	40
H(27)	1	9552	7405	1289	43
H(28A)	1	4635	3988	426	75
H(28B)	1	3892	5757	520	75
H(28C)	1	2753	5061	450	75
H(29A)	1	2349	3258	1101	63

H(29B)	1	3352	2647	1579	63
H(29C)	1	4204	2061	1080	63
H(21O)	1	4204	4014	2600	49
H(21P)	1	3212	4686	2119	49
H(21Q)	1	4390	5308	2215	49
H(21R)	1	7367	3450	2195	60
H(21S)	1	7989	1753	2050	60
H(21T)	1	7109	2163	2561	60
H(21I)	1	6231	8902	-176	53
H(21J)	1	5605	7920	209	53
H(21K)	1	7361	7083	-21	53
H(21L)	1	9335	8101	186	68
H(21M)	1	8719	9236	590	68
H(21N)	1	7955	9855	70	68
H(21F)	1	6463	8477	1738	80
H(21G)	1	7100	9534	1395	80
H(21H)	1	7795	8768	1920	80
H(21A)	1	9956	5947	2050	62
H(21B)	1	10104	4834	1677	62
H(21C)	1	8519	5614	2000	62

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (11)	22 (1)	22 (1)	30 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-10 (1)
P (11)	25 (1)	22 (1)	30 (1)	-1 (1)	-5 (1)	-11 (1)
P (12)	23 (1)	23 (1)	44 (1)	-6 (1)	-1 (1)	-10 (1)
O (11)	25 (2)	27 (2)	39 (2)	-7 (1)	-3 (1)	-11 (1)
O (12)	23 (2)	34 (2)	89 (3)	-27 (2)	0 (2)	-9 (2)
C (11)	37 (3)	43 (3)	75 (4)	-29 (3)	-9 (3)	-9 (3)
C (12)	25 (3)	64 (4)	132 (6)	-67 (4)	-7 (3)	-5 (3)
C (13)	31 (2)	34 (2)	59 (3)	-18 (2)	-2 (2)	-13 (2)
C (14)	56 (3)	25 (2)	53 (3)	5 (2)	-26 (3)	-18 (2)
C (15)	27 (2)	39 (3)	46 (3)	-18 (2)	8 (2)	-14 (2)
C (16)	36 (3)	35 (2)	56 (3)	-8 (2)	10 (2)	-21 (2)
C (17)	30 (2)	29 (2)	53 (3)	7 (2)	-12 (2)	-9 (2)
C (18)	79 (4)	76 (4)	59 (4)	39 (3)	-36 (3)	-60 (4)
C (19)	41 (3)	34 (3)	60 (4)	-3 (2)	-23 (3)	-2 (2)
C (110)	56 (4)	60 (4)	67 (4)	-37 (3)	26 (3)	-30 (3)
C (111)	51 (3)	60 (3)	36 (3)	-2 (2)	8 (2)	-37 (3)
C (112)	75 (4)	71 (4)	42 (3)	-10 (3)	20 (3)	-43 (4)
C (113)	33 (3)	48 (3)	142 (7)	-21 (4)	24 (4)	-20 (3)
C (114)	49 (3)	48 (3)	45 (3)	8 (2)	-17 (2)	-25 (3)
C (115)	56 (3)	36 (3)	59 (4)	15 (2)	-9 (3)	-23 (3)
S (11)	30 (1)	27 (1)	32 (1)	-4 (1)	3 (1)	-15 (1)
O (13)	41 (4)	36 (4)	36 (4)	-9 (3)	0 (3)	-21 (3)
O (14)	35 (2)	49 (3)	79 (3)	-16 (2)	6 (2)	-23 (2)
O (15)	63 (4)	45 (3)	37 (3)	4 (2)	-3 (3)	-16 (3)
C (1)	37 (3)	34 (3)	36 (3)	-2 (2)	-5 (2)	-19 (3)
F (11)	80 (5)	69 (4)	48 (4)	-11 (3)	-9 (3)	-32 (4)
F (12)	64 (4)	41 (3)	77 (4)	-17 (3)	0 (3)	-35 (3)
F (13)	45 (2)	47 (2)	63 (3)	-19 (2)	11 (2)	-17 (2)
S (11A)	36 (3)	27 (2)	33 (2)	-2 (2)	-3 (2)	-15 (2)
O (13A)	27 (8)	18 (8)	23 (8)	-4 (4)	-4 (5)	-9 (5)
O (14A)	37 (5)	44 (5)	48 (6)	-3 (4)	-7 (4)	-19 (4)
O (15A)	37 (6)	37 (6)	27 (6)	-2 (4)	5 (4)	-15 (5)
C (1A)	26 (6)	28 (6)	31 (6)	-2 (4)	3 (4)	-16 (5)
F (11A)	32 (5)	29 (6)	19 (6)	-2 (4)	6 (4)	-18 (4)
F (12A)	46 (7)	41 (7)	50 (7)	-13 (4)	-12 (4)	-25 (5)
F (13A)	43 (5)	65 (6)	67 (6)	-10 (4)	-3 (4)	-29 (4)
Ni (21)	25 (1)	16 (1)	28 (1)	2 (1)	2 (1)	-8 (1)
P (21)	25 (1)	20 (1)	25 (1)	1 (1)	-1 (1)	-10 (1)
P (22)	33 (1)	20 (1)	26 (1)	2 (1)	1 (1)	-13 (1)
O (21)	31 (2)	25 (1)	38 (2)	-6 (1)	8 (1)	-15 (1)
O (22)	30 (2)	24 (1)	34 (2)	-1 (1)	1 (1)	-15 (1)
C (21)	29 (2)	25 (2)	34 (2)	-4 (2)	3 (2)	-13 (2)
C (22)	28 (2)	22 (2)	37 (2)	-2 (2)	0 (2)	-10 (2)
C (23)	32 (2)	23 (2)	34 (2)	-4 (2)	1 (2)	-12 (2)
C (24)	27 (2)	37 (2)	33 (2)	-2 (2)	-6 (2)	-12 (2)

C(25)	28(2)	21(2)	30(2)	3(2)	-2(2)	-12(2)
C(26)	44(3)	22(2)	29(2)	1(2)	3(2)	-14(2)
C(27)	49(3)	31(2)	32(2)	1(2)	-4(2)	-23(2)
C(28)	45(3)	64(4)	38(3)	0(3)	-10(2)	-23(3)
C(29)	29(2)	46(3)	55(3)	-9(2)	-5(2)	-19(2)
C(210)	42(3)	28(2)	24(2)	0(2)	1(2)	-15(2)
C(211)	34(3)	43(3)	37(3)	12(2)	-10(2)	-17(2)
C(212)	41(3)	28(2)	31(2)	4(2)	-1(2)	-14(2)
C(213)	71(4)	36(3)	37(3)	8(2)	-5(3)	-36(3)
C(214)	83(4)	28(2)	43(3)	-4(2)	-13(3)	-20(3)
C(215)	48(3)	34(2)	34(3)	-1(2)	-5(2)	-13(2)
S(21)	21(1)	12(1)	14(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
O(23)	26(4)	24(3)	22(4)	-4(3)	-2(3)	-9(3)
O(24)	66(4)	37(3)	39(3)	8(3)	4(3)	-26(3)
O(25)	69(4)	57(4)	98(4)	-11(3)	-51(3)	-33(3)
C(2)	50(5)	48(5)	57(5)	7(4)	1(4)	-14(4)
F(21)	58(4)	45(3)	70(4)	3(3)	10(3)	4(3)
F(22)	63(4)	73(4)	71(4)	13(3)	26(3)	-13(3)
F(23)	169(6)	130(6)	122(6)	-54(4)	-17(4)	-50(4)
S(21A)	107(4)	49(3)	105(4)	11(3)	54(3)	-11(3)
O(23A)	24(4)	21(4)	30(5)	-8(3)	-3(4)	-12(3)
O(24A)	82(6)	41(5)	84(6)	13(4)	12(5)	-35(4)
O(25A)	125(9)	123(9)	136(9)	-16(5)	-3(5)	-54(6)
C(2A)	16(4)	14(4)	23(4)	1(3)	-8(3)	-5(3)
F(21A)	32(3)	31(3)	44(4)	3(3)	-6(3)	-2(3)
F(22A)	33(3)	47(4)	65(4)	-9(3)	7(3)	-25(3)
F(23A)	46(4)	75(4)	38(4)	-36(3)	-8(3)	-15(3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S

Ni(11)-C(12)	1.924(5)	C(24)-C(28)	1.519(7)
Ni(11)-O(13)	1.961(9)	C(24)-C(29)	1.530(7)
Ni(11)-O(13a)	1.99(2)	C(25)-C(211)	1.521(6)
Ni(11)-P(12)	2.1817(13)	C(25)-C(210)	1.524(6)
Ni(11)-P(11)	2.1869(12)	C(26)-C(212)	1.527(7)
P(11)-O(11)	1.628(3)	C(26)-C(213)	1.541(6)
P(11)-C(14)	1.825(5)	C(27)-C(214)	1.527(7)
P(11)-C(15)	1.828(5)	C(27)-C(215)	1.537(6)
P(12)-O(12)	1.623(3)	S(21)-O(24)	1.395(8)
P(12)-C(16)	1.829(5)	S(21)-O(23)	1.44(1)
P(12)-C(17)	1.836(5)	S(21)-O(25)	1.460(6)
O(11)-C(11)	1.428(6)	S(21)-C(2)	1.810(11)
O(12)-C(13)	1.425(6)	C(2)-F(22)	1.277(12)
C(11)-C(12)	1.419(8)	C(2)-F(21)	1.306(11)
C(12)-C(13)	1.472(7)	C(2)-F(23)	1.376(14)
C(14)-C(18)	1.522(8)	S(21a)-O(24a)	1.202(13)
C(14)-C(19)	1.538(7)	S(21a)-O(23a)	1.394(17)
C(15)-C(110)	1.528(7)	S(21a)-O(25a)	1.4306(11)
C(15)-C(111)	1.539(7)	S(21a)-C(2a)	1.856(14)
C(16)-C(112)	1.510(8)	C(2a)-F(21a)	1.289(12)
C(16)-C(113)	1.526(7)	C(2a)-F(22a)	1.297(14)
C(17)-C(114)	1.513(7)	C(2a)-F(23a)	1.368(13)
C(17)-C(115)	1.539(7)	C(12)-Ni11-O(13)	177.4(5)
S(11)-O(14)	1.422(5)	C(12)-Ni11-O(13A)	174.4(8)
S(11)-O(15)	1.426(6)	O(13)-Ni11-O(13A)	6.20(11)
S(11)-O(13)	1.459(8)	C(12)-Ni11-P(12)	83.01(16)
S(11)-C(1)	1.834(6)	O(13)-Ni11-P(12)	99.5(4)
C(1)-F(12)	1.305(7)	O(13A)-Ni11-P(12)	95.80(11)
C(1)-F(13)	1.340(7)	C(12)-Ni11-P(11)	82.12(16)
C(1)-F(11)	1.360(9)	O(13)-Ni11-P(11)	95.3(4)
S(11a)-O(14a)	1.423(12)	O(13A)-Ni11-P(11)	98.70(11)
S(11a)-O(15a)	1.442(12)	P(12)-Ni11-P(11)	164.91(5)
S(11a)-O(13a)	1.454(14)	O(11)-P(11)-C(14)	103.2(2)
S(11a)-C(1a)	1.834(13)	O(11)-P(11)-C(15)	102.72(19)
C(1a)-F(12a)	1.300(15)	C(14)-P(11)-C(15)	106.4(2)
C(1a)-F(11a)	1.344(15)	O(11)-P(11)-Ni11	106.13(12)
C(1a)-F(13a)	1.348(14)	C(14)-P(11)-Ni11	118.45(18)
Ni(21)-O(23)	1.943(10)	C(15)-P(11)-Ni11	117.78(17)
Ni(21)-C(22)	1.950(4)	O(12)-P(12)-C(16)	102.7(2)
Ni(21)-O(23a)	2.019(15)	O(12)-P(12)-C(17)	102.3(2)
Ni(21)-P(21)	2.1721(12)	C(16)-P(12)-C(17)	106.2(2)
Ni(21)-P(22)	2.1848(12)	O(12)-P(12)-Ni11	106.93(13)
P(21)-O(21)	1.623(3)	C(16)-P(12)-Ni11	119.52(17)
P(21)-C(25)	1.831(4)	C(17)-P(12)-Ni11	116.91(17)
P(21)-C(24)	1.832(4)	C(11)-O(11)-P(11)	112.6(3)
P(22)-O(22)	1.629(3)	C(13)-O(12)-P(12)	113.5(3)
P(22)-C(27)	1.827(5)	C(12)-C(11)-O(11)	115.7(4)
P(22)-C(26)	1.836(4)	C(11)-C(12)-C(13)	116.7(5)
O(21)-C(21)	1.445(5)	C(11)-C(12)-Ni11	119.2(4)
O(22)-C(23)	1.440(5)	C(13)-C(12)-Ni11	119.1(4)
C(21)-C(22)	1.522(6)	O(12)-C(13)-C(12)	115.3(4)
C(22)-C(23)	1.502(6)	C(18)-C(14)-C(19)	110.8(5)

C(18) -C(14) -P(11)	109.7(4)	O(22) -P(22) -C(27)	102.2(2)
C(19) -C(14) -P(11)	112.0(4)	O(22) -P(22) -C(26)	103.36(18)
C(110) -C(15) -C(111)	111.4(5)	C(27) -P(22) -C(26)	106.6(2)
C(110) -C(15) -P(11)	111.2(3)	O(22) -P(22) -NI21	105.83(11)
C(111) -C(15) -P(11)	109.2(3)	C(27) -P(22) -NI21	117.83(15)
C(112) -C(16) -C(113)	111.5(5)	C(26) -P(22) -NI21	118.77(16)
C(112) -C(16) -P(12)	109.5(4)	C(21) -O(21) -P(21)	112.0(2)
C(113) -C(16) -P(12)	112.3(3)	C(23) -O(22) -P(22)	112.9(2)
C(114) -C(17) -C(115)	111.1(5)	O(21) -C(21) -C(22)	111.1(3)
C(114) -C(17) -P(12)	111.1(3)	C(23) -C(22) -C(21)	110.6(4)
C(115) -C(17) -P(12)	108.9(3)	C(23) -C(22) -NI21	114.5(3)
O(14) -S(11) -O(15)	118.1(4)	C(21) -C(22) -NI21	113.6(3)
O(14) -S(11) -O(13)	113.5(6)	O(22) -C(23) -C(22)	111.6(4)
O(15) -S(11) -O(13)	114.2(6)	C(28) -C(24) -C(29)	110.8(4)
O(14) -S(11) -C(1)	103.8(3)	C(28) -C(24) -P(21)	109.1(3)
O(15) -S(11) -C(1)	103.7(4)	C(29) -C(24) -P(21)	112.0(3)
O(13) -S(11) -C(1)	100.7(5)	C(211) -C(25) -C(210)	111.1(4)
S(11) -O(13) -NI11	137.5(8)	C(211) -C(25) -P(21)	110.1(3)
F(12) -C(1) -F(13)	106.1(6)	C(210) -C(25) -P(21)	110.1(3)
F(12) -C(1) -F(11)	109.6(7)	C(212) -C(26) -C(213)	112.7(4)
F(13) -C(1) -F(11)	112.2(6)	C(212) -C(26) -P(22)	107.8(3)
F(12) -C(1) -S(11)	110.5(5)	C(213) -C(26) -P(22)	112.5(3)
F(13) -C(1) -S(11)	110.1(4)	C(214) -C(27) -C(215)	111.3(4)
F(11) -C(1) -S(11)	108.4(6)	C(214) -C(27) -P(22)	111.1(4)
O(14A) -S(11A) -O(15A)	119.2(9)	C(215) -C(27) -P(22)	109.3(3)
O(14A) -S(11A) -O(13A)	112.10(16)	O(24) -S(21) -O(23)	116.2(6)
O(15A) -S(11A) -O(13A)	114.90(15)	O(24) -S(21) -O(25)	112.6(5)
O(14A) -S(11A) -C(1A)	103.3(8)	O(23) -S(21) -O(25)	111.5(6)
O(15A) -S(11A) -C(1A)	104.2(9)	O(24) -S(21) -C(2)	106.4(5)
O(13A) -S(11A) -C(1A)	99.90(14)	O(23) -S(21) -C(2)	100.0(5)
S(11A) -O(13A) -NI11	134(2)	O(25) -S(21) -C(2)	108.9(6)
F(12A) -C(1A) -F(11A)	104.90(16)	S(21) -O(23) -NI21	139.0(7)
F(12A) -C(1A) -F(13A)	105.20(14)	F(22) -C(2) -F(21)	113.1(9)
F(11A) -C(1A) -F(13A)	117.30(15)	F(22) -C(2) -F(23)	90(11)
F(12A) -C(1A) -S(11A)	114.90(13)	F(21) -C(2) -F(23)	4.6(1)
F(11A) -C(1A) -S(11A)	105.50(13)	F(22) -C(2) -S(21)	114.1(9)
F(13A) -C(1A) -S(11A)	109.4(1)	F(21) -C(2) -S(21)	110.3(8)
O(23) -NI21 -C(22)	174.2(4)	F(23) -C(2) -S(21)	106.0(8)
O(23) -NI21 -O(23A)	11.5(6)	O(24A) -S(21A) -O(23A)	138.30(14)
C(22) -NI21 -O(23A)	168.9(4)	O(24A) -S(21A) -O(25A)	98.30(14)
O(23) -NI21 -P(21)	91.7(4)	O(23A) -S(21A) -O(25A)	103.90(12)
C(22) -NI21 -P(21)	82.57(13)	O(24A) -S(21A) -C(2A)	111.7(9)
O(23A) -NI21 -P(21)	96.9(5)	O(23A) -S(21A) -C(2A)	105.8(9)
O(23) -NI21 -P(22)	102.6(4)	O(25A) -S(21A) -C(2A)	83.00(11)
C(22) -NI21 -P(22)	83.14(13)	S(21A) -O(23A) -NI21	133.0(1)
O(23A) -NI21 -P(22)	96.8(5)	F(21A) -C(2A) -F(22A)	107.3(9)
P(21) -NI21 -P(22)	165.59(5)	F(21A) -C(2A) -F(23A)	108.5(9)
O(21) -P(21) -C(25)	103.28(17)	F(22A) -C(2A) -F(23A)	101.4(1)
O(21) -P(21) -C(24)	104.5(2)	F(21A) -C(2A) -S(21A)	119.1(9)
C(25) -P(21) -C(24)	106.4(2)	F(22A) -C(2A) -S(21A)	122.3(8)
O(21) -P(21) -NI21	107.15(11)	F(23A) -C(2A) -S(21A)	94.8(9)
C(25) -P(21) -NI21	116.18(14)		
C(24) -P(21) -NI21	117.77(15)		

Table 6. Torsion angles [°] for C16 H33 F3 Ni O5 P2 S.

C(12)-NI11-P(11)-O(11)	-7.1(3)	NI11-P(11)-C(15)-C(110)	75.8(4)
O(13)-NI11-P(11)-O(11)	173.3(3)	O(11)-P(11)-C(15)-C(111)	68.6(4)
O(13A)-NI11-P(11)-O(11)	178.5(8)	C(14)-P(11)-C(15)-C(111)	176.7(3)
P(12)-NI11-P(11)-O(11)	-17.0(3)	NI11-P(11)-C(15)-C(111)	-47.6(4)
C(12)-NI11-P(11)-C(14)	122.4(3)	O(12)-P(12)-C(16)-C(112)	81.9(4)
O(13)-NI11-P(11)-C(14)	58.0(4)	C(17)-P(12)-C(16)-C(112)	-171.1(4)
O(13A)-NI11-P(11)-C(14)	63.2(8)	NI11-P(12)-C(16)-C(112)	-36.2(4)
P(12)-NI11-P(11)-C(14)	-132.4(3)	O(12)-P(12)-C(16)-C(113)	-42.6(5)
C(12)-NI11-P(11)-C(15)	107.2(3)	C(17)-P(12)-C(16)-C(113)	64.4(5)
O(13)-NI11-P(11)-C(15)	-72.4(4)	NI11-P(12)-C(16)-C(113)	-160.7(4)
O(13A)-NI11-P(11)-C(15)	-67.2(8)	O(12)-P(12)-C(17)-C(114)	175.2(3)
P(12)-NI11-P(11)-C(15)	97.3(3)	C(16)-P(12)-C(17)-C(114)	67.9(4)
C(12)-NI11-P(12)-O(12)	2.8(3)	NI11-P(12)-C(17)-C(114)	-68.4(4)
O(13)-NI11-P(12)-O(12)	-177.7(4)	O(12)-P(12)-C(17)-C(115)	-62.1(4)
O(13A)-NI11-P(12)-O(12)	177.3(8)	C(16)-P(12)-C(17)-C(115)	-169.4(4)
P(11)-NI11-P(12)-O(12)	12.7(3)	NI11-P(12)-C(17)-C(115)	54.3(4)
C(12)-NI11-P(12)-C(16)	118.6(3)	O(14)-S(11)-O(13)-NI11	-72.30(13)
O(13)-NI11-P(12)-C(16)	-61.9(4)	O(15)-S(11)-O(13)-NI11	67.00(14)
O(13A)-NI11-P(12)-C(16)	-66.9(8)	C(1)-S(11)-O(13)-NI11	177.40(11)
P(11)-NI11-P(12)-C(16)	128.6(3)	C(12)-NI11-O(13)-S(11)	-123.00(9)
C(12)-NI11-P(12)-C(17)	-111.0(3)	O(13A)-NI11-O(13)-S(11)	123.00(15)
O(13)-NI11-P(12)-C(17)	68.5(4)	P(12)-NI11-O(13)-S(11)	68.60(13)
O(13A)-NI11-P(12)-C(17)	63.4(8)	P(11)-NI11-O(13)-S(11)	-114.10(12)
P(11)-NI11-P(12)-C(17)	-101.1(3)	O(14)-S(11)-C(1)-F(12)	62.8(6)
C(14)-P(11)-O(11)-C(11)	122.0(4)	O(15)-S(11)-C(1)-F(12)	-61.2(6)
C(15)-P(11)-O(11)-C(11)	-127.5(4)	O(13)-S(11)-C(1)-F(12)	-179.6(8)
NI11-P(11)-O(11)-C(11)	-3.3(4)	O(14)-S(11)-C(1)-F(13)	179.7(4)
C(16)-P(12)-O(12)-C(13)	-121.4(4)	O(15)-S(11)-C(1)-F(13)	55.7(5)
C(17)-P(12)-O(12)-C(13)	128.6(4)	O(13)-S(11)-C(1)-F(13)	-62.7(7)
NI11-P(12)-O(12)-C(13)	5.2(4)	O(14)-S(11)-C(1)-F(11)	-57.3(6)
P(11)-O(11)-C(11)-C(12)	16.7(7)	O(15)-S(11)-C(1)-F(11)	178.7(6)
O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.9(5)	O(13)-S(11)-C(1)-F(11)	60.3(8)
O(11)-C(11)-C(12)-NI11	-25.1(9)	O(14A)-S(11A)-O(13A)-NI11	89(3)
O(13)-NI11-C(12)-C(11)	26(9)	O(15A)-S(11A)-O(13A)-NI11	-52(4)
O(13A)-NI11-C(12)-C(11)	117(12)	C(1A)-S(11A)-O(13A)-NI11	-163(3)
P(12)-NI11-C(12)-C(11)	-164.9(7)	C(12)-NI11-O(13A)-S(11A)	-161(9)
P(11)-NI11-C(12)-C(11)	17.7(6)	O(13)-NI11-O(13A)-S(11A)	-6(11)
O(13)-NI11-C(12)-C(13)	-180(100)	P(12)-NI11-O(13A)-S(11A)	121(3)
O(13A)-NI11-C(12)-C(13)	-89(12)	P(11)-NI11-O(13A)-S(11A)	-63(3)
P(12)-NI11-C(12)-C(13)	-10.7(6)	O(14A)-S(11A)-C(1A)-F(12A)	61.40(16)
P(11)-NI11-C(12)-C(13)	171.9(6)	O(15A)-S(11A)-C(1A)-F(12A)	63.90(17)
P(12)-O(12)-C(13)-C(12)	-13.6(7)	O(13A)-S(11A)-C(1A)-F(12)	-177(2)
C(11)-C(12)-C(13)-O(12)	172.1(6)	O(14A)-S(11A)-C(1A)-F(11A)	53.60(14)
NI11-C(12)-C(13)-O(12)	17.2(8)	O(15A)-S(11A)-C(1A)-F(11A)	178.90(14)
O(11)-P(11)-C(14)-C(18)	-74.6(4)	O(13A)-S(11A)-C(1A)-F(11A)	-62(2)
C(15)-P(11)-C(14)-C(18)	177.7(4)	O(14A)-S(11A)-C(1A)-F(13)	179.30(11)
NI11-P(11)-C(14)-C(18)	42.3(4)	O(15A)-S(11A)-C(1A)-F(13A)	54.10(13)
O(11)-P(11)-C(14)-C(19)	48.8(4)	O(13A)-S(11A)-C(1A)-F(13A)	64.90(18)
C(15)-P(11)-C(14)-C(19)	-59.0(4)	O(23)-NI21-P(21)-O(21)	170.7(3)
NI11-P(11)-C(14)-C(19)	165.7(3)	C(22)-NI21-P(21)-O(21)	10.17(19)
O(11)-P(11)-C(15)-C(110)	-168.0(4)	O(23A)-NI21-P(21)-O(21)	-179.0(4)
C(14)-P(11)-C(15)-C(110)	-59.9(4)	P(22)-NI21-P(21)-O(21)	-17.8(3)

O(23)-NI21-P(21)-C(25)	- 74.5(3)	NI21-P(21)-C(25)-C(211)	-50.9(3)
C(22)-NI21-P(21)-C(25)	104.6(2)	O(21)-P(21)-C(25)-C(210)	-171.1(3)
O(23A)-NI21-P(21)-C(25)	-64.2(4)	C(24)-P(21)-C(25)-C(210)	-61.4(3)
P(22)-NI21-P(21)-C(25)	97.0(3)	NI21-P(21)-C(25)-C(210)	71.9(3)
O(23)-NI21-P(21)-C(24)	53.4(3)	O(22)-P(22)-C(26)-C(212)	71.7(3)
C(22)-NI21-P(21)-C(24)	-127.5(2)	C(27)-P(22)-C(26)-C(212)	179.0(3)
O(23A)-NI21-P(21)-C(24)	63.6(4)	NI21-P(22)-C(26)-C(212)	-45.1(4)
P(22)-NI21-P(21)-C(24)	-135.1(3)	O(22)-P(22)-C(26)-C(213)	-53.2(4)
O(23)-NI21-P(22)-O(22)	-174.1(3)	C(27)-P(22)-C(26)-C(213)	54.1(4)
C(22)-NI21-P(22)-O(22)	6.97(18)	NI21-P(22)-C(26)-C(213)	-169.9(3)
O(23A)-NI21-P(22)-O(22)	175.8(4)	O(22)-P(22)-C(27)-C(214)	166.3(3)
P(21)-NI21-P(22)-O(22)	14.6(3)	C(26)-P(22)-C(27)-C(214)	58.2(4)
O(23)-NI21-P(22)-C(27)	72.5(3)	NI21-P(22)-C(27)-C(214)	-78.2(3)
C(22)-NI21-P(22)-C(27)	-106.5(2)	O(22)-P(22)-C(27)-C(215)	-70.4(4)
O(23A)-NI21-P(22)-C(27)	62.4(4)	C(26)-P(22)-C(27)-C(215)	-178.5(3)
P(21)-NI21-P(22)-C(27)	-98.9(3)	NI21-P(22)-C(27)-C(215)	45.1(4)
O(23)-NI21-P(22)-C(26)	-58.7(3)	O(24)-S(21)-O(23)-NI21	62.90(13)
C(22)-NI21-P(22)-C(26)	122.4(2)	O(25)-S(21)-O(23)-NI21	68.00(13)
O(23A)-NI21-P(22)-C(26)	-68.7(4)	C(2)-S(21)-O(23)-NI21	-177.00(11)
P(21)-NI21-P(22)-C(26)	130.0(3)	C(22)-NI21-O(23)-S(21)	-116(3)
C(25)-P(21)-O(21)-C(21)	-133.1(3)	O(23A)-NI21-O(23)-S(21)	135(5)
C(24)-P(21)-O(21)-C(21)	115.8(3)	P(21)-NI21-O(23)-S(21)	-107.50(12)
NI21-P(21)-O(21)-C(21)	-9.9(3)	P(22)-NI21-O(23)-S(21)	74.70(12)
C(27)-P(22)-O(22)-C(23)	136.3(3)	O(24)-S(21)-C(2)-F(22)	-179.9(9)
C(26)-P(22)-O(22)-C(23)	-113.2(3)	O(23)-S(21)-C(2)-F(22)	-58.60(11)
NI21-P(22)-O(22)-C(23)	12.4(3)	O(25)-S(21)-C(2)-F(22)	58.4(1)
P(21)-O(21)-C(21)-C(22)	31.8(4)	O(24)-S(21)-C(2)-F(21)	51.4(1)
O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	-172.9(3)	O(23)-S(21)-C(2)-F(21)	172.7(9)
O(21)-C(21)-C(22)-NI21	-42.5(4)	O(25)-S(21)-C(2)-F(21)	-70.3(9)
O(23)-NI21-C(22)-C(23)	165(3)	O(24)-S(21)-C(2)-F(23)	-61.3(9)
O(23A)-NI21-C(22)-C(23)	-115(3)	O(23)-S(21)-C(2)-F(23)	60.0(9)
P(21)-NI21-C(22)-C(23)	156.7(3)	O(25)-S(21)-C(2)-F(23)	177.0(7)
P(22)-NI21-C(22)-C(23)	-25.2(3)	O(24A)-S(21A)-O(23A)	-NI21-69(2)
O(23)-NI21-C(22)-C(21)	37(3)	O(25A)-S(21A)-O(23A)-NI21	51.20(18)
O(23A)-NI21-C(22)-C(21)	116(3)	C(2A)-S(21A)-O(23A)-NI21	137.70(13)
P(21)-NI21-C(22)-C(21)	28.3(3)	O(23)-NI21-O(23A)-S(21A)	-52(3)
P(22)-NI21-C(22)-C(21)	-153.6(3)	C(22)-NI21-O(23A)-S(21A)	158.30(17)
P(22)-O(22)-C(23)-C(22)	-32.2(4)	P(21)-NI21-O(23A)-S(21A)	-115.30(15)
C(21)-C(22)-C(23)-O(22)	169.8(3)	P(22)-NI21-O(23A)-S(21A)	69.30(15)
NI21-C(22)-C(23)-O(22)	39.9(5)	O(24A)-S(21A)-C(2A)-F(21A)	24.40(17)
O(21)-P(21)-C(24)-C(28)	-68.1(4)	O(23A)-S(21A)-C(2A)-F(21A)	-174.30(11)
C(25)-P(21)-C(24)-C(28)	-177.0(3)	O(25A)-S(21A)-C(2A)-F(21A)	-71.80(13)
NI21-P(21)-C(24)-C(28)	50.6(4)	O(24A)-S(21A)-C(2A)-F(22A)	163.30(13)
O(21)-P(21)-C(24)-C(29)	54.8(4)	O(23A)-S(21A)-C(2A)-F(22A)	-35.30(15)
C(25)-P(21)-C(24)-C(29)	-54.0(4)	O(25A)-S(21A)-C(2A)-F(22A)	67.20(13)
NI21-P(21)-C(24)-C(29)	173.6(3)	O(24A)-S(21A)-C(2A)-F(23A)	-89.90(13)
O(21)-P(21)-C(25)-C(211)	66.0(3)	O(23A)-S(21A)-C(2A)-F(23A)	71.40(11)
C(24)-P(21)-C(25)-C(211)	175.8(3)	O(25A)-S(21A)-C(2A)-F(23A)	173.90(12)

10. Rapporte cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}} \text{Me}, 1\text{g}.$

Table 1. Crystal data and structure refinement for C19 H34 Ni O2 P2.

Identification code	vale26
Empirical formula	C19 H34 Ni O2 P2
Formula weight	415.11
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 13.0447(3) Å α = 78.418(1)° b = 13.0888(4) Å β = 76.138(1)° c = 13.3978(4) Å γ = 87.343(1)°
Volume	2175.69(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.267 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.732 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.22 x 0.18 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.45 to 69.00°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	29566
Independent reflections	7754 [R _{int} = 0.027]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8900 and 0.7100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7754 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0951
R indices (all data)	R ₁ = 0.0356, wR ₂ = 0.0978
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.391 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C19 H34 Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (11)	9442 (1)	7421 (1)	2946 (1)	22 (1)
P (11)	9489 (1)	8795 (1)	3556 (1)	23 (1)
P (12)	9832 (1)	6027 (1)	2369 (1)	23 (1)
O (11)	10703 (1)	8882 (1)	3722 (1)	30 (1)
O (12)	11033 (1)	5674 (1)	2517 (1)	31 (1)
C (119)	7963 (1)	7541 (1)	2772 (1)	32 (1)
C (11)	11319 (1)	8022 (1)	3481 (1)	26 (1)
C (12)	10850 (1)	7282 (1)	3116 (1)	25 (1)
C (13)	11484 (1)	6431 (1)	2886 (1)	27 (1)
C (14)	12510 (1)	6301 (1)	3002 (1)	32 (1)
C (15)	12927 (1)	7068 (1)	3376 (1)	34 (1)
C (16)	12339 (1)	7936 (1)	3621 (1)	33 (1)
C (17)	8717 (1)	8869 (1)	4870 (1)	34 (1)
C (18)	9337 (1)	10046 (1)	2715 (1)	29 (1)
C (19)	9051 (1)	4859 (1)	3043 (1)	29 (1)
C (110)	10021 (1)	6067 (1)	963 (1)	33 (1)
C (111)	8791 (2)	7806 (2)	5582 (1)	47 (1)
C (112)	7565 (1)	9191 (2)	4890 (2)	50 (1)
C (113)	9604 (2)	10988 (1)	3113 (2)	41 (1)
C (114)	10003 (2)	10041 (2)	1606 (1)	42 (1)
C (115)	8952 (2)	4726 (1)	4223 (1)	45 (1)
C (116)	9459 (2)	3867 (1)	2656 (2)	40 (1)
C (117)	8971 (2)	6087 (2)	645 (2)	46 (1)
C (118)	10713 (2)	7006 (2)	353 (2)	53 (1)
Ni (21)	4398 (1)	7761 (1)	7814 (1)	24 (1)
P (21)	4407 (1)	9213 (1)	8300 (1)	26 (1)
P (22)	4757 (1)	6217 (1)	7551 (1)	25 (1)
O (21)	5602 (1)	9360 (1)	8485 (1)	32 (1)
O (22)	5915 (1)	5904 (1)	7840 (1)	30 (1)
C (219)	3009 (1)	7923 (1)	7419 (2)	37 (1)
C (21)	6206 (1)	8457 (1)	8400 (1)	28 (1)
C (22)	5747 (1)	7642 (1)	8137 (1)	25 (1)
C (23)	6361 (1)	6744 (1)	8088 (1)	26 (1)
C (24)	7367 (1)	6653 (1)	8259 (1)	29 (1)
C (25)	7784 (1)	7503 (1)	8505 (1)	31 (1)
C (26)	7207 (1)	8415 (1)	8587 (1)	32 (1)
C (27)	3581 (1)	9355 (2)	9578 (1)	40 (1)
C (28)	4273 (1)	10424 (1)	7388 (1)	33 (1)
C (29)	3881 (1)	5191 (1)	8426 (1)	34 (1)
C (210)	5019 (1)	5885 (1)	6251 (1)	34 (1)
C (211)	2429 (1)	9570 (2)	9513 (2)	55 (1)

C(212)	3681(2)	8382(2)	10389(2)	59(1)
C(213)	4489(1)	11407(1)	7753(2)	44(1)
C(214)	4996(2)	10375(2)	6317(2)	49(1)
C(215)	3573(2)	5447(2)	9522(2)	49(1)
C(216)	4318(2)	4089(1)	8445(2)	55(1)
C(217)	4011(2)	5854(2)	5871(2)	57(1)
C(218)	5824(2)	6655(2)	5492(2)	59(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C19 H34 Ni O2 P2.

	x	y	z	U _{eq}
H(11A)	7686	6845	2820	47
H(11B)	7952	7970	2085	47
H(11C)	7523	7867	3325	47
H(14)	12916	5711	2833	38
H(15)	13629	6997	3466	41
H(16)	12630	8455	3877	39
H(17)	9050	9403	5132	40
H(18)	8580	10110	2676	35
H(19)	8325	4985	2922	35
H(110)	10407	5421	797	40
H(11A)	8423	7837	6304	71
H(11B)	9534	7631	5553	71
H(11C)	8462	7272	5342	71
H(11D)	7244	8715	4572	74
H(11E)	7545	9904	4494	74
H(11F)	7170	9157	5617	74
H(11G)	10341	10942	3169	62
H(11H)	9140	11000	3803	62
H(11I)	9505	11627	2622	62
H(11J)	9890	10693	1138	63
H(11K)	9792	9450	1351	63
H(11L)	10751	9976	1618	63
H(11M)	8503	4122	4592	67
H(11N)	8636	5354	4463	67
H(11O)	9654	4617	4370	67
H(11P)	10185	3737	2732	60
H(11Q)	9446	3947	1916	60
H(11R)	9009	3278	3069	60
H(11S)	8562	6696	834	70
H(11T)	8573	5450	1012	70
H(11U)	9104	6129	-113	70
H(11V)	10865	7000	-399	80
H(11W)	11377	6969	580	80
H(11X)	10341	7650	487	80
H(21A)	2552	8379	7834	55
H(21B)	2674	7238	7558	55
H(21C)	3119	8233	6672	55
H(24)	7762	6029	8210	35
H(25)	8477	7460	8618	38
H(26)	7490	8990	8767	38
H(27)	3848	9965	9789	48
H(28)	3529	10463	7308	40
H(29)	3220	5219	8167	41
H(210)	5342	5174	6298	41

H(21A)	2181	9022	9225	83
H(21B)	2382	10248	9058	83
H(21C)	1988	9575	10216	83
H(21D)	3301	8486	11087	89
H(21E)	4429	8249	10381	89
H(21F)	3379	7783	10222	89
H(21G)	5206	11378	7864	66
H(21H)	3979	11453	8411	66
H(21I)	4419	12020	7218	66
H(21J)	4880	10992	5805	73
H(21K)	4836	9745	6092	73
H(21L)	5734	10357	6367	73
H(21M)	3089	4911	9992	73
H(21N)	3224	6128	9490	73
H(21O)	4208	5467	9788	73
H(21P)	5001	4048	8634	83
H(21Q)	4409	3917	7750	83
H(21R)	3824	3594	8963	83
H(21S)	3651	6528	5868	86
H(21T)	3545	5303	6341	86
H(21U)	4189	5710	5159	86
H(21V)	5969	6484	4792	89
H(21W)	6479	6612	5733	89
H(21X)	5540	7364	5462	89

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C19 H34 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (11)	19 (1)	20 (1)	29 (1)	-7 (1)	-7 (1)	2 (1)
P (11)	23 (1)	21 (1)	27 (1)	-7 (1)	-6 (1)	0 (1)
P (12)	22 (1)	20 (1)	28 (1)	-6 (1)	-7 (1)	1 (1)
O (11)	27 (1)	26 (1)	43 (1)	-13 (1)	-13 (1)	0 (1)
O (12)	24 (1)	25 (1)	48 (1)	-13 (1)	-11 (1)	6 (1)
C (119)	23 (1)	33 (1)	45 (1)	-17 (1)	-13 (1)	7 (1)
C (11)	25 (1)	24 (1)	30 (1)	-2 (1)	-7 (1)	-1 (1)
C (12)	22 (1)	24 (1)	27 (1)	-2 (1)	-6 (1)	0 (1)
C (13)	23 (1)	25 (1)	31 (1)	-2 (1)	-7 (1)	-1 (1)
C (14)	24 (1)	30 (1)	39 (1)	-2 (1)	-7 (1)	5 (1)
C (15)	19 (1)	40 (1)	41 (1)	0 (1)	-11 (1)	-1 (1)
C (16)	28 (1)	32 (1)	39 (1)	-4 (1)	-13 (1)	-6 (1)
C (17)	36 (1)	35 (1)	29 (1)	-11 (1)	-3 (1)	-4 (1)
C (18)	28 (1)	24 (1)	34 (1)	-3 (1)	-8 (1)	1 (1)
C (19)	29 (1)	24 (1)	34 (1)	-3 (1)	-9 (1)	-3 (1)
C (110)	38 (1)	29 (1)	31 (1)	-7 (1)	-5 (1)	2 (1)
C (111)	63 (1)	46 (1)	30 (1)	-1 (1)	-8 (1)	-15 (1)
C (112)	34 (1)	61 (1)	49 (1)	-20 (1)	8 (1)	1 (1)
C (113)	48 (1)	25 (1)	52 (1)	-6 (1)	-14 (1)	-2 (1)
C (114)	47 (1)	41 (1)	34 (1)	-1 (1)	-5 (1)	-6 (1)
C (115)	60 (1)	38 (1)	33 (1)	0 (1)	-8 (1)	-8 (1)
C (116)	48 (1)	25 (1)	48 (1)	-7 (1)	-12 (1)	-3 (1)
C (117)	54 (1)	57 (1)	35 (1)	-14 (1)	-20 (1)	8 (1)
C (118)	66 (1)	48 (1)	36 (1)	-4 (1)	4 (1)	-13 (1)
Ni (21)	22 (1)	23 (1)	29 (1)	-8 (1)	-10 (1)	1 (1)
P (21)	23 (1)	26 (1)	31 (1)	-11 (1)	-8 (1)	1 (1)
P (22)	24 (1)	22 (1)	29 (1)	-6 (1)	-6 (1)	-1 (1)
O (21)	27 (1)	30 (1)	47 (1)	-16 (1)	-16 (1)	2 (1)
O (22)	25 (1)	24 (1)	43 (1)	-6 (1)	-11 (1)	2 (1)
C (219)	31 (1)	36 (1)	54 (1)	-20 (1)	-23 (1)	8 (1)
C (21)	26 (1)	29 (1)	29 (1)	-5 (1)	-8 (1)	1 (1)
C (22)	22 (1)	28 (1)	24 (1)	-3 (1)	-6 (1)	-1 (1)
C (23)	25 (1)	27 (1)	24 (1)	0 (1)	-4 (1)	-2 (1)
C (24)	24 (1)	31 (1)	29 (1)	3 (1)	-6 (1)	3 (1)
C (25)	21 (1)	42 (1)	30 (1)	2 (1)	-9 (1)	0 (1)
C (26)	27 (1)	37 (1)	34 (1)	-6 (1)	-11 (1)	-5 (1)
C (27)	35 (1)	51 (1)	37 (1)	-23 (1)	-3 (1)	-5 (1)
C (28)	27 (1)	27 (1)	47 (1)	-7 (1)	-13 (1)	3 (1)
C (29)	28 (1)	30 (1)	41 (1)	0 (1)	-7 (1)	-5 (1)
C (210)	37 (1)	35 (1)	32 (1)	-12 (1)	-5 (1)	1 (1)
C (211)	31 (1)	78 (2)	57 (1)	-32 (1)	3 (1)	-1 (1)
C (212)	71 (1)	75 (2)	31 (1)	-11 (1)	-9 (1)	-11 (1)
C (213)	37 (1)	30 (1)	69 (1)	-14 (1)	-18 (1)	0 (1)
C (214)	59 (1)	42 (1)	41 (1)	-1 (1)	-9 (1)	0 (1)
C (215)	49 (1)	50 (1)	38 (1)	4 (1)	-3 (1)	-3 (1)
C (216)	57 (1)	28 (1)	73 (2)	-2 (1)	-3 (1)	-7 (1)
C (217)	53 (1)	84 (2)	51 (1)	-38 (1)	-24 (1)	14 (1)
C (218)	70 (2)	61 (1)	39 (1)	-9 (1)	5 (1)	-16 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C19 H34 Ni O2 P2

Ni (11) -C (12)	1.9008 (15)	C (12) -NI11-C (119)	179.07 (6)
Ni (11) -C (119)	1.9936 (15)	C (12) -NI11-P (12)	81.96 (5)
Ni (11) -P (12)	2.1158 (4)	C (119) -NI11-P (12)	97.23 (5)
Ni (11) -P (11)	2.1287 (4)	C (12) -NI11-P (11)	82.34 (5)
P (11) -O (11)	1.6635 (11)	C (119) -NI11-P (11)	98.48 (5)
P (11) -C (18)	1.8234 (15)	P (12) -NI11-P (11)	164.276 (1)
P (11) -C (17)	1.8261 (16)	O (11) -P (11) -C (18)	102.36 (6)
P (12) -O (12)	1.6595 (11)	O (11) -P (11) -C (17)	100.07 (7)
P (12) -C (19)	1.8268 (15)	C (18) -P (11) -C (17)	106.72 (8)
P (12) -C (110)	1.8314 (17)	O (11) -P (11) -NI11	106.90 (4)
O (11) -C (11)	1.3988 (18)	C (18) -P (11) -NI11	117.74 (5)
O (12) -C (13)	1.4002 (18)	C (17) -P (11) -NI11	120.08 (6)
C (11) -C (16)	1.384 (2)	O (12) -P (12) -C (19)	102.46 (7)
C (11) -C (12)	1.393 (2)	O (12) -P (12) -C (110)	100.04 (7)
C (12) -C (13)	1.396 (2)	C (19) -P (12) -C (110)	106.54 (7)
C (13) -C (14)	1.383 (2)	O (12) -P (12) -NI11	107.83 (4)
C (14) -C (15)	1.391 (2)	C (19) -P (12) -NI11	118.24 (5)
C (15) -C (16)	1.392 (2)	C (110) -P (12) -NI11	118.93 (5)
C (17) -C (111)	1.533 (2)	C (11) -O (11) -P (11)	111.58 (9)
C (17) -C (112)	1.537 (2)	C (13) -O (12) -P (12)	110.91 (9)
C (18) -C (113)	1.522 (2)	C (16) -C (11) -C (12)	123.44 (14)
C (18) -C (114)	1.532 (2)	C (16) -C (11) -O (11)	119.68 (13)
C (19) -C (116)	1.520 (2)	C (12) -C (11) -O (11)	116.88 (13)
C (19) -C (115)	1.530 (2)	C (11) -C (12) -C (13)	115.47 (14)
C (110) -C (117)	1.526 (2)	C (11) -C (12) -NI11	122.20 (11)
C (110) -C (118)	1.529 (2)	C (13) -C (12) -NI11	122.33 (12)
Ni (21) -C (22)	1.9031 (15)	C (14) -C (13) -C (12)	123.99 (14)
Ni (21) -C (219)	1.9966 (16)	C (14) -C (13) -O (12)	119.30 (13)
Ni (21) -P (21)	2.1306 (4)	C (12) -C (13) -O (12)	116.72 (13)
Ni (21) -P (22)	2.1322 (4)	C (13) -C (14) -C (15)	117.49 (14)
P (21) -O (21)	1.6616 (11)	C (14) -C (15) -C (16)	121.56 (14)
P (21) -C (28)	1.8254 (17)	C (11) -C (16) -C (15)	118.04 (15)
P (21) -C (27)	1.8314 (17)	C (111) -C (17) -C (112)	111.80 (15)
P (22) -O (22)	1.6614 (11)	C (111) -C (17) -P (11)	107.65 (12)
P (22) -C (210)	1.8292 (16)	C (112) -C (17) -P (11)	112.71 (12)
P (22) -C (29)	1.8303 (16)	C (113) -C (18) -C (114)	110.82 (14)
O (21) -C (21)	1.3983 (18)	C (113) -C (18) -P (11)	114.27 (12)
O (22) -C (23)	1.3989 (18)	C (114) -C (18) -P (11)	108.94 (11)
C (21) -C (26)	1.384 (2)	C (116) -C (19) -C (115)	111.09 (14)
C (21) -C (22)	1.389 (2)	C (116) -C (19) -P (12)	114.77 (11)
C (22) -C (23)	1.396 (2)	C (115) -C (19) -P (12)	109.06 (11)
C (23) -C (24)	1.381 (2)	C (117) -C (110) -C (118)	111.77 (16)
C (24) -C (25)	1.389 (2)	C (117) -C (110) -P (12)	111.83 (12)
C (25) -C (26)	1.391 (2)	C (118) -C (110) -P (12)	109.04 (12)
C (27) -C (212)	1.523 (3)	C (22) -NI21-C (219)	177.67 (7)
C (27) -C (211)	1.536 (3)	C (22) -NI21-P (21)	81.72 (5)
C (28) -C (213)	1.524 (2)	C (219) -NI21-P (21)	97.82 (5)
C (28) -C (214)	1.528 (2)	C (22) -NI21-P (22)	82.20 (5)
C (29) -C (216)	1.524 (2)	C (219) -NI21-P (22)	98.42 (5)
C (29) -C (215)	1.527 (3)	P (21) -NI21-P (22)	163.31 (2)
C (210) -C (217)	1.524 (2)	O (21) -P (21) -C (28)	101.25 (7)
C (210) -C (218)	1.526 (3)	O (21) -P (21) -C (27)	100.70 (7)

C(28) -P(21) -C(27)	106.43 (8)	C(24) -C(23) -O(22)	119.55 (14)
O(21) -P(21) -NI21	107.20 (4)	C(22) -C(23) -O(22)	116.71 (13)
C(28) -P(21) -NI21	119.42 (6)	C(23) -C(24) -C(25)	117.90 (14)
C(27) -P(21) -NI21	118.74 (6)	C(24) -C(25) -C(26)	121.36 (14)
O(22) -P(22) -C(210)	99.56 (7)	C(21) -C(26) -C(25)	117.81 (15)
O(22) -P(22) -C(29)	102.89 (7)	C(212) -C(27) -C(211)	111.80 (17)
C(210) -P(22) -C(29)	105.76 (8)	C(212) -C(27) -P(21)	109.32 (13)
O(22) -P(22) -NI21	106.99 (4)	C(211) -C(27) -P(21)	110.73 (13)
C(210) -P(22) -NI21	122.96 (6)	C(213) -C(28) -C(214)	110.78 (15)
C(29) -P(22) -NI21	115.69 (6)	C(213) -C(28) -P(21)	114.19 (12)
C(21) -O(21) -P(21)	111.05 (9)	C(214) -C(28) -P(21)	108.83 (12)
C(23) -O(22) -P(22)	111.64 (9)	C(216) -C(29) -C(215)	111.81 (16)
C(26) -C(21) -C(22)	123.82 (14)	C(216) -C(29) -P(22)	114.64 (12)
C(26) -C(21) -O(21)	119.21 (14)	C(215) -C(29) -P(22)	108.92 (12)
C(22) -C(21) -O(21)	116.97 (13)	C(217) -C(210) -C(218)	111.96 (18)
C(21) -C(22) -C(23)	115.34 (14)	C(217) -C(210) -P(22)	112.03 (12)
C(21) -C(22) -NI21	122.37 (12)	C(218) -C(210) -P(22)	108.89 (12)
C(23) -C(22) -NI21	122.25 (12)		
C(24) -C(23) -C(22)	123.74 (14)		

Table 6. Torsion angles [°] for C19 H34 Ni O2 P2.

C(12)-Ni11-P(11)-O(11)	2.67(6)	C(18)-P(11)-C(17)-C(112)	53.65(14)
C(119)-Ni11-P(11)-O(11)	-177.77(7)	Ni11-P(11)-C(17)-C(112)	-83.70(13)
P(12)-Ni11-P(11)-O(11)	-0.49(9)	O(11)-P(11)-C(18)-C(113)	-51.13(13)
C(12)-Ni11-P(11)-C(18)	117.04(7)	C(17)-P(11)-C(18)-C(113)	53.51(14)
C(119)-Ni11-P(11)-C(18)	-63.40(8)	Ni11-P(11)-C(18)-C(113)	-167.98(10)
P(12)-Ni11-P(11)-C(18)	113.88(9)	O(11)-P(11)-C(18)-C(114)	73.40(12)
C(12)-Ni11-P(11)-C(17)	-110.10(8)	C(17)-P(11)-C(18)-C(114)	178.04(12)
C(119)-Ni11-P(11)-C(17)	69.45(9)	Ni11-P(11)-C(18)-C(114)	-43.44(13)
P(12)-Ni11-P(11)-C(17)	-113.27(9)	O(12)-P(12)-C(19)-C(116)	-55.14(13)
C(12)-Ni11-P(12)-O(12)	4.19(6)	C(110)-P(12)-C(19)-C(116)	49.45(14)
C(119)-Ni11-P(12)-O(12)	-175.35(7)	Ni11-P(12)-C(19)-C(116)	-173.47(10)
P(11)-Ni11-P(12)-O(12)	7.36(9)	O(12)-P(12)-C(19)-C(115)	70.22(13)
C(12)-Ni11-P(12)-C(19)	119.66(7)	C(110)-P(12)-C(19)-C(115)	174.80(12)
C(119)-Ni11-P(12)-C(19)	-59.88(8)	Ni11-P(12)-C(19)-C(115)	-48.12(13)
P(11)-Ni11-P(12)-C(19)	122.83(8)	O(12)-P(12)-C(110)-C(117)	164.66(12)
C(12)-Ni11-P(12)-C(110)	-108.58(8)	C(19)-P(12)-C(110)-C(117)	58.33(14)
C(119)-Ni11-P(12)-C(110)	71.88(8)	Ni11-P(12)-C(110)-C(117)	-78.40(13)
P(11)-Ni11-P(12)-C(110)	-105.41(9)	O(12)-P(12)-C(110)-C(118)	-71.22(14)
C(18)-P(11)-O(11)-C(11)	-127.77(10)	C(19)-P(12)-C(110)-C(118)	-177.55(13)
C(17)-P(11)-O(11)-C(11)	122.48(11)	Ni11-P(12)-C(110)-C(118)	45.72(15)
Ni11-P(11)-O(11)-C(11)	-3.39(10)	C(22)-Ni21-P(21)-O(21)	7.13(6)
C(19)-P(12)-O(12)-C(13)	-130.71(10)	C(219)-Ni21-P(21)-O(21)	-170.56(7)
C(110)-P(12)-O(12)-C(13)	119.71(11)	P(22)-Ni21-P(21)-O(21)	22.79(9)
Ni11-P(12)-O(12)-C(13)	-5.25(11)	C(22)-Ni21-P(21)-C(28)	121.28(8)
P(11)-O(11)-C(11)-C(16)	-176.94(12)	C(219)-Ni21-P(21)-C(28)	-56.42(8)
P(11)-O(11)-C(11)-C(12)	2.34(17)	P(22)-Ni21-P(21)-C(28)	136.94(8)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	-0.5(2)	C(22)-Ni21-P(21)-C(27)	-105.91(8)
O(11)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.70(12)	C(219)-Ni21-P(21)-C(27)	76.40(9)
C(16)-C(11)-C(12)-Ni11	179.36(12)	P(22)-Ni21-P(21)-C(27)	-90.25(9)
O(11)-C(11)-C(12)-Ni11	0.1(2)	C(22)-Ni21-P(22)-O(22)	2.35(6)
C(119)-Ni11-C(12)-C(11)	-154(4)	C(219)-Ni21-P(22)-O(22)	-179.92(7)
P(12)-Ni11-C(12)-C(11)	177.28(13)	P(21)-Ni21-P(22)-O(22)	-13.29(8)
P(11)-Ni11-C(12)-C(11)	-1.85(12)	C(22)-Ni21-P(22)-C(210)	-111.54(8)
C(119)-Ni11-C(12)-C(13)	26(4)	C(219)-Ni21-P(22)-C(210)	66.19(9)
P(12)-Ni11-C(12)-C(13)	-2.92(12)	P(21)-Ni21-P(22)-C(210)	-127.19(9)
P(11)-Ni11-C(12)-C(13)	177.95(13)	C(22)-Ni21-P(22)-C(29)	116.30(8)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	0.0(2)	C(219)-Ni21-P(22)-C(29)	-65.96(9)
Ni11-C(12)-C(13)-C(14)	-179.82(12)	P(21)-Ni21-P(22)-C(29)	100.66(9)
C(11)-C(12)-C(13)-O(12)	-179.93(12)	C(28)-P(21)-O(21)-C(21)	-133.14(11)
Ni11-C(12)-C(13)-O(12)	0.3(2)	C(27)-P(21)-O(21)-C(21)	117.53(11)
P(12)-O(12)-C(13)-C(14)	-176.39(12)	Ni21-P(21)-O(21)-C(21)	-7.28(11)
P(12)-O(12)-C(13)-C(12)	3.53(17)	C(210)-P(22)-O(22)-C(23)	124.39(10)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.4(2)	C(29)-P(22)-O(22)-C(23)	-126.88(10)
O(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.73(14)	Ni21-P(22)-O(22)-C(23)	-4.54(10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.3(2)	P(21)-O(21)-C(21)-C(26)	-176.52(12)
C(12)-C(14)-C(15)-C(15)	0.5(2)	P(21)-O(21)-C(21)-C(22)	2.90(17)
O(11)-C(11)-C(16)-C(15)	179.76(14)	C(26)-C(21)-C(22)-C(23)	1.1(2)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.2(2)	O(21)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.29(13)
O(11)-P(11)-C(17)-C(111)	-76.32(12)	C(26)-C(21)-C(22)-Ni21	-176.60(12)
C(18)-P(11)-C(17)-C(111)	177.40(12)	O(21)-C(21)-C(22)-Ni21	4.0(2)
Ni11-P(11)-C(17)-C(111)	40.04(14)	C(219)-Ni21-C(22)-C(21)	72.00(17)
O(11)-P(11)-C(17)-C(112)	159.93(12)	P(21)-Ni21-C(22)-C(21)	-6.86(12)

P (22) -NI21-C (22) -C (21)	177.62 (13)	NI21-P (21) -C (27) -C (211)	-80.09 (15)
C (219) -NI21-C (22) -C (23)	-105.50 (16)	O (21) -P (21) -C (28) -C (213)	-52.27 (13)
P (21) -NI21-C (22) -C (23)	175.60 (13)	C (27) -P (21) -C (28) -C (213)	52.56 (14)
P (22) -NI21-C (22) -C (23)	0.09 (12)	NI21-P (21) -C (28) -C (213)	-169.55 (10)
C (21) -C (22) -C (23) -C (24)	-1.5 (2)	O (21) -P (21) -C (28) -C (214)	72.07 (13)
NI21-C (22) -C (23) -C (24)	176.15 (12)	C (27) -P (21) -C (28) -C (214)	176.90 (12)
C (21) -C (22) -C (23) -O (22)	179.14 (12)	NI21-P (21) -C (28) -C (214)	-45.21 (14)
NI21-C (22) -C (23) -O (22)	-3.16 (19)	O (22) -P (22) -C (29) -C (216)	-46.88 (16)
P (22) -O (22) -C (23) -C (24)	-174.36 (11)	C (210) -P (22) -C (29) -C (216)	57.09 (16)
P (22) -O (22) -C (23) -C (22)	4.98 (16)	NI21-P (22) -C (29) -C (216)	-163.17 (13)
C (22) -C (23) -C (24) -C (25)	0.7 (2)	O (22) -P (22) -C (29) -C (215)	79.23 (13)
O (22) -C (23) -C (24) -C (25)	-179.97 (13)	C (210) -P (22) -C (29) -C (215)	-176.80 (12)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	0.6 (2)	NI21-P (22) -C (29) -C (215)	-37.06 (14)
C (22) -C (21) -C (26) -C (25)	0.1 (2)	O (22) -P (22) -C (210) -C (217)	166.90 (14)
O (21) -C (21) -C (26) -C (25)	179.51 (14)	C (29) -P (22) -C (210) -C (217)	60.49 (16)
C (24) -C (25) -C (26) -C (21)	-1.0 (2)	NI21-P (22) -C (210) -C (217)	-75.56 (15)
O (21) -P (21) -C (27) -C (212)	-73.02 (14)	O (22) -P (22) -C (210) -C (218)	-68.71 (15)
C (28) -P (21) -C (27) -C (212)	-178.25 (13)	C (29) -P (22) -C (210) -C (218)	-175.12 (14)
NI21-P (21) -C (27) -C (212)	43.52 (15)	NI21-P (22) -C (210) -C (218)	48.83 (16)
O (21) -P (21) -C (27) -C (211)	163.37 (14)		
C (28) -P (21) -C (27) -C (211)	58.14 (15)		

11. Rapporte cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{III}}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Ni}^{\text{II}} \text{Et}$, 1h.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₀ H₃₆ Ni O₂ P₂.

Identification code	vale27	
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₆ Ni O ₂ P ₂	
Formula weight	429.14	
Temperature	150(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.7318(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.9949(4) Å	$\beta = 103.733(1)^\circ$
	c = 14.0405(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2255.79(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.651 mm ⁻¹	
F(000)	920	
Crystal size	0.18 x 0.08 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	4.16 to 68.84°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	30372	
Independent reflections	4144 [R _{int} = 0.027]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6100 and 0.5100	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4144 / 0 / 235	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0281, wR ₂ = 0.0752	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0788	
Largest diff. peak and hole	0.376 and -0.241 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₀H₃₆NiO₂P₂.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	6124 (1)	2463 (1)	5903 (1)	19 (1)
P (1)	7508 (1)	3414 (1)	5760 (1)	22 (1)
P (2)	4559 (1)	1751 (1)	6299 (1)	19 (1)
O (1)	7334 (1)	4088 (1)	6586 (1)	27 (1)
O (2)	3821 (1)	2279 (1)	7043 (1)	24 (1)
C (1)	6256 (2)	3895 (1)	7043 (1)	22 (1)
C (2)	5594 (2)	3169 (1)	6813 (1)	20 (1)
C (3)	4496 (2)	3006 (1)	7258 (1)	21 (1)
C (4)	4049 (2)	3516 (1)	7895 (1)	24 (1)
C (5)	4756 (2)	4230 (1)	8100 (1)	26 (1)
C (6)	5869 (2)	4430 (1)	7678 (1)	25 (1)
C (7)	7027 (2)	4010 (1)	4638 (1)	33 (1)
C (8)	9435 (2)	3298 (1)	6053 (1)	31 (1)
C (9)	3006 (2)	1464 (1)	5350 (1)	25 (1)
C (10)	5107 (2)	879 (1)	7060 (1)	24 (1)
C (11)	7617 (3)	3672 (1)	3806 (2)	52 (1)
C (12)	5414 (2)	4075 (1)	4336 (2)	48 (1)
C (13)	10262 (2)	4067 (1)	6061 (2)	45 (1)
C (14)	9901 (2)	2866 (1)	7031 (2)	43 (1)
C (15)	2445 (2)	2189 (1)	4731 (2)	39 (1)
C (16)	1859 (2)	1067 (1)	5756 (1)	34 (1)
C (17)	5388 (2)	177 (1)	6445 (1)	30 (1)
C (18)	6400 (2)	1085 (1)	7880 (1)	33 (1)
C (19)	6556 (2)	1711 (1)	4923 (1)	27 (1)
C (20)	7967 (2)	1295 (1)	5250 (2)	37 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C20 H36 Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(4)	3288	3382	8180	29
H(5)	4474	4589	8536	31
H(6)	6348	4918	7822	30
H(7)	7426	4550	4792	40
H(8)	9668	2952	5538	37
H(9)	3325	1077	4911	30
H(10)	4318	732	7370	29
H(11A)	7297	3127	3679	77
H(11B)	8653	3685	3995	77
H(11C)	7278	3987	3212	77
H(12A)	5143	4468	3813	72
H(12B)	5057	4236	4903	72
H(12C)	5009	3564	4097	72
H(13A)	10010	4435	6530	68
H(13B)	10026	4301	5405	68
H(13C)	11279	3957	6254	68
H(14A)	10909	2738	7152	64
H(14B)	9353	2379	7009	64
H(14C)	9738	3203	7560	64
H(15A)	1633	2039	4204	59
H(15B)	3193	2405	4447	59
H(15C)	2152	2588	5146	59
H(16A)	1550	1425	6211	51
H(16B)	2239	585	6103	51
H(16C)	1053	935	5215	51
H(17A)	6102	323	6088	45
H(17B)	4509	30	5975	45
H(17C)	5730	-270	6877	45
H(18A)	6670	627	8308	49
H(18B)	6168	1526	8263	49
H(18C)	7188	1233	7593	49
H(19A)	5797	1310	4773	33
H(19B)	6542	2001	4309	33
H(20A)	8735	1674	5281	55
H(20B)	8034	878	4781	55
H(20C)	8045	1064	5900	55

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C20 H36 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	20(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
P(1)	23(1)	21(1)	21(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
P(2)	19(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(1)	31(1)	22(1)	29(1)	-5(1)	12(1)	-8(1)
O(2)	24(1)	20(1)	29(1)	-4(1)	11(1)	-3(1)
C(1)	22(1)	22(1)	21(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(2)	21(1)	19(1)	19(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(3)	22(1)	19(1)	22(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(4)	23(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(5)	29(1)	24(1)	25(1)	-5(1)	6(1)	5(1)
C(6)	31(1)	19(1)	24(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	44(1)	28(1)	27(1)	5(1)	9(1)	-5(1)
C(8)	25(1)	32(1)	35(1)	-4(1)	9(1)	-4(1)
C(9)	22(1)	25(1)	26(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
C(10)	27(1)	20(1)	24(1)	1(1)	5(1)	0(1)
C(11)	72(2)	59(1)	29(1)	2(1)	21(1)	-11(1)
C(12)	49(1)	46(1)	44(1)	18(1)	0(1)	6(1)
C(13)	32(1)	44(1)	61(1)	-7(1)	14(1)	-13(1)
C(14)	32(1)	46(1)	45(1)	-2(1)	-4(1)	2(1)
C(15)	33(1)	37(1)	40(1)	8(1)	-6(1)	-2(1)
C(16)	25(1)	38(1)	38(1)	-2(1)	4(1)	-9(1)
C(17)	36(1)	22(1)	31(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(18)	37(1)	29(1)	28(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(19)	34(1)	26(1)	24(1)	-5(1)	10(1)	-2(1)
C(20)	38(1)	31(1)	44(1)	-5(1)	17(1)	3(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C20 H36 Ni O2 P2

Ni(1)-C(2)	1.9107(16)	O(1)-P(1)-NI1	106.46(4)
Ni(1)-C(19)	1.9944(16)	C(8)-P(1)-NI1	121.99(6)
Ni(1)-P(2)	2.1204(5)	C(7)-P(1)-NI1	117.24(6)
Ni(1)-P(1)	2.1433(5)	O(2)-P(2)-C(9)	101.31(7)
P(1)-O(1)	1.6664(11)	O(2)-P(2)-C(10)	100.38(7)
P(1)-C(8)	1.8325(18)	C(9)-P(2)-C(10)	106.59(7)
P(1)-C(7)	1.8380(18)	O(2)-P(2)-NI1	107.53(4)
P(2)-O(2)	1.6637(11)	C(9)-P(2)-NI1	118.79(6)
P(2)-C(9)	1.8285(16)	C(10)-P(2)-NI1	119.14(6)
P(2)-C(10)	1.8311(16)	C(1)-O(1)-P(1)	111.79(9)
O(1)-C(1)	1.3927(19)	C(3)-O(2)-P(2)	111.16(9)
O(2)-C(3)	1.3974(18)	C(6)-C(1)-O(1)	119.47(14)
C(1)-C(6)	1.386(2)	C(6)-C(1)-C(2)	123.24(15)
C(1)-C(2)	1.394(2)	O(1)-C(1)-C(2)	117.27(14)
C(2)-C(3)	1.388(2)	C(3)-C(2)-C(1)	115.80(14)
C(3)-C(4)	1.387(2)	C(3)-C(2)-NI1	122.31(12)
C(4)-C(5)	1.391(2)	C(1)-C(2)-NI1	121.86(12)
C(5)-C(6)	1.394(2)	C(4)-C(3)-C(2)	123.90(15)
C(7)-C(11)	1.529(3)	C(4)-C(3)-O(2)	119.21(14)
C(7)-C(12)	1.530(3)	C(2)-C(3)-O(2)	116.89(13)
C(8)-C(14)	1.528(3)	C(3)-C(4)-C(5)	117.62(15)
C(8)-C(13)	1.534(2)	C(4)-C(5)-C(6)	121.35(15)
C(9)-C(16)	1.526(2)	C(1)-C(6)-C(5)	118.09(15)
C(9)-C(15)	1.531(2)	C(11)-C(7)-C(12)	111.21(17)
C(10)-C(18)	1.530(2)	C(11)-C(7)-P(1)	112.51(14)
C(10)-C(17)	1.534(2)	C(12)-C(7)-P(1)	108.25(13)
C(19)-C(20)	1.516(2)	C(14)-C(8)-C(13)	111.09(16)
		C(14)-C(8)-P(1)	108.86(13)
C(2)-NI1-C(19)	176.57(7)	C(13)-C(8)-P(1)	114.65(13)
C(2)-NI1-P(2)	81.83(5)	C(16)-C(9)-C(15)	112.01(15)
C(19)-NI1-P(2)	95.59(5)	C(16)-C(9)-P(2)	113.36(12)
C(2)-NI1-P(1)	82.20(5)	C(15)-C(9)-P(2)	108.70(11)
C(19)-NI1-P(1)	100.33(5)	C(18)-C(10)-C(17)	112.14(14)
P(2)-NI1-P(1)	163.98(2)	C(18)-C(10)-P(2)	109.11(11)
O(1)-P(1)-C(8)	100.67(7)	C(17)-C(10)-P(2)	111.53(11)
O(1)-P(1)-C(7)	99.87(7)	C(20)-C(19)-NI1	114.45(12)
C(8)-P(1)-C(7)	106.88(9)		

Table 6. Torsion angles [°] for C20 H36 Ni O2 P2.

C(2)-NI1-P(1)-O(1)	5.17(6)	O(1)-C(1)-C(2)-NI1	-0.33(19)
C(19)-NI1-P(1)-O(1)	-177.18(7)	C(19)-NI1-C(2)-C(3)	36.70(12)
P(2)-NI1-P(1)-O(1)	9.65(9)	P(2)-NI1-C(2)-C(3)	-4.37(12)
C(2)-NI1-P(1)-C(8)	119.51(8)	P(1)-NI1-C(2)-C(3)	174.38(13)
C(19)-NI1-P(1)-C(8)	-62.84(9)	C(19)-NI1-C(2)-C(1)	-141.00(11)
P(2)-NI1-P(1)-C(8)	123.99(10)	P(2)-NI1-C(2)-C(1)	177.96(13)
C(2)-NI1-P(1)-C(7)	-105.52(8)	P(1)-NI1-C(2)-C(1)	-3.29(12)
C(19)-NI1-P(1)-C(7)	72.14(9)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.2(2)
P(2)-NI1-P(1)-C(7)	-101.04(10)	NI1-C(2)-C(3)-C(4)	-177.61(12)
C(2)-NI1-P(2)-O(2)	4.54(6)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-179.64(13)
C(19)-NI1-P(2)-O(2)	-173.20(7)	NI1-C(2)-C(3)-O(2)	2.5(2)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	0.05(9)	P(2)-O(2)-C(3)-C(4)	-178.02(12)
C(2)-NI1-P(2)-C(9)	118.63(8)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	1.83(17)
C(19)-NI1-P(2)-C(9)	-59.11(8)	C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.5(2)
P(1)-NI1-P(2)-C(9)	114.15(9)	O(2)-C(3)-C(4)-C(5)	179.37(14)
C(2)-NI1-P(2)-C(10)	-108.57(8)	C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.3(2)
C(19)-NI1-P(2)-C(10)	73.69(8)	O(1)-C(1)-C(6)-C(5)	177.98(14)
P(1)-NI1-P(2)-C(10)	-113.06(9)	C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.4(2)
C(8)-P(1)-O(1)-C(1)	-134.99(11)	C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	0.1(2)
C(7)-P(1)-O(1)-C(1)	115.57(11)	O(1)-P(1)-C(7)-C(11)	157.64(14)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	-6.84(11)	C(8)-P(1)-C(7)-C(11)	53.21(16)
C(9)-P(2)-O(2)-C(3)	-129.97(11)	NI1-P(1)-C(7)-C(11)	-87.96(15)
C(10)-P(2)-O(2)-C(3)	120.6(1)	O(1)-P(1)-C(7)-C(12)	-79.06(14)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	-4.64(10)	C(8)-P(1)-C(7)-C(12)	176.52(13)
P(1)-O(1)-C(1)-C(6)	-173.40(12)	NI1-P(1)-C(7)-C(12)	35.35(15)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	5.06(17)	O(1)-P(1)-C(8)-C(14)	71.33(13)
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	0.2(2)	C(7)-P(1)-C(8)-C(14)	175.19(13)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-178.15(13)	NI1-P(1)-C(8)-C(14)	-45.91(15)
C(6)-C(1)-C(2)-NI1	178.06(12)		
O(1)-P(1)-C(8)-C(13)	-53.77(15)		
C(7)-P(1)-C(8)-C(13)	50.08(16)		
NI1-P(1)-C(8)-C(13)	-171.01(12)		
O(2)-P(2)-C(9)-C(16)	-53.41(13)		
C(10)-P(2)-C(9)-C(16)	51.15(14)		
NI1-P(2)-C(9)-C(16)	-170.82(10)		
O(2)-P(2)-C(9)-C(15)	71.84(13)		
C(10)-P(2)-C(9)-C(15)	176.40(13)		
NI1-P(2)-C(9)-C(15)	-45.57(14)		
O(2)-P(2)-C(10)-C(18)	-74.13(12)		
C(9)-P(2)-C(10)-C(18)	-179.35(12)		
NI1-P(2)-C(10)-C(18)	42.79(13)		
O(2)-P(2)-C(10)-C(17)	161.43(11)		
C(9)-P(2)-C(10)-C(17)	56.21(13)		
NI1-P(2)-C(10)-C(17)	-81.65(12)		
C(2)-NI1-C(19)-C(20)	-148.10(11)		
P(2)-NI1-C(19)-C(20)	-107.35(13)		
P(1)-NI1-C(19)-C(20)	74.54(13)		

12. Rapporté cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}\}\text{Ni}^{\text{III}}\text{Cl}_2$, 2i.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H33 Cl2 Ni O2 P2.

Identification code	vale22
Empirical formula	C15 H33 Cl2 Ni O2 P2
Formula weight	436.96
Temperature	150(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 13.5766(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 6.9842(2) Å $\beta = 104.721(1)^\circ$ c = 22.2642(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2041.83(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.421 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.285 mm ⁻¹
F(000)	924
Crystal size	0.20 x 0.08 x 0.06 mm
Theta range for data collection	3.37 to 68.95°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -8 ≤ k ≤ 8, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	27730
Independent reflections	3771 [R _{int} = 0.027]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8000 and 0.5900
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3771 / 0 / 207
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0305, wR ₂ = 0.0879
R indices (all data)	R ₁ = 0.0319, wR ₂ = 0.0891
Largest diff. peak and hole	0.728 and -0.315 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Cl2 Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	2343 (1)	9304 (1)	1077 (1)	20 (1)
Cl (2)	845 (1)	11059 (1)	771 (1)	29 (1)
Cl (1)	3582 (1)	11544 (1)	1338 (1)	31 (1)
P (1)	2555 (1)	8862 (1)	127 (1)	21 (1)
P (2)	2087 (1)	8723 (1)	2017 (1)	21 (1)
O (1)	1985 (1)	6880 (2)	-130 (1)	26 (1)
O (2)	1353 (1)	6848 (2)	1918 (1)	26 (1)
C (1)	1282 (1)	6300 (3)	227 (1)	27 (1)
C (2)	1732 (1)	6673 (2)	910 (1)	23 (1)
C (3)	949 (1)	6345 (3)	1275 (1)	26 (1)
C (4)	3873 (1)	8412 (3)	105 (1)	29 (1)
C (5)	1978 (2)	10683 (3)	-448 (1)	28 (1)
C (6)	1344 (2)	10467 (3)	2332 (1)	28 (1)
C (7)	3159 (1)	7907 (3)	2642 (1)	29 (1)
C (8)	3978 (2)	7702 (3)	-527 (1)	39 (1)
C (9)	4347 (2)	6985 (4)	621 (1)	41 (1)
C (10)	1625 (2)	9941 (3)	-1113 (1)	38 (1)
C (11)	2658 (2)	12441 (3)	-390 (1)	45 (1)
C (12)	1797 (2)	12482 (3)	2390 (1)	36 (1)
C (13)	1096 (2)	9766 (3)	2927 (1)	37 (1)
C (14)	3835 (2)	9550 (3)	2969 (1)	38 (1)
C (15)	3785 (2)	6446 (3)	2388 (1)	40 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 C12 Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1127	4919	160	32
H(1B)	637	7021	84	32
H(2)	2293	5724	1060	28
H(3A)	337	7129	1096	32
H(3B)	743	4982	1243	32
H(4)	4255	9645	199	34
H(5)	1349	11118	-333	34
H(6)	674	10568	2017	34
H(7)	2874	7246	2959	34
H(8A)	4684	7319	-493	59
H(8B)	3788	8731	-834	59
H(8C)	3527	6600	-660	59
H(9A)	3951	5795	559	62
H(9B)	4343	7536	1025	62
H(9C)	5050	6711	610	62
H(10A)	1200	10912	-1374	56
H(10B)	1228	8766	-1119	56
H(10C)	2219	9669	-1273	56
H(11A)	3259	12134	-539	68
H(11B)	2873	12836	46	68
H(11C)	2279	13486	-639	68
H(12A)	1295	13398	2465	55
H(12B)	1979	12819	2004	55
H(12C)	2408	12520	2737	55
H(13A)	1718	9762	3267	55
H(13B)	818	8466	2864	55
H(13C)	593	10622	3033	55
H(14A)	4453	9024	3248	57
H(14B)	3463	10307	3209	57
H(14C)	4022	10369	2658	57
H(15A)	4135	7088	2110	60
H(15B)	3333	5453	2158	60
H(15C)	4290	5859	2733	60

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H33 Cl2 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni (1)	21 (1)	20 (1)	20 (1)	0 (1)	4 (1)	-2 (1)
Cl (2)	28 (1)	29 (1)	27 (1)	2 (1)	5 (1)	7 (1)
Cl (1)	32 (1)	33 (1)	28 (1)	-7 (1)	8 (1)	-16 (1)
P (1)	24 (1)	19 (1)	21 (1)	-1 (1)	7 (1)	-2 (1)
P (2)	22 (1)	20 (1)	22 (1)	1 (1)	6 (1)	0 (1)
O (1)	32 (1)	23 (1)	26 (1)	-5 (1)	9 (1)	-7 (1)
O (2)	31 (1)	24 (1)	27 (1)	1 (1)	10 (1)	-5 (1)
C (1)	26 (1)	25 (1)	29 (1)	-3 (1)	7 (1)	-7 (1)
C (2)	24 (1)	18 (1)	28 (1)	0 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (3)	26 (1)	25 (1)	28 (1)	-1 (1)	7 (1)	-5 (1)
C (4)	26 (1)	29 (1)	34 (1)	-6 (1)	11 (1)	-3 (1)
C (5)	36 (1)	26 (1)	23 (1)	2 (1)	10 (1)	4 (1)
C (6)	29 (1)	27 (1)	28 (1)	-2 (1)	9 (1)	4 (1)
C (7)	27 (1)	34 (1)	23 (1)	6 (1)	5 (1)	1 (1)
C (8)	36 (1)	46 (1)	41 (1)	-12 (1)	18 (1)	-1 (1)
C (9)	30 (1)	48 (1)	46 (1)	4 (1)	10 (1)	11 (1)
C (10)	47 (1)	40 (1)	26 (1)	2 (1)	9 (1)	3 (1)
C (11)	67 (2)	25 (1)	42 (1)	6 (1)	9 (1)	-5 (1)
C (12)	50 (1)	28 (1)	34 (1)	-2 (1)	14 (1)	3 (1)
C (13)	41 (1)	39 (1)	35 (1)	-1 (1)	18 (1)	4 (1)
C (14)	32 (1)	48 (1)	30 (1)	2 (1)	-1 (1)	-5 (1)
C (15)	33 (1)	45 (1)	40 (1)	6 (1)	3 (1)	14 (1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C15 H33 C12 Ni O2 P2

Ni (1) -C (2)	2.0119 (18)	C (14) -H (14C)	0.9800
Ni (1) -P (1)	2.2259 (5)	C (15) -H (15A)	0.9800
Ni (1) -P (2)	2.2440 (5)	C (15) -H (15B)	0.9800
Ni (1) -Cl (1)	2.2620 (5)	C (15) -H (15C)	0.9800
Ni (1) -Cl (2)	2.3236 (5)	C (2) -Ni (1) -P (1)	81.05 (5)
P (1) -O (1)	1.6182 (13)	C (2) -Ni (1) -P (2)	81.52 (5)
P (1) -C (4)	1.8299 (19)	P (1) -Ni (1) -P (2)	161.53 (2)
P (1) -C (5)	1.8338 (19)	C (2) -Ni (1) -Cl (1)	157.52 (6)
P (2) -O (2)	1.6260 (13)	P (1) -Ni (1) -Cl (1)	94.182 (19)
P (2) -C (6)	1.8309 (19)	P (2) -Ni (1) -Cl (1)	99.630 (19)
P (2) -C (7)	1.8313 (18)	C (2) -Ni (1) -Cl (2)	97.96 (5)
O (1) -C (1)	1.446 (2)	P (1) -Ni (1) -Cl (2)	96.305 (19)
O (2) -C (3)	1.441 (2)	P (2) -Ni (1) -Cl (2)	92.095 (18)
C (1) -C (2)	1.511 (3)	Cl (1) -Ni (1) -Cl (2)	104.41 (2)
C (1) -H (1A)	0.9900	O (1) -P (1) -C (4)	103.08 (8)
C (1) -H (1B)	0.9900	O (1) -P (1) -C (5)	105.38 (8)
C (2) -C (3)	1.510 (3)	C (4) -P (1) -C (5)	110.28 (9)
C (2) -H (2)	1.0000	O (1) -P (1) -Ni (1)	106.86 (5)
C (3) -H (3A)	0.9900	C (4) -P (1) -Ni (1)	114.36 (6)
C (3) -H (3B)	0.9900	C (5) -P (1) -Ni (1)	115.60 (6)
C (4) -C (8)	1.533 (3)	O (2) -P (2) -C (6)	102.09 (8)
C (4) -C (9)	1.534 (3)	O (2) -P (2) -C (7)	101.18 (8)
C (4) -H (4)	1.0000	C (6) -P (2) -C (7)	108.93 (9)
C (5) -C (11)	1.521 (3)	O (2) -P (2) -Ni (1)	104.74 (5)
C (5) -C (10)	1.527 (3)	C (6) -P (2) -Ni (1)	117.90 (6)
C (5) -H (5)	1.0000	C (7) -P (2) -Ni (1)	118.92 (6)
C (6) -C (12)	1.528 (3)	C (1) -O (1) -P (1)	111.56 (11)
C (6) -C (13)	1.529 (3)	C (3) -O (2) -P (2)	113.34 (11)
C (6) -H (6)	1.0000	O (1) -C (1) -C (2)	110.51 (14)
C (7) -C (15)	1.526 (3)	O (1) -C (1) -H (1A)	109.5
C (7) -C (14)	1.532 (3)	C (2) -C (1) -H (1A)	109.5
C (7) -H (7)	1.0000	O (1) -C (1) -H (1B)	109.5
C (8) -H (8A)	0.9800	C (2) -C (1) -H (1B)	109.5
C (8) -H (8B)	0.9800	H (1A) -C (1) -H (1B)	108.1
C (8) -H (8C)	0.9800	C (3) -C (2) -C (1)	110.81 (15)
C (9) -H (9A)	0.9800	C (3) -C (2) -Ni (1)	110.66 (12)
C (9) -H (9B)	0.9800	C (1) -C (2) -Ni (1)	112.69 (12)
C (9) -H (9C)	0.9800	C (3) -C (2) -H (2)	107.5
C (10) -H (10A)	0.9800	C (1) -C (2) -H (2)	107.5
C (10) -H (10B)	0.9800	Ni (1) -C (2) -H (2)	107.5
C (10) -H (10C)	0.9800	O (2) -C (3) -C (2)	110.82 (14)
C (11) -H (11A)	0.9800	O (2) -C (3) -H (3A)	109.5
C (11) -H (11B)	0.9800	C (2) -C (3) -H (3A)	109.5
C (11) -H (11C)	0.9800	O (2) -C (3) -H (3B)	109.5
C (12) -H (12A)	0.9800	C (2) -C (3) -H (3B)	109.5
C (12) -H (12B)	0.9800	H (3A) -C (3) -H (3B)	108.1
C (12) -H (12C)	0.9800	C (8) -C (4) -C (9)	111.01 (17)
C (13) -H (13A)	0.9800	C (8) -C (4) -P (1)	113.59 (14)
C (13) -H (13B)	0.9800	C (9) -C (4) -P (1)	108.57 (13)
C (13) -H (13C)	0.9800	C (8) -C (4) -H (4)	107.8
C (14) -H (14A)	0.9800	C (9) -C (4) -H (4)	107.8
C (14) -H (14B)	0.9800	P (1) -C (4) -H (4)	107.8

C(11) -C(5) -C(10)	113.05 (17)	H(10A) -C(10) -H(10C)	109.5
C(11) -C(5) -P(1)	111.01 (15)	H(10B) -C(10) -H(10C)	109.5
C(10) -C(5) -P(1)	114.54 (14)	C(5) -C(11) -H(11A)	109.5
C(11) -C(5) -H(5)	105.8	C(5) -C(11) -H(11B)	109.5
C(10) -C(5) -H(5)	105.8	H(11A) -C(11) -H(11B)	109.5
P(1) -C(5) -H(5)	105.8	C(5) -C(11) -H(11C)	109.5
C(12) -C(6) -C(13)	113.22 (16)	H(11A) -C(11) -H(11C)	109.5
C(12) -C(6) -P(2)	113.32 (14)	H(11B) -C(11) -H(11C)	109.5
C(13) -C(6) -P(2)	112.53 (14)	C(6) -C(12) -H(12A)	109.5
C(12) -C(6) -H(6)	105.6	C(6) -C(12) -H(12B)	109.5
C(13) -C(6) -H(6)	105.6	H(12A) -C(12) -H(12B)	109.5
P(2) -C(6) -H(6)	105.6	C(6) -C(12) -H(12C)	109.5
C(15) -C(7) -C(14)	110.73 (17)	H(12A) -C(12) -H(12C)	109.5
C(15) -C(7) -P(2)	109.65 (13)	H(12B) -C(12) -H(12C)	109.5
C(14) -C(7) -P(2)	113.12 (14)	C(6) -C(13) -H(13A)	109.5
C(15) -C(7) -H(7)	107.7	C(6) -C(13) -H(13B)	109.5
C(14) -C(7) -H(7)	107.7	H(13A) -C(13) -H(13B)	109.5
P(2) -C(7) -H(7)	107.7	C(6) -C(13) -H(13C)	109.5
C(4) -C(8) -H(8A)	109.5	H(13A) -C(13) -H(13C)	109.5
C(4) -C(8) -H(8B)	109.5	H(13B) -C(13) -H(13C)	109.5
H(8A) -C(8) -H(8B)	109.5	C(7) -C(14) -H(14A)	109.5
C(4) -C(8) -H(8C)	109.5	C(7) -C(14) -H(14B)	109.5
H(8A) -C(8) -H(8C)	109.5	H(14A) -C(14) -H(14B)	109.5
H(8B) -C(8) -H(8C)	109.5	C(7) -C(14) -H(14C)	109.5
C(4) -C(9) -H(9A)	109.5	H(14A) -C(14) -H(14C)	109.5
C(4) -C(9) -H(9B)	109.5	H(14B) -C(14) -H(14C)	109.5
H(9A) -C(9) -H(9B)	109.5	C(7) -C(15) -H(15A)	109.5
C(4) -C(9) -H(9C)	109.5	C(7) -C(15) -H(15B)	109.5
H(9A) -C(9) -H(9C)	109.5	H(15A) -C(15) -H(15B)	109.5
H(9B) -C(9) -H(9C)	109.5	C(7) -C(15) -H(15C)	109.5
C(5) -C(10) -H(10A)	109.5	H(15A) -C(15) -H(15C)	109.5
C(5) -C(10) -H(10B)	109.5	H(15B) -C(15) -H(15C)	109.5
H(10A) -C(10) -H(10B)	109.5		
C(5) -C(10) -H(10C)	109.5		

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H33 Cl2 Ni O2 P2.

C(2)-Ni(1)-P(1)-O(1)	6.40(7)	P(2)-Ni(1)-C(2)-C(3)	33.24(12)
P(2)-Ni(1)-P(1)-O(1)	25.84(9)	Cl(1)-Ni(1)-C(2)-C(3)	127.94(13)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-O(1)	164.28(5)	Cl(2)-Ni(1)-C(2)-C(3)	-57.71(12)
Cl(2)-Ni(1)-P(1)-O(1)	-90.70(5)	P(1)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-28.19(12)
C(2)-Ni(1)-P(1)-C(4)	-106.98(9)	P(2)-Ni(1)-C(2)-C(1)	157.93(13)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(4)	-87.54(9)	Cl(1)-Ni(1)-C(2)-C(1)	-107.37(16)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-C(4)	50.90(7)	Cl(2)-Ni(1)-C(2)-C(1)	66.98(13)
Cl(2)-Ni(1)-P(1)-C(4)	155.92(7)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	37.51(18)
C(2)-Ni(1)-P(1)-C(5)	123.31(9)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-175.38(14)
P(2)-Ni(1)-P(1)-C(5)	142.75(9)	Ni(1)-C(2)-C(3)-O(2)	-49.63(17)
Cl(1)-Ni(1)-P(1)-C(5)	-78.81(7)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	52.35(16)
Cl(2)-Ni(1)-P(1)-C(5)	26.21(7)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	-59.75(17)
C(2)-Ni(1)-P(2)-O(2)	-12.77(7)	Ni(1)-P(1)-C(4)-C(8)	167.95(13)
P(1)-Ni(1)-P(2)-O(2)	-32.18(9)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	-71.66(15)
Cl(1)-Ni(1)-P(2)-O(2)	-170.03(5)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	176.24(14)
Cl(2)-Ni(1)-P(2)-O(2)	84.97(5)	Ni(1)-P(1)-C(4)-C(9)	43.94(16)
C(2)-Ni(1)-P(2)-C(6)	-125.38(9)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	-160.91(14)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(6)	-144.79(9)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	-50.30(17)
Cl(1)-Ni(1)-P(2)-C(6)	77.36(8)	Ni(1)-P(1)-C(5)-C(11)	81.36(15)
Cl(2)-Ni(1)-P(2)-C(6)	-27.63(7)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-31.39(17)
C(2)-Ni(1)-P(2)-C(7)	99.22(9)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	79.22(16)
P(1)-Ni(1)-P(2)-C(7)	79.81(10)	Ni(1)-P(1)-C(5)-C(10)	-149.12(13)
Cl(1)-Ni(1)-P(2)-C(7)	-58.05(8)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	-172.27(14)
Cl(2)-Ni(1)-P(2)-C(7)	-163.04(8)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	81.29(16)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	137.71(13)	Ni(1)-P(2)-C(6)-C(12)	-58.20(16)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	-106.63(13)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	57.66(16)
Ni(1)-P(1)-O(1)-C(1)	16.85(12)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	-48.79(17)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	113.11(13)	Ni(1)-P(2)-C(6)-C(13)	171.73(12)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	-134.52(13)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	72.72(15)
Ni(1)-P(2)-O(2)-C(3)	-10.35(12)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	179.79(14)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-39.96(18)	Ni(1)-P(2)-C(7)-C(15)	-41.20(16)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	171.72(14)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	-163.15(14)
O(1)-C(1)-C(2)-Ni(1)	47.11(18)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	-56.08(16)
P(1)-Ni(1)-C(2)-C(3)	-152.88(13)	Ni(1)-P(2)-C(7)-C(14)	82.93(15)

Annexe 4: Informations supplémentaires du chapitre 4

13. Rapporte cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pr}^{\text{I}}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}_2$, 2b.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C16 H35 Cl5 Ni O2 P2.

Identification code	valer3	
Empirical formula	C16 H35 Cl5 Ni O2 P2	
Formula weight	557.34	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.1194(1) Å	$\alpha = 84.015(1)^\circ$
	b = 9.1531(1) Å	$\beta = 89.825(1)^\circ$
	c = 15.4973(2) Å	$\gamma = 78.503(1)^\circ$
Volume	1260.50(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.468 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.265 mm ⁻¹	
F(000)	580	
Crystal size	0.46 x 0.23 x 0.15 mm	
Theta range for data collection	2.87 to 72.93 °	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	15186	
Independent reflections	4796 [R _{int} = 0.046]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6400 and 0.2400	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4796 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on F ²	1.120	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0536, wR ₂ = 0.1570	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0602, wR ₂ = 0.1782	
Largest diff. peak and hole	1.240 and -0.710 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H35 Cl5 Ni O2 P2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni (1)	9446 (1)	8271 (1)	2631 (1)	12 (1)
Cl (3)	4777 (1)	4043 (1)	3050 (1)	34 (1)
Cl (4)	2013 (1)	3718 (1)	2264 (1)	36 (1)
Cl (5)	4138 (1)	5077 (1)	1245 (1)	39 (1)
Cl (1)	11197 (1)	7338 (1)	3649 (1)	19 (1)
Cl (2)	11208 (1)	8250 (1)	1643 (1)	19 (1)
P (1)	7930 (1)	8151 (1)	3724 (1)	13 (1)
P (2)	8038 (1)	9202 (1)	1489 (1)	12 (1)
O (1)	6146 (2)	8784 (2)	3655 (1)	17 (1)
O (2)	6234 (2)	9518 (2)	1510 (1)	17 (1)
C (16)	3352 (4)	4860 (4)	2274 (2)	21 (1)
C (1)	5122 (3)	8322 (4)	3079 (2)	19 (1)
C (2)	4285 (3)	9709 (4)	2549 (2)	20 (1)
C (3)	5358 (3)	10537 (4)	2054 (2)	17 (1)
C (4)	8144 (3)	6201 (3)	4254 (2)	20 (1)
C (5)	8327 (3)	9361 (3)	4535 (2)	18 (1)
C (6)	8264 (3)	7878 (4)	654 (2)	19 (1)
C (7)	8525 (3)	10981 (3)	1001 (2)	17 (1)
C (8)	8607 (4)	5035 (4)	3615 (3)	30 (1)
C (9)	6746 (4)	5918 (4)	4745 (2)	26 (1)
C (10)	7596 (4)	9108 (4)	5413 (2)	29 (1)
C (11)	7910 (5)	10995 (4)	4163 (2)	31 (1)
C (12)	8016 (5)	6361 (4)	1061 (2)	36 (1)
C (13)	7276 (4)	8436 (4)	-154 (2)	29 (1)
C (14)	9097 (4)	11848 (4)	1680 (2)	28 (1)
C (15)	7243 (4)	12010 (4)	464 (2)	24 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H35 C15 Ni O2 P2.

	x	y	z	U_{eq}
H(16)	2855	5868	2435	26
H(1A)	4413	7812	3418	23
H(1B)	5681	7617	2694	23
H(2A)	3681	10378	2937	24
H(2B)	3593	9424	2135	24
H(3A)	4796	11428	1694	21
H(3B)	6020	10875	2463	21
H(4)	8975	6052	4694	24
H(5)	9434	9127	4642	21
H(6)	9328	7736	465	23
H(7)	9365	10704	595	21
H(8A)	8795	4028	3930	45
H(8B)	9521	5208	3323	45
H(8C)	7804	5121	3183	45
H(9A)	6996	4973	5123	39
H(9B)	5960	5858	4328	39
H(9C)	6390	6743	5097	39
H(10A)	7802	9841	5791	44
H(10B)	8005	8092	5683	44
H(10C)	6512	9230	5328	44
H(11A)	6826	11271	4056	46
H(11B)	8432	11139	3617	46
H(11C)	8202	11629	4578	46
H(12A)	7019	6480	1315	54
H(12B)	8776	5959	1517	54
H(12C)	8093	5667	615	54
H(13A)	7360	7633	-534	44
H(13B)	7603	9301	-465	44
H(13C)	6233	8733	17	44
H(14A)	9400	12741	1389	41
H(14B)	9958	11206	1996	41
H(14C)	8299	12151	2088	41
H(15A)	6474	12460	853	35
H(15B)	6806	11424	76	35
H(15C)	7631	12804	118	35

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C16 H35 Cl5 Ni O2 P2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	6(1)	18(1)	12(1)	-4(1)	-3(1)	1(1)
Cl(3)	32(1)	36(1)	29(1)	-11(1)	-17(1)	9(1)
Cl(4)	19(1)	38(1)	54(1)	-22(1)	4(1)	-4(1)
Cl(5)	37(1)	42(1)	27(1)	5(1)	11(1)	13(1)
Cl(1)	9(1)	28(1)	17(1)	-6(1)	-6(1)	3(1)
Cl(2)	8(1)	27(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
P(1)	8(1)	18(1)	11(1)	-3(1)	-3(1)	1(1)
P(2)	7(1)	18(1)	11(1)	-4(1)	-2(1)	2(1)
O(1)	8(1)	27(1)	15(1)	-5(1)	-3(1)	0(1)
O(2)	8(1)	27(1)	15(1)	-10(1)	-3(1)	2(1)
C(16)	17(2)	25(2)	20(2)	-7(1)	-4(1)	4(1)
C(1)	11(1)	30(2)	18(1)	-3(1)	-2(1)	-7(1)
C(2)	8(1)	36(2)	16(1)	-6(1)	-2(1)	1(1)
C(3)	10(1)	25(2)	13(1)	-5(1)	-2(1)	6(1)
C(4)	18(2)	18(1)	21(2)	1(1)	-4(1)	0(1)
C(5)	13(1)	25(2)	15(1)	-8(1)	-5(1)	-1(1)
C(6)	17(1)	24(2)	14(1)	-10(1)	-3(1)	2(1)
C(7)	12(1)	20(1)	18(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(8)	26(2)	22(2)	43(2)	-10(2)	6(2)	-4(1)
C(9)	22(2)	32(2)	23(2)	0(1)	-1(1)	-6(1)
C(10)	34(2)	41(2)	15(2)	-10(2)	2(1)	-9(2)
C(11)	48(2)	22(2)	22(2)	-6(1)	-13(2)	-4(2)
C(12)	58(3)	24(2)	27(2)	-10(2)	-2(2)	-11(2)
C(13)	27(2)	42(2)	19(2)	-16(2)	-8(1)	1(1)
C(14)	30(2)	24(2)	31(2)	-8(2)	-5(1)	-7(1)
C(15)	23(2)	22(2)	20(2)	2(1)	-1(1)	7(1)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C16 H35 Cl5 Ni O2 P2

Ni (1) -P (2)	2.1846 (8)	O (1) -P (1) -C (4)	104.91 (13)
Ni (1) -P (1)	2.1909 (8)	C (5) -P (1) -C (4)	108.66 (14)
Ni (1) -Cl (2)	2.2146 (8)	O (1) -P (1) -NI1	123.98 (8)
Ni (1) -Cl (1)	2.2267 (8)	C (5) -P (1) -NI1	109.89 (10)
Cl (3) -C (16)	1.769 (3)	C (4) -P (1) -NI1	111.31 (10)
Cl (4) -C (16)	1.760 (4)	O (2) -P (2) -C (6)	96.94 (12)
Cl (5) -C (16)	1.755 (3)	O (2) -P (2) -C (7)	105.61 (13)
P (1) -O (1)	1.615 (2)	C (6) -P (2) -C (7)	108.20 (14)
P (1) -C (5)	1.841 (3)	O (2) -P (2) -NI1	122.71 (8)
P (1) -C (4)	1.858 (3)	C (6) -P (2) -NI1	111.04 (10)
P (2) -O (2)	1.614 (2)	C (7) -P (2) -NI1	110.92 (10)
P (2) -C (6)	1.847 (3)	C (1) -O (1) -P (1)	125.48 (19)
P (2) -C (7)	1.857 (3)	C (3) -O (2) -P (2)	123.48 (18)
O (1) -C (1)	1.445 (3)	CL5 -C (16) -CL4	110.41 (17)
O (2) -C (3)	1.442 (3)	CL5 -C (16) -CL3	109.66 (18)
C (1) -C (2)	1.507 (4)	CL4 -C (16) -CL3	109.63 (19)
C (2) -C (3)	1.513 (4)	O (1) -C (1) -C (2)	107.7 (2)
C (4) -C (8)	1.529 (5)	C (1) -C (2) -C (3)	110.8 (2)
C (4) -C (9)	1.535 (4)	O (2) -C (3) -C (2)	107.7 (3)
C (5) -C (11)	1.519 (5)	C (8) -C (4) -C (9)	110.4 (3)
C (5) -C (10)	1.530 (4)	C (8) -C (4) -P (1)	112.2 (2)
C (6) -C (12)	1.523 (5)	C (9) -C (4) -P (1)	113.0 (2)
C (6) -C (13)	1.527 (4)	C (11) -C (5) -C (10)	111.0 (3)
C (7) -C (15)	1.533 (4)	C (11) -C (5) -P (1)	109.8 (2)
C (7) -C (14)	1.534 (4)	C (10) -C (5) -P (1)	114.7 (2)
P (2) -NI1 -P (1)	106.40 (3)	C (12) -C (6) -C (13)	111.6 (3)
P (2) -NI1 -CL2	80.81 (3)	C (12) -C (6) -P (2)	109.2 (2)
P (1) -NI1 -CL2	172.77 (3)	C (13) -C (6) -P (2)	114.0 (2)
P (2) -NI1 -CL1	170.54 (4)	C (15) -C (7) -C (14)	109.8 (3)
P (1) -NI1 -CL1	83.03 (3)	C (15) -C (7) -P (2)	113.5 (2)
CL2 -NI1 -CL1	89.76 (3)	C (14) -C (7) -P (2)	112.4 (2)
O (1) -P (1) -C (5)	96.57 (12)		

Table 6. Torsion angles [°] for C16 H35 C15 Ni O2 P2.

P(2)-NI1-P(1)-O(1)	-4.58(11)	P(2)-O(2)-C(3)-C(2)	-128.8(2)
CL2-NI1-P(1)-O(1)	179.8(3)	C(1)-C(2)-C(3)-O(2)	58.0(3)
CL1-NI1-P(1)-O(1)	174.68(10)	O(1)-P(1)-C(4)-C(8)	106.0(2)
P(2)-NI1-P(1)-C(5)	-117.58(11)	C(5)-P(1)-C(4)-C(8)	-151.6(2)
CL2-NI1-P(1)-C(5)	66.8(3)	NI1-P(1)-C(4)-C(8)	-30.4(3)
CL1-NI1-P(1)-C(5)	61.68(11)	O(1)-P(1)-C(4)-C(9)	-19.7(3)
P(2)-NI1-P(1)-C(4)	122.00(11)	C(5)-P(1)-C(4)-C(9)	82.7(2)
CL2-NI1-P(1)-C(4)	-53.6(3)	NI1-P(1)-C(4)-C(9)	-156.1(2)
CL1-NI1-P(1)-C(4)	-58.74(11)	O(1)-P(1)-C(5)-C(11)	-62.4(3)
P(1)-NI1-P(2)-O(2)	-6.08(11)	C(4)-P(1)-C(5)-C(11)	-170.6(2)
CL2-NI1-P(2)-O(2)	173.36(10)	NI1-P(1)-C(5)-C(11)	67.4(2)
CL1-NI1-P(2)-O(2)	178.4(2)	O(1)-P(1)-C(5)-C(10)	63.4(3)
P(1)-NI1-P(2)-C(6)	-119.71(11)	C(4)-P(1)-C(5)-C(10)	-44.8(3)
CL2-NI1-P(2)-C(6)	59.73(11)	NI1-P(1)-C(5)-C(10)	-166.8(2)
CL1-NI1-P(2)-C(6)	64.8(2)	O(2)-P(2)-C(6)-C(12)	-76.4(3)
P(1)-NI1-P(2)-C(7)	119.94(11)	C(7)-P(2)-C(6)-C(12)	174.7(2)
CL2-NI1-P(2)-C(7)	-60.62(11)	NI1-P(2)-C(6)-C(12)	52.7(3)
CL1-NI1-P(2)-C(7)	-55.6(2)	O(2)-P(2)-C(6)-C(13)	49.2(3)
C(5)-P(1)-O(1)-C(1)	177.5(2)	C(7)-P(2)-C(6)-C(13)	-59.8(3)
C(4)-P(1)-O(1)-C(1)	-71.2(3)	NI1-P(2)-C(6)-C(13)	178.3(2)
NI1-P(1)-O(1)-C(1)	58.1(3)	O(2)-P(2)-C(7)-C(15)	-21.1(2)
C(6)-P(2)-O(2)-C(3)	-178.7(2)	C(6)-P(2)-C(7)-C(15)	81.8(2)
C(7)-P(2)-O(2)-C(3)	-67.6(2)	NI1-P(2)-C(7)-C(15)	-156.13(19)
NI1-P(2)-O(2)-C(3)	60.8(2)	O(2)-P(2)-C(7)-C(14)	104.2(2)
P(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-124.8(2)	C(6)-P(2)-C(7)-C(14)	-152.8(2)
O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	57.5(3)	NI1-P(2)-C(7)-C(14)	-30.8(2)

14. Rapport cristallographique de la structure du composé
 $\{(\text{Pz}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2$, 3a.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C13 H20 Br2 N4 Ni.

Identification code	valer ₁	
Empirical formula	C13 H20 Br2 N4 Ni	
Formula weight	450.86	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.3903(1) Å	$\alpha = 86.767(1)^\circ$
	b = 8.4048(1) Å	$\beta = 74.935(1)^\circ$
	c = 14.0434(2) Å	$\gamma = 61.320(1)^\circ$
Volume	836.230(18) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.791 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.231 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Crystal size	0.26 x 0.15 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	3.27 to 72.91°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	10145	
Independent reflections	3197 [R _{int} = 0.038]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8200 and 0.3900	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3197 / 0 / 186	
Goodness-of-fit on F ²	1.195	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0580, wR ₂ = 0.1834	
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR ₂ = 0.2165	
Extinction coefficient	0.0011(7)	
Largest diff. peak and hole	1.066 and -1.109 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H20 Br2 N4 Ni.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Ni	6487 (1)	8664 (1)	2499 (1)	39 (1)
Br (1)	3625 (1)	11099 (1)	2308 (1)	65 (1)
Br (2)	6399 (1)	5907 (1)	2945 (1)	53 (1)
C (1)	10667 (8)	6101 (8)	2877 (5)	49 (1)
C (2)	11917 (9)	6741 (11)	2164 (5)	62 (2)
C (3)	10883 (8)	8366 (9)	1621 (5)	48 (1)
N (11)	9292 (7)	7520 (6)	3662 (4)	42 (1)
N (12)	7714 (6)	8965 (6)	3472 (3)	38 (1)
C (14)	6995 (8)	10232 (7)	4220 (4)	39 (1)
C (15)	8099 (9)	9598 (9)	4894 (4)	47 (1)
C (16)	9553 (9)	7904 (8)	4514 (4)	46 (1)
C (17)	5309 (9)	12030 (8)	4271 (5)	53 (1)
C (18)	11186 (11)	6592 (10)	4899 (6)	61 (2)
N (21)	10104 (6)	7998 (6)	901 (3)	41 (1)
N (22)	8407 (6)	7998 (6)	1179 (3)	38 (1)
C (24)	8159 (8)	7541 (7)	341 (4)	40 (1)
C (25)	9699 (8)	7259 (8)	-453 (4)	45 (1)
C (26)	10892 (8)	7552 (8)	-75 (4)	44 (1)
C (27)	6482 (8)	7378 (8)	332 (4)	44 (1)
C (28)	12774 (9)	7427 (10)	-592 (5)	57 (2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H20 Br2 N4 Ni.

	x	y	z	Ueq
H(1A)	9997	5769	2508	59
H(1B)	11462	5002	3173	59
H(2A)	12590	7053	2541	74
H(2B)	12877	5719	1671	74
H(3A)	9844	9351	2112	58
H(3B)	11763	8813	1276	58
H(15)	7882	10220	5497	56
H(17A)	5604	12731	3739	79
H(17B)	4937	12691	4912	79
H(17C)	4272	11858	4195	79
H(18A)	11213	5412	4947	91
H(18B)	11048	7063	5554	91
H(18C)	12363	6445	4445	91
H(25)	9881	6929	-1124	54
H(27A)	6290	6608	850	67
H(27B)	6676	6831	-314	67
H(27C)	5370	8589	455	67
H(28A)	12672	8636	-562	85
H(28B)	13142	6974	-1285	85
H(28C)	13727	6592	-264	85

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C13 H20 Br2 N4 Ni.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni	36 (1)	48 (1)	34 (1)	6 (1)	-17 (1)	-18 (1)
Br (1)	54 (1)	63 (1)	53 (1)	6 (1)	-27 (1)	-3 (1)
Br (2)	63 (1)	60 (1)	48 (1)	15 (1)	-25 (1)	-36 (1)
C (1)	42 (3)	44 (3)	55 (3)	2 (2)	-26 (2)	-9 (2)
C (2)	35 (3)	75 (4)	60 (4)	-11 (3)	-24 (3)	-7 (3)
C (3)	43 (3)	62 (3)	51 (3)	-1 (3)	-15 (2)	-32 (3)
N(11)	44 (2)	37 (2)	47 (2)	8 (2)	-26 (2)	-15 (2)
N(12)	37 (2)	40 (2)	40 (2)	8 (2)	-19 (2)	-18 (2)
C(14)	43 (3)	44 (3)	37 (2)	6 (2)	-13 (2)	-27 (2)
C(15)	57 (3)	61 (3)	43 (3)	12 (2)	-22 (2)	-40 (3)
C(16)	56 (3)	54 (3)	41 (3)	15 (2)	-28 (2)	-30 (3)
C(17)	56 (3)	43 (3)	49 (3)	0 (2)	-18 (3)	-13 (3)
C(18)	72 (4)	64 (4)	68 (4)	28 (3)	-51 (4)	-36 (4)
N(21)	34 (2)	48 (2)	44 (2)	5 (2)	-16 (2)	-21 (2)
N(22)	35 (2)	46 (2)	37 (2)	3 (2)	-14 (2)	-21 (2)
C(24)	45 (3)	42 (3)	37 (3)	5 (2)	-19 (2)	-21 (2)
C(25)	48 (3)	50 (3)	36 (3)	6 (2)	-15 (2)	-21 (3)
C(26)	45 (3)	43 (3)	40 (3)	4 (2)	-12 (2)	-19 (2)
C(27)	50 (3)	55 (3)	41 (3)	10 (2)	-23 (2)	-30 (3)
C(28)	47 (3)	63 (4)	57 (4)	7 (3)	-7 (3)	-27 (3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C13 H20 Br2 N4 Ni

Ni-N(12)	2.003 (4)	N(21)-C(3)-C(2)	114.4 (5)
Ni-N(22)	2.011 (4)	C(16)-N(11)-N(12)	110.2 (4)
Ni-Br(1)	2.3625 (10)	C(16)-N(11)-C(1)	127.5 (5)
Ni-Br(2)	2.3967 (11)	N(12)-N(11)-C(1)	120.0 (4)
C(1)-N(11)	1.462 (7)	C(14)-N(12)-N(11)	106.3 (4)
C(1)-C(2)	1.525 (11)	C(14)-N(12)-NI	129.5 (4)
C(2)-C(3)	1.513 (10)	N(11)-N(12)-NI	121.3 (3)
C(3)-N(21)	1.455 (7)	N(12)-C(14)-C(15)	109.6 (5)
N(11)-C(16)	1.353 (7)	N(12)-C(14)-C(17)	122.9 (5)
N(11)-N(12)	1.380 (6)	C(15)-C(14)-C(17)	127.6 (5)
N(12)-C(14)	1.335 (7)	C(16)-C(15)-C(14)	106.6 (5)
C(14)-C(15)	1.401 (8)	N(11)-C(16)-C(15)	107.2 (5)
C(14)-C(17)	1.482 (8)	N(11)-C(16)-C(18)	122.1 (6)
C(15)-C(16)	1.371 (9)	C(15)-C(16)-C(18)	130.7 (6)
C(16)-C(18)	1.501 (8)	C(26)-N(21)-N(22)	110.7 (5)
N(21)-C(26)	1.343 (7)	C(26)-N(21)-C(3)	127.6 (5)
N(21)-N(22)	1.375 (6)	N(22)-N(21)-C(3)	121.6 (4)
N(22)-C(24)	1.353 (7)	C(24)-N(22)-N(21)	105.8 (4)
C(24)-C(25)	1.399 (8)	C(24)-N(22)-NI	123.6 (4)
C(24)-C(27)	1.480 (8)	N(21)-N(22)-NI	130.6 (3)
C(25)-C(26)	1.368 (8)	N(22)-C(24)-C(25)	109.2 (5)
C(26)-C(28)	1.511 (9)	N(22)-C(24)-C(27)	122.4 (5)
N(12)-NI-N(22)	105.71 (18)	C(25)-C(24)-C(27)	128.3 (5)
N(12)-NI-BR1	120.08 (13)	C(26)-C(25)-C(24)	106.7 (5)
N(22)-NI-BR1	107.77 (13)	N(21)-C(26)-C(25)	107.6 (5)
N(12)-NI-BR2	101.87 (13)	N(21)-C(26)-C(28)	122.7 (5)
N(22)-NI-BR2	104.86 (14)	C(25)-C(26)-C(28)	129.7 (6)
BR1-NI-BR2	115.23 (5)		
N(11)-C(1)-C(2)	111.1 (5)		
C(3)-C(2)-C(1)	114.9 (5)		

Annexe 5: Informations supplémentaires du chapitre 5

15. Rapport cristallographique de la structure du composé
{(Pr^I₂POCH₂)₂CH₂}Pd^{II}Cl₂, 2d.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C15 H34 Cl2 O2 P2 Pd.

Identification code	valer ₁ 2	
Empirical formula	C15 H34 Cl2 O2 P2 Pd	
Formula weight	485.66	
Temperature	150(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 8.9095(1) Å	α = 90°
	b = 13.2526(2) Å	β = 93.344(1)°
	c = 17.4816(2) Å	γ = 90°
Volume	2060.61(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.565 Mg/m ³	
Absorption coefficient	11.146 mm ⁻¹	
F(000)	1000	
Crystal size	0.33 x 0.14 x 0.03 mm	
Theta range for data collection	4.19 to 72.84°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	16720	
Independent reflections	4055 [R _{int} = 0.053]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4055 / 0 / 207	
Goodness-of-fit on F ²	0.981	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0407, wR ₂ = 0.0915	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0483, wR ₂ = 0.0946	
Largest diff. peak and hole	0.900 and -0.823 e/Å ³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H34 Cl2 O2 P2 Pd.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Pd(1)	9875 (1)	2922 (1)	2405 (1)	16 (1)
Cl(1)	8949 (1)	1557 (1)	1659 (1)	33 (1)
Cl(2)	10698 (1)	1754 (1)	3355 (1)	28 (1)
P(1)	9211 (1)	3826 (1)	1337 (1)	17 (1)
P(2)	10622 (1)	4076 (1)	3309 (1)	16 (1)
O(1)	9416 (3)	5034 (2)	1308 (1)	22 (1)
O(2)	10441 (3)	5271 (2)	3163 (1)	22 (1)
C(1)	8691 (4)	5719 (3)	1817 (2)	25 (1)
C(2)	9898 (5)	6422 (3)	2143 (2)	30 (1)
C(3)	11123 (4)	5825 (3)	2571 (2)	25 (1)
C(4)	10461 (4)	3562 (3)	560 (2)	23 (1)
C(5)	7272 (4)	3615 (3)	959 (2)	25 (1)
C(6)	12584 (4)	3930 (3)	3675 (2)	23 (1)
C(7)	9397 (4)	4049 (3)	4128 (2)	22 (1)
C(9)	10085 (6)	2647 (3)	63 (2)	41 (1)
C(8)	12103 (4)	3529 (4)	878 (2)	34 (1)
C(10)	6878 (5)	4283 (3)	261 (2)	36 (1)
C(11)	6156 (4)	3758 (3)	1580 (2)	35 (1)
C(12)	13659 (4)	3937 (3)	3028 (2)	28 (1)
C(13)	13033 (5)	4722 (3)	4282 (2)	35 (1)
C(14)	9778 (5)	3287 (3)	4762 (2)	36 (1)
C(15)	7756 (4)	3962 (3)	3831 (2)	28 (1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H34 C12 O2 P2 Pd.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	8237	5339	2234	30
H(1B)	7888	6105	1532	30
H(2A)	9455	6909	2495	36
H(2B)	10329	6806	1723	36
H(3A)	11602	5356	2218	30
H(3B)	11904	6286	2797	30
H(4)	10382	4159	210	27
H(5)	7197	2897	785	31
H(6)	12672	3255	3928	28
H(7)	9497	4729	4374	27
H(9A)	10669	2669	-395	61
H(9B)	9010	2649	-90	61
H(9C)	10335	2031	353	61
H(8A)	12243	2955	1229	51
H(8B)	12346	4156	1155	51
H(8C)	12767	3454	455	51
H(10A)	5870	4111	47	54
H(10B)	7612	4171	-127	54
H(10C)	6901	4993	417	54
H(11A)	5988	4480	1660	53
H(11B)	6563	3453	2059	53
H(11C)	5201	3432	1421	53
H(12A)	13733	4623	2824	41
H(12B)	13281	3481	2619	41
H(12C)	14656	3710	3224	41
H(13A)	14051	4579	4498	53
H(13B)	12327	4701	4691	53
H(13C)	13010	5393	4047	53
H(14A)	9194	3440	5205	54
H(14B)	10854	3325	4912	54
H(14C)	9531	2606	4576	54
H(15A)	7600	3314	3568	42
H(15B)	7512	4514	3473	42
H(15C)	7105	4001	4263	42

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C15 H34 C12 O2 P2 Pd.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	19(1)	17(1)	13(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C1(1)	50(1)	22(1)	27(1)	-5(1)	-3(1)	-4(1)
C1(2)	37(1)	25(1)	21(1)	7(1)	2(1)	3(1)
P(1)	18(1)	20(1)	13(1)	0(1)	2(1)	0(1)
P(2)	16(1)	21(1)	12(1)	0(1)	3(1)	0(1)
O(1)	29(1)	20(1)	16(1)	1(1)	4(1)	0(1)
O(2)	26(1)	20(1)	19(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(1)	30(2)	23(2)	23(2)	-4(2)	3(2)	7(2)
C(2)	48(3)	19(2)	23(2)	1(2)	1(2)	-2(2)
C(3)	32(2)	22(2)	22(2)	0(2)	3(2)	-7(2)
C(4)	27(2)	26(2)	16(2)	0(1)	4(1)	4(2)
C(5)	21(2)	27(2)	28(2)	-1(2)	-4(2)	-2(2)
C(6)	17(2)	30(2)	22(2)	-3(2)	1(1)	-1(2)
C(7)	27(2)	25(2)	15(2)	0(1)	6(1)	0(2)
C(9)	55(3)	42(2)	26(2)	-11(2)	12(2)	7(2)
C(8)	22(2)	52(3)	28(2)	3(2)	13(2)	7(2)
C(10)	36(2)	46(3)	24(2)	3(2)	-11(2)	1(2)
C(11)	21(2)	45(3)	40(2)	7(2)	1(2)	-3(2)
C(12)	19(2)	35(2)	29(2)	-3(2)	7(2)	2(2)
C(13)	27(2)	48(3)	29(2)	-13(2)	-3(2)	1(2)
C(14)	46(3)	43(2)	19(2)	9(2)	13(2)	7(2)
C(15)	21(2)	39(2)	26(2)	-3(2)	10(2)	-3(2)

Table 5. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for C15 H34 Cl2 O2 P2 Pd

Pd(1)-P(1)	2.2678 (8)	O(1)-P(1)-C(4)	95.25 (15)
Pd(1)-P(2)	2.2705 (9)	C(5)-P(1)-C(4)	107.66 (17)
Pd(1)-Cl(1)	2.3513 (9)	O(1)-P(1)-PD1	121.7 (1)
Pd(1)-Cl(2)	2.3556 (9)	C(5)-P(1)-PD1	114.27 (13)
P(1)-O(1)	1.612 (3)	C(4)-P(1)-PD1	111.55 (12)
P(1)-C(5)	1.835 (4)	O(2)-P(2)-C(6)	104.07 (16)
P(1)-C(4)	1.839 (4)	O(2)-P(2)-C(7)	94.77 (15)
P(2)-O(2)	1.611 (3)	C(6)-P(2)-C(7)	108.69 (16)
P(2)-C(6)	1.836 (4)	O(2)-P(2)-PD1	121.95 (10)
P(2)-C(7)	1.850 (3)	C(6)-P(2)-PD1	113.97 (12)
O(1)-C(1)	1.450 (4)	C(7)-P(2)-PD1	111.32 (12)
O(2)-C(3)	1.433 (4)	C(1)-O(1)-P(1)	123.2 (2)
C(1)-C(2)	1.509 (5)	C(3)-O(2)-P(2)	125.1 (2)
C(2)-C(3)	1.510 (5)	O(1)-C(1)-C(2)	106.6 (3)
C(4)-C(9)	1.518 (5)	C(1)-C(2)-C(3)	110.0 (3)
C(4)-C(8)	1.535 (5)	O(2)-C(3)-C(2)	107.5 (3)
C(5)-C(11)	1.527 (5)	C(9)-C(4)-C(8)	111.0 (3)
C(5)-C(10)	1.531 (5)	C(9)-C(4)-P(1)	116.8 (3)
C(6)-C(12)	1.525 (5)	C(8)-C(4)-P(1)	110.0 (2)
C(6)-C(13)	1.528 (5)	C(11)-C(5)-C(10)	111.5 (3)
C(7)-C(14)	1.523 (5)	C(11)-C(5)-P(1)	111.3 (3)
C(7)-C(15)	1.527 (5)	C(10)-C(5)-P(1)	111.5 (3)
		C(12)-C(6)-C(13)	111.2 (3)
P(1)-PD1-P(2)	105.62 (3)	C(12)-C(6)-P(2)	111.5 (3)
P(1)-PD1-CL1	83.32 (3)	C(13)-C(6)-P(2)	112.1 (3)
P(2)-PD1-CL1	169.47 (3)	C(14)-C(7)-C(15)	111.4 (3)
P(1)-PD1-CL2	169.43 (3)	C(14)-C(7)-P(2)	117.4 (3)
P(2)-PD1-CL2	83.42 (3)	C(15)-C(7)-P(2)	109.6 (2)
CL1-PD1-CL2	88.26 (3)		
O(1)-P(1)-C(5)	104.22 (16)		

Table 6. Torsion angles [°] for C15 H34 C12 O2 P2 Pd.

P (2) -PD1-P (1) -O (1)	3.86 (12)	C (1) -C (2) -C (3) -O (2)	-58.4 (4)
CL1-PD1-P (1) -O (1)	178.19 (12)	O (1) -P (1) -C (4) -C (9)	-148.3 (3)
CL2-PD1-P (1) -O (1)	-144.37 (19)	C (5) -P (1) -C (4) -C (9)	-41.5 (3)
P (2) -PD1-P (1) -C (5)	-122.67 (14)	PD1-P (1) -C (4) -C (9)	84.6 (3)
CL1-PD1-P (1) -C (5)	51.67 (14)	O (1) -P (1) -C (4) -C (8)	83.9 (3)
CL2-PD1-P (1) -C (5)	89.1 (2)	C (5) -P (1) -C (4) -C (8)	-169.3 (3)
P (2) -PD1-P (1) -C (4)	114.93 (13)	PD1-P (1) -C (4) -C (8)	-43.2 (3)
CL1-PD1-P (1) -C (4)	-70.73 (13)	O (1) -P (1) -C (5) -C (11)	-83.0 (3)
CL2-PD1-P (1) -C (4)	-33.3 (2)	C (4) -P (1) -C (5) -C (11)	176.7 (3)
P (1) -PD1-P (2) -O (2)	6.94 (12)	PD1-P (1) -C (5) -C (11)	52.2 (3)
CL1-PD1-P (2) -O (2)	-140.6 (2)	O (1) -P (1) -C (5) -C (10)	42.3 (3)
CL2-PD1-P (2) -O (2)	-178.64 (12)	C (4) -P (1) -C (5) -C (10)	-58.1 (3)
P (1) -PD1-P (2) -C (6)	-119.29 (13)	PD1-P (1) -C (5) -C (10)	177.4 (2)
CL1-PD1-P (2) -C (6)	93.2 (2)	O (2) -P (2) -C (6) -C (12)	-80.4 (3)
CL2-PD1-P (2) -C (6)	55.13 (14)	C (7) -P (2) -C (6) -C (12)	179.5 (3)
P (1) -PD1-P (2) -C (7)	117.34 (13)	PD1-P (2) -C (6) -C (12)	54.7 (3)
CL1-PD1-P (2) -C (7)	-30.2 (2)	O (2) -P (2) -C (6) -C (13)	45.0 (3)
CL2-PD1-P (2) -C (7)	-68.24 (13)	C (7) -P (2) -C (6) -C (13)	-55.1 (3)
C (5) -P (1) -O (1) -C (1)	71.2 (3)	PD1-P (2) -C (6) -C (13)	-179.9 (2)
C (4) -P (1) -O (1) -C (1)	-179.1 (3)	O (2) -P (2) -C (7) -C (14)	-147.3 (3)
PD1-P (1) -O (1) -C (1)	-59.8 (3)	C (6) -P (2) -C (7) -C (14)	-40.7 (3)
C (6) -P (2) -O (2) -C (3)	70.1 (3)	PD1-P (2) -C (7) -C (14)	85.6 (3)
C (7) -P (2) -O (2) -C (3)	-179.2 (3)	O (2) -P (2) -C (7) -C (15)	84.4 (3)
PD1-P (2) -O (2) -C (3)	-60.4 (3)	C (6) -P (2) -C (7) -C (15)	-169.0 (3)
P (1) -O (1) -C (1) -C (2)	130.8 (3)	PD1-P (2) -C (7) -C (15)	-42.7 (3)
O (1) -C (1) -C (2) -C (3)	-59.5 (4)		
P (2) -O (2) -C (3) -C (2)	128.3 (3)		