



**HAL**  
open science

# De la description d'intermédiaires réactionnels au développement de nouveaux catalyseurs pour l'oligomérisation de l'éthylène au nickel

Emile Moser

► **To cite this version:**

Emile Moser. De la description d'intermédiaires réactionnels au développement de nouveaux catalyseurs pour l'oligomérisation de l'éthylène au nickel. Catalyse. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSEN055 . tel-02970704

**HAL Id: tel-02970704**

**<https://theses.hal.science/tel-02970704>**

Submitted on 19 Oct 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Numéro National de Thèse : 2018LYSEN055

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée par

**l'École Normale Supérieure de Lyon**

**École Doctorale N° 206**

**École Doctorale de Chimie (Chimie, Procédés,  
Environnement)**

**Discipline : Chimie**

Soutenue publiquement le 18/10/2018, par :

**Emile MOSER**

---

### **De la description d'intermédiaires réactionnels au développement de nouveaux catalyseurs pour l'oligomérisation de l'éthylène au nickel**

---

Devant le jury composé de :

M. Louis Fensterbank	Professeur, UPMC	Rapporteur
M. Gregory Nocton	Chargé de recherche, Ecole Polytechnique	Rapporteur
M. Abderrahmane Amgoune	Professeur, UCB Lyon 1	Examineur
M. Nicolas Mézailles	Directeur de recherche, LHFA	Examineur
Mme. Alessandra Quadrelli	Directrice de Recherche, C2P2	Examinatrice
Mme. Hélène Olivier-Bourbigou	Chef de département, IFPEN	Directrice de thèse
M. Florian Albrieux	Ingénieur de recherche, IFPEN	Examineur
M. Pierre-Alain Breuil	Ingénieur de recherche, IFPEN	Co-encadrant



## Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés pour la majeure partie dans les laboratoires d'IFP Energies nouvelles. Ainsi, je tiens à remercier dans un premier temps, Denis Guillaume et Luc Nougier, les directeurs successifs de la direction Catalyse et Séparation d'IFP Energies nouvelles, et Hélène Olivier-Bourbigou, chef du département de Catalyse Moléculaire pour tous les moyens mis à ma disposition qui m'ont permis de réaliser mes travaux de thèse dans des conditions idéales.

D'autre part, je souhaite remercier chaleureusement Louis Fensterbank, Gregory Nocton, Alessandra Quadrelli, Nicolas Mézailles et Abderrahmane Amgoune d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

Je souhaite ensuite adresser mes remerciements les plus sincères à mes encadrants qui ont eu une contribution très importante dans ce travail. En premier lieu, merci à Hélène Olivier-Bourbigou, directrice de thèse, qui malgré son emploi du temps plus que chargé, m'a guidé et toujours donné de bons conseils qui m'ont permis d'avancer. Je tiens également à exprimer mon admiration pour la passion que vous mettez dans tout ce que vous faites. Cela donne un vrai dynamisme à tout le département !

Un très grand merci à Pierre-Alain Breuil, promoteur de cette thèse et mon encadrant au quotidien. Je souhaite te remercier pour tous tes conseils scientifiques, tes conseils sur la manière de conduire des travaux de recherche et sur la communication de résultats. Si j'ai progressé sur ces points en 3 ans, c'est en très grande partie grâce à toi. Merci également pour ton dynamisme et la motivation que tu as su me transmettre.

Merci également à Florian Albrieux, co-promoteur de la thèse, pour m'avoir accompagné dans ma découverte de la spectrométrie de masse. Merci pour tous les créneaux que tu as pu me libérer sur le FT, pour ton aide (essentielle) au labo et pour ta disponibilité pour discuter des résultats.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Nicolas Mézailles du Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) à Toulouse. Ainsi, je souhaite remercier très chaleureusement Nicolas qui, malgré la distance a toujours été impliqué dans le projet. Un grand merci pour tes conseils toujours pertinents et merci d'avoir répondu à toutes mes questions sur la modélisation moléculaire. Merci également pour m'avoir accueilli en stage au LHFA pendant 8 semaines. A ce titre, je souhaite remercier toutes les personnes qui travaillent au LHFA et en particulier toute l'équipe SHEN (Anthony P., Anthony C., Maria, Julian, Olivier, Marie et Noël) pour leur excellent accueil qui m'a permis de m'intégrer très facilement et très rapidement au laboratoire. Cette expérience a été très enrichissante pour moi puisque j'ai pu rencontrer beaucoup de monde et voire une autre façon de travailler. En dehors du LHFA mais toujours à Toulouse, je souhaite remercier particulièrement Stéphane Massou de la plateforme RMN pour son aide sur le traitement des données et Lionel Rechignat du LCC pour les analyses RPE.

Dans les moments de doutes par lesquels je suis passé au cours de ces 3 ans, il a été très important pour moi de pouvoir m'appuyer sur mes encadrants, mes collègues, mes amis et ma famille. Si j'ai déjà remercié mes encadrants, il me reste encore à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin et chacun à leur manière à la finalisation de ce projet.

Dans un premier temps, je souhaite remercier tous les ingénieurs, techniciens, doctorants, post-docs et stagiaires passés par le département de Catalyse Moléculaire. Un grand merci à tous pour la bonne ambiance et la convivialité des pauses café, des repas et de nos nombreuses sorties :

Pour commencer, je souhaite remercier Lionel pour son expertise de l'oligomérisation de l'éthylène et toutes les discussions qu'on a eu ensemble. Je tiens également à remercier Damien, le fournisseur en vin de l'IFP, pour tous les bons souvenirs de l'ENSCM qu'on a partagé ensemble et pour l'organisation de cette superbe soirée chez toi. Merci également à Séverine pour son talent à savoir rendre toutes les blagues Carambar toujours très drôles, Sandrine sans qui les résultats de notre équipe aux jeudis de l'ALSIP n'auraient pas été les mêmes. Merci à Seb (même si tu pratiques un sport mineur) pour ta disponibilité et toute l'aide technique que tu m'as apporté, merci à Adeline, pour t'être occupé de mes blessures de guerre du foot et pour tous les bons moments passés ensemble. Merci à Olivia la maman du département pour la préparation quotidienne d'un excellent café et Manu mon responsable technique qui, avec toute la finesse qui le caractérise, arrive toujours à trouver le mot pour rire. Merci à Aurélie la chef (intransigeante) du labo qui m'a accueilli, sache que tu as tout mon respect pour supporter au quotidien Julien dans ton bureau. D'ailleurs, Julien, pas facile de trouver un petit mot pour toi. On a vraiment passé des bons moments de rigolade ! Surtout ne change pas. Je souhaite également remercier les derniers arrivés dans l'équipe, Kim, merci pour les conseils que tu m'as donné en si peu de temps et Maria pour la bonne humeur et la joie de vivre que tu as apporté à l'équipe. Merci également à Angélique, David, Didier et Typhène.

Merci aux stagiaires, Valentin, Alejandro, Justine, Alexandre et à Tiago pour ta contribution à cette thèse. Merci à Astrid d'avoir fait la première synthèse des réducteurs dont je me suis servi. Mais surtout merci pour ta bonne humeur ! Je te souhaite un maximum de réussite pour ta dernière année de thèse.

Ensuite viennent ceux avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau 2E27 : Rudy et Benjamin je souhaite vous dire un très très grand merci. C'est vous qui m'avez aidé à démarrer les manip au labo et qui m'avez appris à travailler sous atmosphère inerte. Merci également pour tous les bons moments passés dans le bureau et à l'extérieur. Merci ensuite à Mickael mon compagnon de bureau et de labo. Tu as réussi à me transmettre le virus de l'OL. Merci de m'avoir fait vivre l'ambiance virage nord à Lyon et à Turin. Nos débriefings du weekend foot le lundi matin m'ont beaucoup manqué après ton départ.

Comme l'IFP ne s'arrête pas au département de catalyse moléculaire, je tiens à remercier Lyes et Yohann pour la formation et l'aide technique en spectrométrie de masse. Merci également à Gwenn'Ann Dolhem et Samuel Habib-Rosique du service brevets et à Céline Chizallet pour tous les échanges que nous avons pu avoir ensemble. Merci à Daniel Andry, le verrier de l'IFP, Marie-Claude Beaufils et Nathalie Farrenq, les assistantes de direction et Myriam Friat du Service des Études et de la Scolarité à l'ENS de Lyon.

Un grand merci à tous les membres de la section foot de l'ALSIP pour les bons moments passés ensemble sur les terrains et dans les vestiaires pour la 3<sup>ème</sup> mi-temps ! Concernant le foot, je souhaite également remercier l'équipe de France de Football pour nous avoir offert une deuxième étoile et pour m'avoir fait vivre des émotions magnifiques pendant ce dernier mois de rédaction.

Merci également à tous les autres doctorants de l'IFP et aux bureaux successifs de l'ADIFP pour tous les moments partagés pendant les formations, les workshops, les séminaires mais aussi pour toutes les bières bues sur les péniches et au Ninkasi. Une pensée particulière à Etienne, Rick, Fabien, Coralie, Caro, Céline, Charlotte, Sophie, Clément, Alexis et Julien.

Je tiens à remercier très sincèrement tous mes amis de Montpellier : Pablo, Solange, Adrien, Laetitia, Guillaume et tous les Skus avec un petit bisou en particulier à Victor. Une petite pensée également à mes amis alsaciens de (très) longue date Guillaume, Arnaud, Max, Jessy et tous les autres.

Un grand merci à toute ma famille : mes grands-parents, mes oncles et tantes, cousins et cousines et en particulier à mes parents et à ma sœur Emma pour leur soutien malgré la distance.

Finalement, un immense merci à Camille d'avoir été là dans les hauts et les bas qui font partie d'une thèse. Tu as toujours su me rassurer, me motiver, m'encourager, me féliciter, me conseiller, me redonner confiance quand il le fallait. Tout cela m'a permis d'avancer et sans toi ce manuscrit n'aurait pas été le même.



# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre I : Etude Bibliographique.....</b>	<b>10</b>
I. Oligomérisation de l'éthylène au nickel.....	12
1. Complexes de Ni <sup>II</sup> actifs en oligomérisation .....	12
2. Exemples de Ni <sup>I</sup> actifs en oligomérisation .....	13
II. Mécanisme métallacyclique au nickel .....	14
1. Réactivité vis-à-vis de l'éthylène .....	14
2. Métallacycles obtenus à partir d'autres dérivés insaturés .....	19
III. Accès aux intermédiaires du mécanisme métallacyclique .....	26
1. Complexes [Ni(L)(oléfine) <sub>2</sub> ] .....	27
2. Vers d'autres degrés d'oxydation .....	35
IV. Etude de mécanismes réactionnels par spectrométrie de masse.....	39
V. Conclusion .....	46
Références .....	47
<b>Chapitre II : Accès à des complexes de Ni<sup>0</sup> trigonaux et étude de leurs réactivité par rapport à l'éthylène .....</b>	<b>52</b>
I. Introduction .....	54
II. Stabilisation du fragment [Ni(L)] par des oléfines .....	55
1. Synthèse de complexes [Ni(PR <sub>3</sub> )(oléfine) <sub>n</sub> ] .....	55
2. Utilisation de ligands avec des encombrements stériques et des pouvoirs σ-donneurs plus importants.....	57
3. Comparaison des propriétés des ligands L par RMN <sup>13</sup> C.....	61
III. Substitution des oléfines stabilisantes et accès à l'espèce d'intérêt [NiL(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] ....	63
1. Etude cinétique du déplacement par RMN .....	63
2. Rationalisation de l'étude cinétique par DFT .....	69
IV. Test des complexes isolés dans des conditions de catalyse.....	78
V. Conclusion .....	79
VI. Partie expérimentale .....	81
References .....	93
<b>Chapitre III : Réduction de précurseurs de Ni<sup>II</sup> par voie organique : Etude du chemin réactionnel et développement d'une stratégie d'activation originale pour l'oligomérisation de l'éthylène .....</b>	<b>96</b>
I. Introduction .....	98
II. Accès à des complexes de Ni bas-valent par réduction organique de Ni <sup>II</sup> .....	100
1. Synthèse des réducteurs .....	100

2. Preuve de concept d'accès à des complexes de Ni <sup>0</sup> par réduction organique de Ni <sup>II</sup> : Cas du complexe [Ni(PCy <sub>3</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] .....	101
3. Généralisation de la voie l'accès à des complexes de Ni <sup>0</sup> par réduction organique de complexes de Ni <sup>II</sup> .....	105
4. Opportunité d'accès à des complexes de Ni <sup>I</sup> par réduction organique de Ni <sup>II</sup> . Compréhension des effets de ligand .....	109
III. Eléments de compréhension du mécanisme de réduction .....	112
IV. Développement de la réduction organique de Ni <sup>II</sup> pour l'activation originale du Ni pour l'oligomérisation de l'éthylène.....	116
V. Approche théorique du couplage oxydant .....	119
1. Validation de la méthode de calcul.....	120
2. Evaluation du ΔG du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène.....	122
3. Identification de l'état de transition dans la réaction de couplage oxydant.....	126
VI. Conclusion .....	129
VII. Partie expérimentale .....	131
Références .....	138
<b>Chapitre IV : Développement de catalyseurs à base de Ni<sup>I</sup> cationique pour la transformation de l'éthylène .....</b>	<b>140</b>
I. Introduction .....	142
II. Synthèse de complexes de Ni <sup>I</sup> de type [NiL <sub>n</sub> X] .....	143
III. Accès aux complexes de Ni <sup>I</sup> cationiques par abstraction d'halogénure .....	144
1. Cationisation des complexes de Ni <sup>I</sup> .....	144
2. Observation des complexes cationiques par SM .....	145
IV. Réactivité des complexes de Ni <sup>I</sup> cationiques vis-à-vis de l'éthylène.....	149
1. Tests catalytiques.....	149
2. Proposition d'un mécanisme réactionnel.....	151
V. Approche théorique du couplage oxydant de l'éthylène sur des complexes de Ni <sup>I</sup> cationiques .....	153
1. Validation de la méthode de calcul.....	153
2. Evaluation du ΔG du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène.....	155
3. Identification de l'état de transition.....	156
VI. Conclusion .....	158
VII. Partie expérimentale .....	159
Références .....	163
<b>Chapitre V : Développement d'une méthode d'identification d'intermédiaires réactionnels par spectrométrie de masse .....</b>	<b>164</b>
I. Introduction .....	166
II. Observation d'intermédiaires de l'oligomérisation de l'éthylène avec un système Ni <sup>II</sup> -halogénure activé par l'EADC .....	167

---

1.	Caractérisation de complexes de Ni <sup>II</sup> -halogénure par ESI-HRMS.....	167
2.	Observation d'intermédiaires issus de l'activation du Ni <sup>II</sup> -halogénure par l'EADC 169	
3.	Evaluation des effets de ligand sur l'énergie de dissociation du ligand ACN .....	176
4.	Observation des complexes formés par réaction des intermédiaires activés avec des oléfines .....	177
III.	Vers l'observation d'intermédiaires neutres en SM .....	180
1.	Utilisation de phosphines ioniques .....	180
2.	Vers une nouvelle méthode d'analyse en SM : LIFDI (Liquid Injection Field Desorption Ionization) .....	181
IV.	Conclusion .....	183
V.	Partie expérimentale .....	184
	Références .....	188
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>189</b>

*Remarque* : Chaque chapitre comporte sa propre bibliographie mais la numérotation des ligands et des complexes est conservée tout au long du document

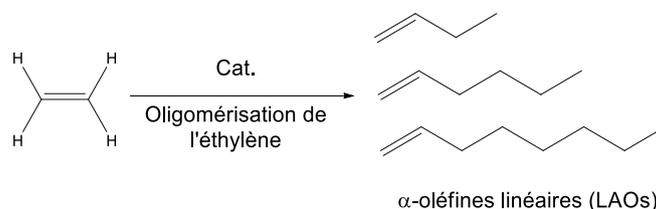
---

ACN	Acétonitrile
acac	Acétylacétonate
CAR	Réaction Activée par Collision
cdt	1,5,9-(t,t,t)-cyclododecatriène
CID	Dissociation Induite par Collision
cod	1,5-cyclooctadiène
Cp	Cyclopentadienyl
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DCM	Dichlorométhane
dcpe	1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane
dcpp	1,3-bis(dicyclohexylphosphino)propane
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
dme	Diméthoxyéthane
dmpp	1,3-bis(diméthylphosphino)propane
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
dppf	1,1'-bis(diphénylphosphino)ferrocene
dppm	1,1'-bis(diphénylphosphino)méthane
DRX	Diffraction aux Rayons X
dtbpe	1,2-bis(di-tert-butylphosphino)éthane
dvtms	Divinyltétraméthylsiloxane
EADC	Dichlorure d'éthylaluminium
ECP	Pseudopotential (Effective core potential)
ESI	Source d'ionisation électrospray
FT-ICR	Spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique
GC	Chromatographie en phase gaz
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
LAO	$\alpha$ -oléfine linéaire
MBTCD	Bis(triméthylsilyl)-1,4-cyclohexadiène
NHC	Carbène N-hétérocyclique
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance Paramagnétique Electronique
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SM	Spectrométrie de masse
TEP	Paramètre électronique de Tolmann
tbvt	Tributyl(vinyl)tin
THF	Tétrahydrofurane
TMP	Tétraméthylpyrazine
TMS	Triméthylsilane
Tol	Toluène
TON	Turnover Number ( $n_{\text{produits}}/n_{\text{Ni}}$ )
tpvt	Triphényl(vinyl)tin

# **Introduction générale**



Les  $\alpha$ -oléfines linéaires sont des intermédiaires particulièrement importants dans les industries chimique et pétrochimique. Elles possèdent des applications variées mais sont utilisées principalement en tant que co-monomères dans la production de diverses qualités de polyéthylène. Dans ce cadre, ce sont les  $\alpha$ -oléfines courtes (butène-1, hexène-1 et octène-1) qui sont considérées. Aujourd'hui ces  $\alpha$ -oléfines sont produites très majoritairement par oligomérisation de l'éthylène en catalyse homogène (Schéma 1).<sup>1</sup>



**Schéma 1** Oligomérisation de l'éthylène

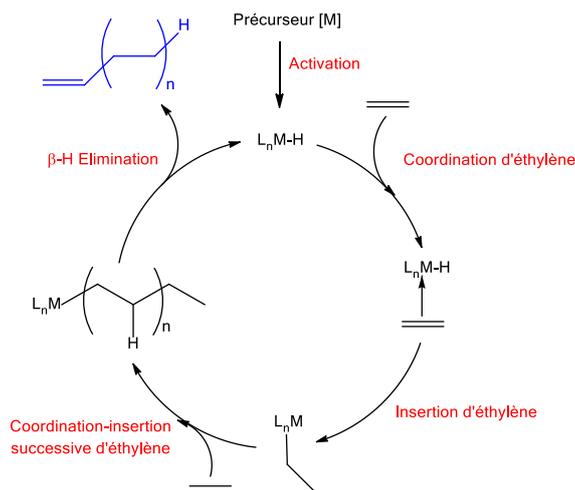
Pour réaliser cette réaction, de nombreux exemples ont montré que des systèmes à base de métaux de transition du groupe 4 au groupe 10 peuvent être utilisés. Les catalyseurs à base de nickel datent des années 60 avec la découverte du « nickel effect » par Wilke.<sup>2</sup> Cela a permis à Ziegler de montrer que l'ajout de sel de nickel à une espèce alkylaluminium ( $\text{AlR}_3$ ) modifiait la « réaction de croissance ». Ainsi, le nickel est historiquement un des métaux les plus étudiés et des efforts considérables sont réalisés depuis plus de 50 ans pour améliorer ses performances. Les développements portent principalement sur l'architecture des ligands et les méthodes d'activation, deux paramètres qui montrent des effets considérables sur les performances catalytiques. Les systèmes d'oligomérisation de l'éthylène au nickel sont cependant souvent décrits comme des systèmes très isomérisants de la double liaison (difficulté d'obtenir une sélectivité  $\alpha$ ) et/ou peu sélectifs vis-à-vis d'une seule oléfine (production d'une distribution d'oléfines).

Le mécanisme proposé pour les systèmes à base de nickel est un mécanisme de polymérisation dégénérée (Figure 1) décrit par Cossee et Arlman qui se déroule en 3 étapes : l'initiation, la propagation et le transfert.<sup>3</sup> Lors de l'initiation, une molécule d'éthylène se coordone sur le nickel puis s'insère dans la liaison nickel hydrure ou nickel carbone pour former une espèce nickel alkyle. Lors de la propagation, une ou plusieurs molécules d'éthylène s'insèrent dans la liaison Ni-C pour former des espèces nickel alkyles de différentes longueur de chaîne. Finalement, lors de l'étape de transfert les oligomères sont formés à partir des espèces nickel alkyle par  $\beta$ -H élimination.

<sup>1</sup> P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 173

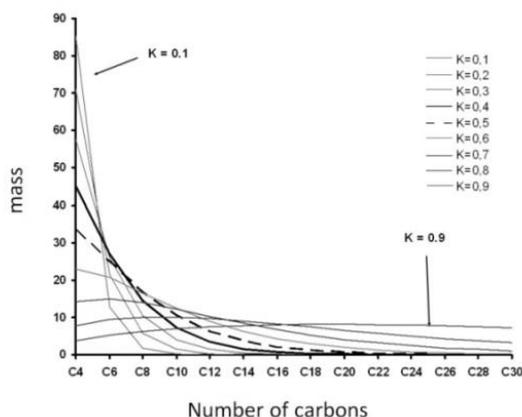
<sup>2</sup> G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5000

<sup>3</sup> E.J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99



**Figure 1** Mécanisme de polymérisation dégénérée

Ce mécanisme permet d'expliquer en général le manque de sélectivité de ces systèmes pour une  $\alpha$ -oléfine courte. En effet, l'espèce nickel hydruide est souvent décrite comme une espèce responsable de l'isomérisation de la double liaison. Ceci entraîne l'isomérisation des  $\alpha$ -oléfines en oléfines internes. D'autre part, la sélectivité vis-à-vis d'une oléfine de taille donnée dépend des cinétiques respectives d'insertion et de terminaison. Etant donné la faible différence de stabilité des espèces nickel alkyles de différentes longueurs de chaîne, une espèce nickel alkyle n'aura pas plus de chance de faire l'étape de terminaison qu'une autre. On obtiendra dans la plus part des cas une distribution statistique de produits qui suit une loi dite de Schulz-Flory (Figure 2). On note tout de même qu'en utilisant des ligands aux propriétés stériques et électroniques particulières il est possible de favoriser la terminaison et donc d'obtenir des sélectivités en terme de longueur de chaîne et en terme de position de la double liaison très intéressantes.<sup>4</sup>

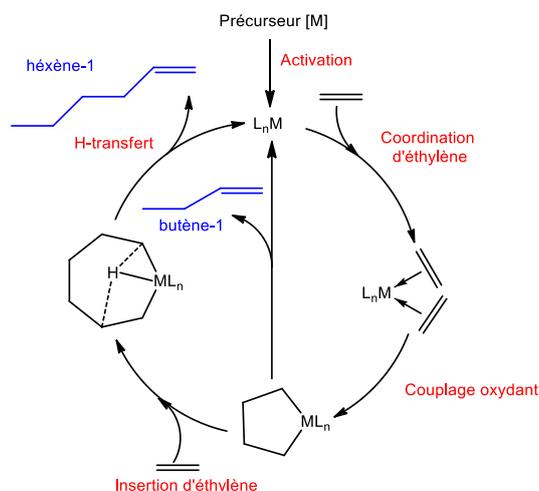


**Figure 2** Distribution statistique de Schulz-Flory

Comme il a été mentionné au début de ce paragraphe, différents métaux permettent de réaliser la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Il a été montré que des systèmes à base de titane et

<sup>4</sup> P. Boulens, E. Pellier, E. Jeanneau, Reek, Joost N. H., H. Olivier-Bourbigou, P.-A. R. Breuil, *Organometallics* **2015**, *34*, 1139

de chrome peuvent être sélectifs. Ainsi, des procédés industriels sélectifs d'oligomérisation de l'éthylène avec ces métaux ont pu être développés. Le titane<sup>1,5,6,7</sup> est utilisé pour la di- et la trimérisation et le chrome<sup>1,8,9,10</sup> pour la tri- et la tétramérisation. A la différence du nickel, le mécanisme réactionnel décrit pour ces systèmes est de type couplage concerté (Figure 3).<sup>11,12</sup> L'étape clé de ce mécanisme est le couplage oxydant qui consiste en la formation du metallocyclopentane à partir de deux molécules d'éthylène coordonnées. Dans cette étape, le degré d'oxydation du métal passe de  $n$  à  $n+2$ . L'espèce métallacyclique formée pourra alors soit éliminer du butène-1 par H-transfert (dimérisation), soit insérer une autre molécule d'éthylène pour former un metallocycloheptane qui pourra ensuite soit éliminer de l'hexène-1 par H-transfert (trimérisation), soit insérer une nouvelle molécule d'éthylène et aller vers l'octène-1 (Figure 3).



**Figure 3** Mécanisme sélectif d'oligomérisation de l'éthylène par couplage concerté

Comme il a été mentionné précédemment, dans le mécanisme de Cossee-Arman les cinétiques des étapes d'insertion sont similaires quelles que soient les longueurs des chaînes nickel alkyle. Au contraire, dans le mécanisme métallacyclique, la stabilité relative entre les métallacycles à 5,7 ou 9 chaînons peut-être très différente du fait des contraintes stériques imposées par la structure cyclique. On peut ainsi penser qu'en fonction du système, un métallacycle de taille importante sera plus favorable pour réaliser l'étape de H-transfert (pour former une  $\alpha$ -oléfine supérieure) qu'un métallacycle de plus petite taille. Ainsi la probabilité de chaque métallacycle à se décomposer en  $\alpha$ -oléfine pourra être différente. Cette différence peut induire une sélectivité importante du système. Le couple métal-ligand mis en jeu pour former ces métallacycles impacte également fortement leurs stabilités et contribue ainsi à orienter les sélectivités.

<sup>5</sup> A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today* **1992**, *14*

<sup>6</sup> P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *2516*

<sup>7</sup> Y. Suzuki, S. Kinoshita, A. Shibahara, S. Ishii, K. Kawamura, Y. Inoue, T. Fujita, *Organometallics* **2010**, *29*, 2394

<sup>8</sup> T. Agapie, *Chem. Rev.* **2011**, *255*, 861

<sup>9</sup> D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321

<sup>10</sup> F. Zhu, L. Wang, H. Yu, *Des. Monomers Polym.* **2011**, *14*, 1

<sup>11</sup> A. Bre, Y. Chauvin, D. Commereuc, *J. Nouv. Chim.* **1986**, *535*

<sup>12</sup> T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1304

Les procédés au Cr et au Ti présentent cependant certains inconvénients. En effet, on notera la quantité importante de polyéthylène formée par des réactions secondaires avec ces systèmes et la toxicité du Cr<sup>VI</sup>. Ainsi, pouvoir développer un système sélectif au Ni pourrait permettre de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation du Ti et du Cr.

L'objectif de cette thèse est d'étudier la capacité du nickel à réaliser la réaction de couplage oxydant et à favoriser les mécanismes métallacycliques pouvant conduire à des systèmes catalytiques actifs en oligomérisation sélective de l'éthylène. Ce travail fondamental a été réalisé en croisant différentes approches complémentaires pour favoriser la description d'intermédiaires réactionnels et l'étude de leurs réactivités.

- *Synthèse de complexes organométalliques* : En utilisant les techniques classiques de manipulation sous atmosphère inerte, des complexes de Ni bas valents ont été synthétisés dans l'objectif d'être testés en catalyse et également pour des études mécanistiques.
- *Caractérisation avancée* : Des techniques variées de caractérisation telles que la RMN, RPE, Analyse élémentaire, DRX ont été utilisées pour la caractérisation des complexes synthétisés et également pour des études mécanistiques. En parallèle, un développement important a été réalisé pour l'observation d'intermédiaires réactionnels par spectrométrie de masse en collaboration avec la direction Physique et Analyse d'IFP Energies nouvelles.
- *Tests catalytiques* : Les tests catalytiques d'oligomérisation de l'éthylène ont été réalisés dans un réacteur semi-batch de type autoclave avec une arrivée continue d'éthylène par contrôle de pression.
- *Etude théorique par calculs DFT* : Des études de modélisation moléculaire réalisées en interne ont permis de rationaliser les résultats expérimentaux et de faire émerger des systèmes catalytiques originaux associés à des voies d'accès et des chemins réactionnels différentiels.

Cette thèse est divisée en 5 chapitres : Le premier chapitre est une étude bibliographique qui reprend les principaux systèmes d'oligomérisation de l'éthylène au Ni, les études réalisées jusqu'ici sur l'étude de mécanismes métallacycles au nickel et les méthodes de synthèses pour accéder aux intermédiaires du mécanisme métallacyclique. Finalement, nous avons repris les études de mécanismes réactionnels par spectrométrie de masse de réaction mettant en jeu des complexes organométalliques.

Le chapitre II décrit la synthèse et la caractérisation de complexes de Ni<sup>0</sup> stabilisés par des oléfines puis la réactivité de ces derniers avec l'éthylène. La cinétique d'accès à un intermédiaire du mécanisme métallacyclique [NiL(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] à partir de complexes de Ni<sup>0</sup> isolés a été étudiée par RMN et DFT.

Le chapitre III décrit l'accès direct à l'intermédiaire [NiL(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par réduction organique de Ni<sup>II</sup>. Sa réactivité vis-à-vis de l'éthylène a été étudiée expérimentalement avec des tests catalytiques et par DFT. La méthode de réduction a également été utilisée pour accéder à un certain nombre de complexes de Ni<sup>0</sup> possédant des ligands variés. Des éléments de

compréhension du mécanisme de réduction sont présentés à travers des suivis RMN et des analyses RPE.

Le chapitre IV concerne le développement de catalyseurs de Ni<sup>I</sup> cationiques pour l'oligomérisation de l'éthylène via un mécanisme métallacyclique. La synthèse de complexes de Ni<sup>I</sup>, la méthode de cationisation et la réactivité vis-à-vis de l'éthylène (expérimentalement et par DFT) sont décrits dans ce chapitre.

Enfin, le chapitre V concerne l'observation par spectrométrie de masse d'intermédiaires de l'activation d'un complexe de Ni<sup>II</sup> par un alkyl-aluminium. De plus, des énergies de liaisons dans différents complexes de Ni<sup>II</sup> ont pu être évaluées expérimentalement en spectrométrie de masse par des processus de dissociation induite par collision (CID). Les études expérimentales ont été couplées à des calculs DFT.



# **Chapitre I : Etude Bibliographique**

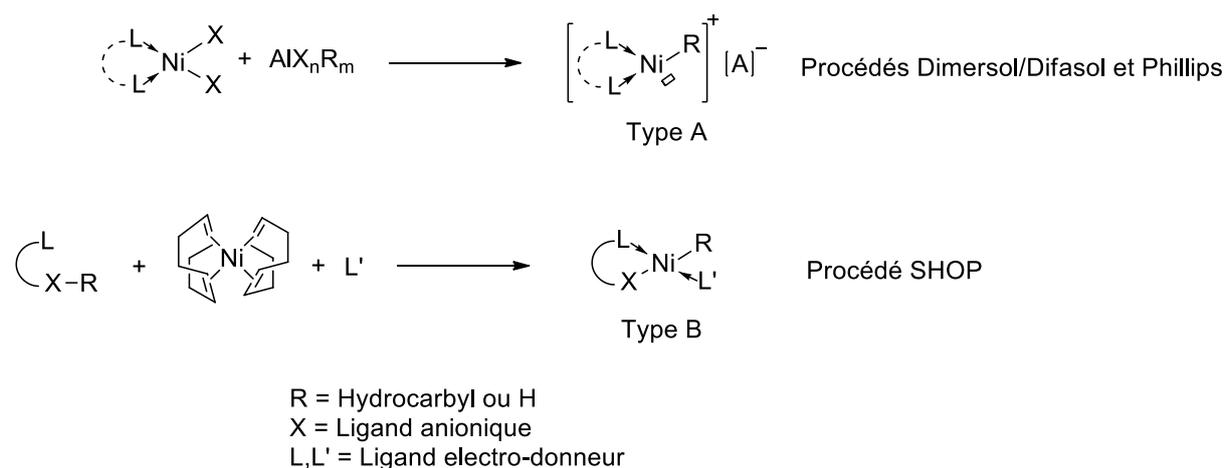


## I. Oligomérisation de l'éthylène au nickel

### 1. Complexes de Ni<sup>II</sup> actifs en oligomérisation

Depuis les années 60 et la découverte de l'activité du Ni<sup>II</sup> en oligomérisation de l'éthylène, des efforts considérables ont été faits pour l'amélioration des performances catalytiques en termes d'activité et de sélectivité. De nombreuses revues reprennent les résultats obtenus au niveau du design de ligand et des méthodes d'activation.<sup>[1]</sup> Dans cette partie, nous nous intéresserons aux systèmes qui ont été industrialisés et aux espèces actives associées.

Comme il a été mentionné dans l'introduction, le mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène au nickel est toujours décrit comme un mécanisme de type polymérisation dégénérée. Dans ce mécanisme, l'étape d'activation permet de rentrer dans le cycle catalytique par formation d'une espèce active de type nickel hydruure ou nickel alkyle. Les systèmes qui ont été industrialisés peuvent être classés en deux catégories en fonction de la nature des espèces actives. Suivant le système utilisé, on distingue deux types d'espèces actives: les espèces cationiques (type A) et les espèces neutres (type B) (Figure 4).



**Figure 4** Deux principales familles d'espèces actives de nickel

Ces deux types d'espèces actives ont des propriétés bien différentes puisque les espèces cationiques sont électroniquement insaturées et très électrophiles. Elles possèdent en général des ligands de type L donneurs et ont une géométrie plan carré. Ces espèces actives ont notamment été isolées par Wilke et al.<sup>[2]</sup> Les espèces actives neutres sont moins électrophiles et possèdent un ligand anionique. Elles ont été isolées par Keim et al.<sup>[3]</sup> Ces deux types d'espèces actives ont mené au développement des principaux procédés d'oligomérisation au nickel : Dimersol/Difasol et Phillips pour l'espèce active cationique (type A) et le procédé SHOP (Shell Higher Olefin Process) pour l'espèce active neutre (type B).

L'espèce active de type A qui est mise en jeu dans les procédés Dimersol<sup>[4]</sup>, Difasol<sup>[5]</sup> et Phillips<sup>[6]</sup> est en général formée par alkylation d'un précurseur de Ni<sup>II</sup> en présence d'un

alkylaluminium comme le dichlorure d'éthylaluminium (EADC) (Figure 4). Cette espèce active permet de produire principalement des dimères dans les procédés Dimersol et Phillips. Cependant, cette dernière est responsable de réactions secondaires d'isomérisation de la double liaison par insertion de l'oléfine formée dans la liaison nickel hydrure. Ainsi, les produits obtenus avec le procédé Dimersol sont un mélange d'isomères de dimères et le procédé Phillips est sélectif en butènes-2. Dans le cas du procédé biphasique Difasol, c'est un liquide ionique de type chloroaluminate acide qui est utilisé comme co-catalyseur et solvant du catalyseur, non miscible avec les produits de la réaction. Il permet d'obtenir une meilleure sélectivité en dimères que dans le cas du procédé Dimersol. Le procédé Difasol est appliqué à la dimérisation des butènes pour former des octènes (>90% d'octènes par rapport à tous les produits).

L'espèce active de type B qui a mené au développement du procédé SHOP a été isolée par Keim en 1978.<sup>[3]</sup> Des modèles de ces catalyseurs sont synthétisés à partir d'un ylure de phosphore en présence de  $[\text{Ni}(1,5\text{-cyclooctadiène})_2]$  ( $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ) et d'une phosphine. Leurs performances sont très intéressantes puisque les réactions secondaires d'isomérisation n'ont quasiment pas lieu (99% d'oléfines linéaires et 98% sont terminales). Une large distribution d'oléfines en terme de longueur de chaîne accompagne cette spécificité. Cependant, en modulant la densité électronique autour du nickel il est possible de favoriser l'étape de terminaison ( $\beta$ -H élimination) et donc la sélectivité en oléfines courtes (95-98% de C4-C8).<sup>[7]</sup>

## 2. Exemples de $\text{Ni}^{\text{I}}$ actifs en oligomérisation

Plusieurs études ont montré le potentiel des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  en oligomérisation de l'éthylène. En effet, Che et al. ont montré que du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  supporté sur silice pouvait oligomériser l'éthylène sans générer d'espèces de type nickel hydrure ou nickel alkyle. De plus, Olivier et al. ont montré qu'il était possible de transformer sélectivement l'éthylène en butène-1 avec du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  supporté sur silice en présence de phosphine.<sup>[8]</sup> Dans ce cas, un mécanisme métallacyclique a été proposé par les auteurs. Cependant, dans ces études, les complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  n'ont pas été isolés, il est difficile de leur attribuer avec certitude l'activité en oligomérisation. Très récemment, Brückner et al. ont suggéré que l'activité de ces systèmes serait en fait due à des  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en équilibre avec les espèces de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ .<sup>[9]</sup> Des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  ont tout de même pu être isolés et ont montré de l'activité en oligomérisation de l'éthylène. C'est notamment le cas de Bogdanovic et al. qui ont isolé le complexe  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$  qui s'est montré actif en présence d'un acide de Lewis comme  $\text{AlCl}_3$ .<sup>[10]</sup>

Saraev et al. ont étudié par spectroscopie RPE l'activation des complexes  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  et  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  par l'oxydant  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ . Ils ont montré qu'en présence de  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  le complexe  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$  était oxydé en un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique:  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3][\text{BF}_4]$ . Ce dernier s'est montré actif en oligomérisation de l'éthylène<sup>[11]</sup> et pour la polymérisation du styrène.<sup>[11,12]</sup> De plus, ils ont montré qu'en présence de  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ , le complexe  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  était également oxydé en  $[\text{Ni}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$  et qu'en ajoutant une phosphine tertiaire sur ce complexe, il était actif en oligomérisation de l'éthylène.<sup>[13]</sup> Des butènes sont formés majoritairement mais de nombreux autres produits oléfiniques sont obtenus. De plus, la sélectivité en butène-1 est faible. Le mécanisme proposé par les auteurs est un mécanisme métallacyclique faisant intervenir le

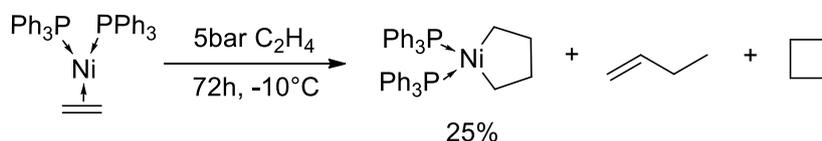
couple  $\text{Ni}^{\text{I+}}/\text{Ni}^{\text{III+}}$ . Notons tout de même que la caractérisation de ces complexes repose uniquement sur la spectroscopie RPE, on ne peut donc pas attribuer avec certitude l'origine des produits d'oligomérisation à un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ . Dans une étude contradictoire, Schmidt et al. ont récemment mis en avant la possible présence d'acide de Bronsted dans le système  $\text{Ni}^0$  activé par  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  qui entrainerait la formation d'espèces  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$  classiquement actives en oligomérisation de l'éthylène.<sup>[14]</sup> Une étude complémentaire sur des complexes de nickel stabilisés par des ligands variés a permis de confirmer le fait que l'activité catalytique est due à des espèces  $\text{Ni}^{\text{II}}\text{-H}$  et non à des espèces de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques suivant un mécanisme métallacyclique.<sup>[15]</sup>

Etant donné que nous souhaitons évaluer la capacité du Ni à fonctionner suivant un mécanisme de type métallacyclique, la partie suivante concerne les études qui ont été réalisées sur le sujet jusqu'ici.

## II. Mécanisme métallacyclique au nickel

### 1. Réactivité vis-à-vis de l'éthylène

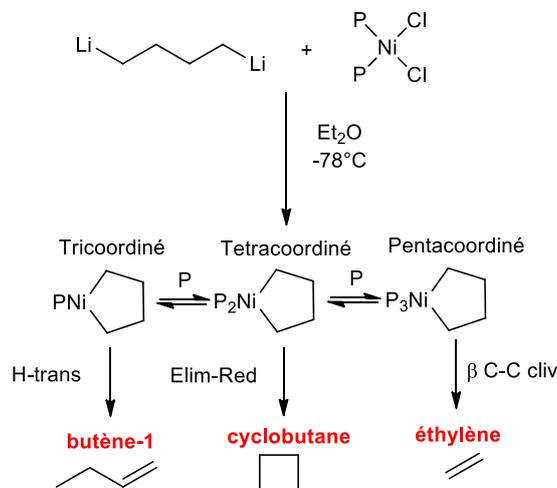
Grubbs et al. sont les seuls à avoir décrit le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène pour former le nickellacycle à 5 chaînons. A partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , ils ont réussi à isoler le nickellacycle avec un rendement de 25% sans préciser la méthode avec laquelle il a été isolé et caractérisé. De plus, ils ont observé la formation de butène-1 et de cyclobutane par GC (Schéma 2).<sup>[16]</sup>



**Schéma 2** Formation d'un nickellacycle par couplage oxydant de deux molécules d'éthylène

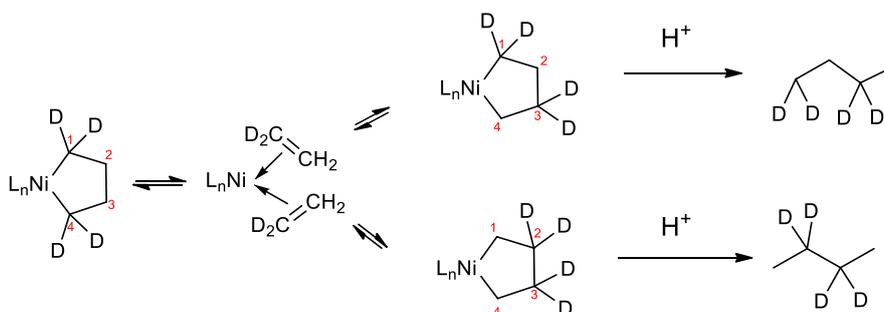
Cependant, leurs études<sup>[17][18]</sup> portent principalement sur la dégradation du nickellacycle synthétisé par addition de dilithiobutane à partir des complexes  $[\text{NiL}_2\text{Cl}_2]$  à  $-78^\circ\text{C}$ . Les complexes sont notamment caractérisés par RMN  $^{31}\text{P}$  entre  $-90^\circ\text{C}$  et  $-10^\circ\text{C}$  et les déplacements chimiques observés sont entre  $-20$  et  $-50$  ppm. La dégradation thermique de ces complexes a été étudiée et trois produits de dégradation ont été observés, du cyclobutane par élimination réductrice, de l'éthylène par rupture de la liaison  $\beta$  C-C et du butène-1 par H-transfert (Figure 5). Plusieurs phosphines ont été étudiées. Avec une diphosphine, le complexe stable en solution est tétracoordiné et le produit de dégradation majoritaire (en augmentant la température de  $-20$  à  $9^\circ\text{C}$ ) est du cyclobutane. D'autre part, avec une monophosphine comme la tricyclohexylphosphine, le complexe le plus stable en solution est tricoordiné et son produit de dégradation majoritaire, décrit même comme exclusif, est le butène-1. A partir du complexe tricoordiné en solution, la dégradation des espèces a été étudiée en ajoutant plusieurs équivalents de phosphine dans le milieu. Ainsi, en ajoutant un équivalent ils ont pu confirmer que la dégradation de l'espèce tétracoordiné produit du cyclobutane. En ajoutant deux

équivalents de phosphine, l'espèce pentacoordinée est majoritaire en solution et le produit de dégradation observé est de l'éthylène (Figure 5).



**Figure 5** Equilibre entre les métallacyclopentanes et leurs produits de dégradation

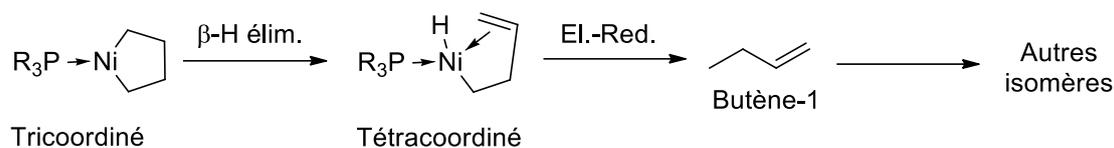
Le fait que de l'éthylène soit produit à partir du métallacyclopentane pentacoordiné est très intéressant puisque cela signifierait que la réaction inverse (couplage oxydant) est faisable. Pour montrer cela, une autre étude a été réalisée par Grubbs et al. dans laquelle ils utilisent du dilithiobutane deutéré en positions 1 et 4.<sup>[19]</sup> Le fait d'observer après hydrolyse du butane marqué en position 2 ; 3 et 1 ; 3 ne peut s'expliquer que par le passage par une espèce bis-éthylène qui s'est ensuite recyclisée (Figure 6). Cela signifie donc qu'il y a un équilibre entre les espèces métallacycliques et bis-éthylène et donc cela montre que la réaction de couplage oxydant a effectivement lieu.



**Figure 6** Equilibre entre les formes métallacycliques et bis-éthylène

De plus, Grubbs et al. ont montré qu'en plaçant le nickellacycle  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_3(\text{CH}_2)_4]$  sous 5 bar d'éthylène, des produits de dimérisation (cyclobutane + butènes) sont formés avec des turnover number (TON) allant de 9 à 60 en fonction du solvant utilisé et de la température.<sup>[16]</sup> Notons tout de même que la nature des butènes formés n'est pas précisée, on peut penser que des réactions secondaires d'isomérisation ont lieu. L'espèce qui est responsable de ces réactions secondaires pourrait être un complexe nickel hydruure qui peut provenir d'une étape de  $\beta$ -H élimination sur le complexe métallacyclique. En effet, il est suggéré que dans le cas du

complexe tricoordiné, la  $\beta$ -H élimination est favorisée puisqu'elle permet d'augmenter le nombre de coordination du complexe sous-coordiné (Schéma 3).<sup>[18]</sup>

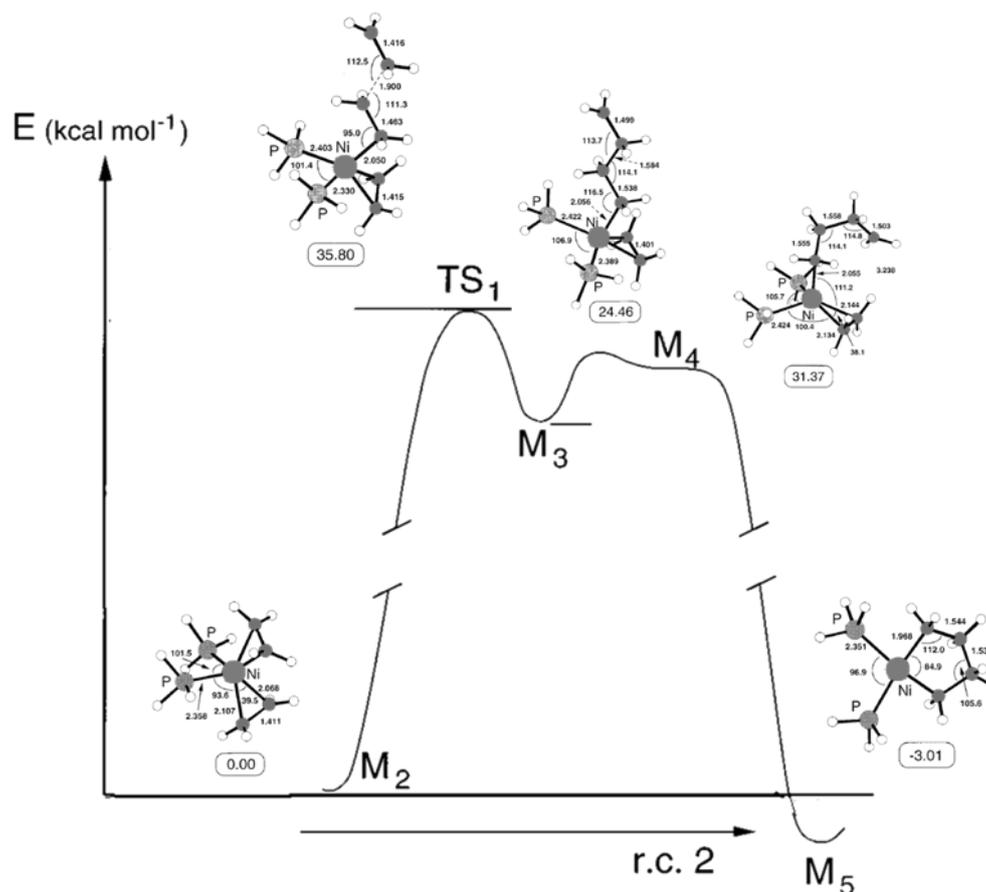


**Schéma 3** Formation de l'espèce Ni-H à partir du nickellacycle

Une étude théorique basée sur une méthode de calcul d'orbitales moléculaires semi empirique réalisée par McKinney et al. en 1981 permet de rationaliser en partie ces résultats expérimentaux.<sup>[20]</sup> En effet, ils ont confirmé que la décomposition du métallacycle de géométrie plane bisphosphine produisait majoritairement du cyclobutane. Ils ont également montré que la décomposition de ce complexe de géométrie plane en éthylène était impossible, mais qu'en géométrie tétraédrique elle était possible. De plus, Grubbs et al. ont montré expérimentalement que le métallacycle trisphosphine se décomposait en éthylène. L'étude théorique montre, quant à elle, que ce complexe se transforme dans un premier temps en complexe bisphosphine tétraédrique avant de se décomposer en éthylène. Ainsi, les résultats théoriques et expérimentaux sont en accord. Le mécanisme de décomposition du métallacycle monophosphine tricoordiné en butène-1 n'a, quant à lui, pas été étudié.

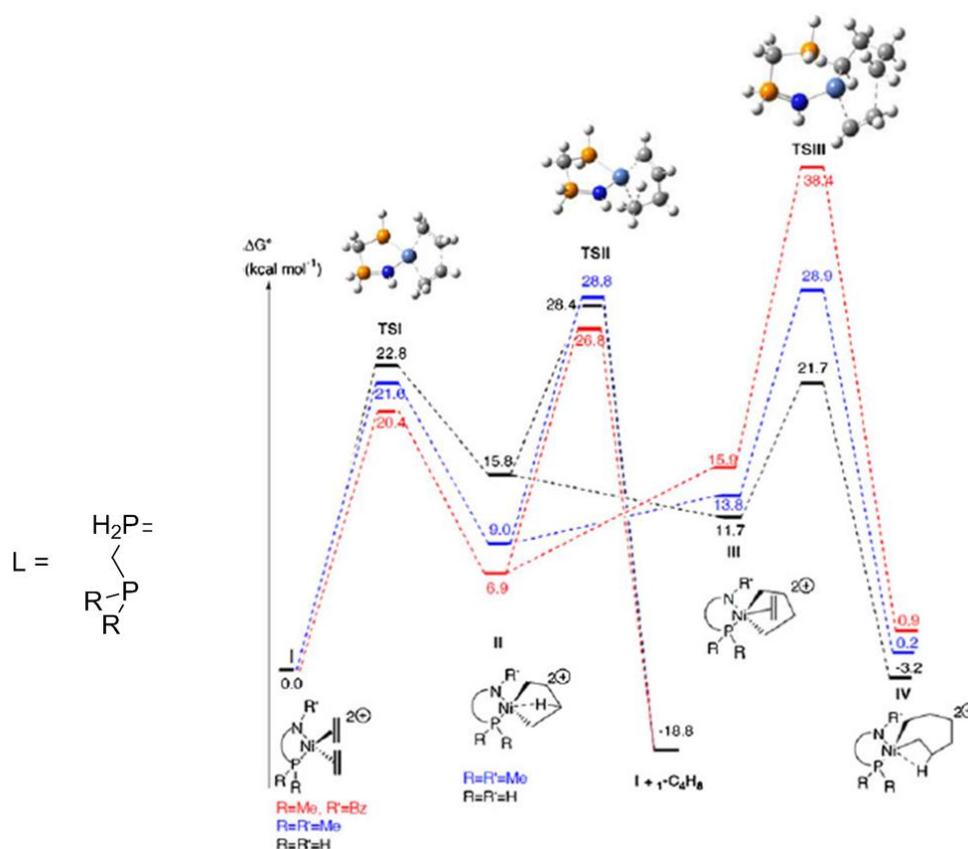
D'après les calculs de McKinney et al., seuls les complexes pentacoordinés et tétracoordinés tétraédriques peuvent se décomposer en éthylène et cette réaction semble théoriquement impossible pour le complexe tricoordiné. Cela questionne la faisabilité de la réaction inverse, *i.e.* cyclisation par couplage oxydant. Ce résultat reste cependant à nuancer puisque la phosphine considérée dans cette étude théorique est PH<sub>3</sub>. De plus, dans cette étude le nickellacycle considéré est trigonal. Or il semblerait que la structure réelle du nickellacycle tricoordiné soit plutôt entre trigonale et en T.

Une autre étude théorique par une approche DFT utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZ sur un système tétracoordiné similaire [Ni(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] a été menée par F. Bernardi et al.<sup>[21]</sup> Ils ont étudié la formation du nickellacyclopentane à partir de ce système par un mécanisme radicalaire. La première étape du chemin réactionnel suggéré (Figure 7) consiste en l'approche d'une troisième molécule d'éthylène sur le complexe M2 bis-éthylène pour former la nouvelle liaison C-C de l'espèce biradicalaire M3. Cette étape est l'étape limitante de ce mécanisme puisque l'approche de la troisième molécule d'éthylène demande beaucoup d'énergie (35,8 kcal/mol). L'énergie du système est ensuite abaissée par rotation autour de la liaison C-C formée pour rapprocher les deux radicaux et créer la liaison Ni-C du nickellacyclopentane.



**Figure 7** Chemin réactionnel radicalaire proposé avec approche d'une molécule d'éthylène sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ( $\text{M}_2$ )<sup>[18]</sup>

Une autre étude théorique plus récente s'est penchée sur des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec un ligand bidenté phosphine-iminophosphorane (PN) activé en présence de MAO.<sup>[22]</sup> Le mécanisme de la réaction avec ce système semble être de type polymérisation dégénérée mais l'éventualité d'un mécanisme métallacyclique a tout de même été envisagée pour expliquer la production sélective de butène-1 (90%). Comme mentionné précédemment dans le mécanisme métallacyclique, le degré d'oxydation du métal passe de  $n$  à  $n+2$ . Dans cette étude, la barrière énergétique à franchir a été calculée pour différents couples d'états d'oxydation du nickel. La barrière est très élevée pour les couples  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$  (50,4 kcal/mol) et  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  (38,7 kcal/mol). Elle est plus faible pour le couple  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{IV}}$  (20,0 kcal/mol) (Figure 8). Le niveau d'énergie de l'état de transition dans ce cas semble donc atteignable mais il n'existe que très peu d'exemples de complexes de  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  décrits dans la littérature.<sup>[23]</sup>



**Figure 8** Chemin réactionnel métallacyclique proposé pour le couple Ni<sup>II</sup>/Ni<sup>IV</sup> avec un ligand de type phosphine, iminophosphorane (P,N) [19]

Pour conclure cette première partie, une manière de pouvoir oligomériser sélectivement l'éthylène en  $\alpha$ -oléfines courtes telles que le butène-1 avec des complexes de nickel, est de trouver un système au nickel capable de rentrer dans un cycle catalytique de type métallacyclique. La formation d'espèces nickellacycliques par couplage oxydant de deux molécules d'éthylène a été étudiée notamment par Grubbs et al. et les résultats obtenus montrent que le nickellacyclopentane coordonné par une monophosphine peut générer du butène-1. De plus, Grubbs et al. ont montré que le nickellacyclopentane pouvait se dégrader en formant de l'éthylène, preuve que la réaction inverse (couplage oxydant) est possible. Même si Grubbs et al. ont montré qu'il était possible de produire des butènes, la réaction de couplage oxydant de deux molécules d'éthylène reste très difficile. Plusieurs études théoriques ont été réalisées et la conclusion de McKinney et al. est que le couplage oxydant est possible sur des complexes de nickel tétraédriques complexés par deux phosphines. Tognetti et al. suggèrent que la sélectivité observée de la réaction d'oligomérisation avec des complexes de nickel coordonnés par des ligands mixtes phosphine-iminophosphorane (P,N) pourrait s'expliquer par un mécanisme métallacyclique mettant en jeu des complexes de Ni (II et IV) dicationiques.

## 2. Métallacycles obtenus à partir d'autres dérivés insaturés

### a. Tétrafluoroéthylène

A la vue de la faible réactivité de l'éthylène suivant l'approche métallacyclique, d'autres oléfines ont été considérées. Ainsi, Ogoshi et al. se sont intéressés à la co-trimérisation de l'éthylène avec le tétrafluoroéthylène (TFE) en 5,5,6,6-tétrafluoro-1-hexène.<sup>[24]</sup> Cette réaction a été réalisée avec un système Ni<sup>0</sup> phosphine avec une sélectivité de 100% et un TON = 13 (Figure 9).

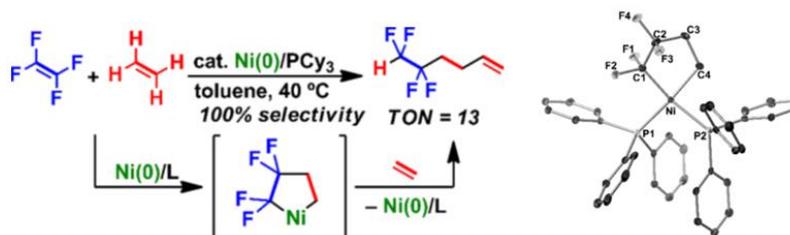


Figure 9 Co-trimérisation catalytique de l'éthylène avec le TFE par mécanisme métallacyclique

L'intermédiaire métallacyclique a pu être isolé et caractérisé par DRX avec la triphénylphosphine par couplage oxydant d'une molécule d'éthylène et une molécule de tétrafluoroéthylène. Dans la structure obtenue, le nickel est tétracoordiné (deux phosphines coordonnées). Or, Grubbs et al. ont montré que la réaction de H-transfert pour former une  $\alpha$ -oléfine se faisait uniquement sur un nickel tricoordiné (une seule phosphine coordonnée). Cela pourrait donc nous laisser penser qu'à partir du métallacycle à 5 chaînons une molécule d'éthylène déplace une phosphine avant de s'insérer dans la liaison Ni-C pour former le nickellacycle tricoordiné à 7 chaînons qui se décomposera ensuite en 5,5,6,6-tétrafluoro-1-hexène par H-transfert. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'en utilisant une diphosphine chélatante comme la dppp (1,3-bis(diphénylphosphino)propane) ou la dpmp (1,1 bis(diphénylphosphino)méthane) la réaction n'a pas lieu. Dans un autre article publié par les mêmes auteurs sur la co-trimérisation entre de l'éthylène, du perfluoroéthylène et un aldéhyde,<sup>[25]</sup> un intermédiaire métallacyclique à 7 chaînons formé par couplage oxydant de deux molécules de tétrafluoroéthylène et une molécule d'éthylène a pu être isolé et caractérisé par DRX. Dans ce cas, avec un atome de nickel tricoordiné de géométrie entre T et trigonale a pu être isolé et caractérisé par DRX avec un ligand L de type carbène N-hétérocyclique (NHC) (Figure 10). Ainsi, le mécanisme proposé est basé sur des complexes de nickel tricoordiné.

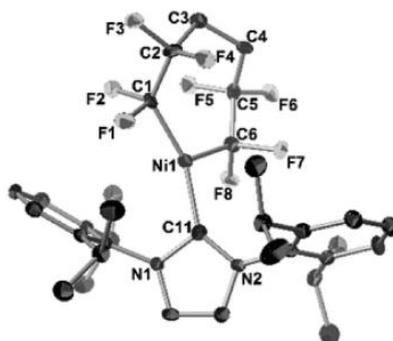


Figure 10 Mécanisme proposé avec des espèces de nickel tricoordinés

Même si le métallacycle proposé dans cette étude possède des propriétés différentes (hétéroatomes) aux métallacycles synthétisés par Grubbs et al., les résultats sont en accord avec ce dernier puisque la décomposition du métallacycle se ferait par H-transfert pour un nickel tricoordiné. De plus, cela montre que la réaction de couplage oxydant entre deux oléfines différentes est possible avec un complexe tricoordiné.

### b. Oléfines en cycle tendu

Il existe également des exemples de formation de nickellacycles à partir d'oléfines à cycles tendus. En effet, les contraintes imposées par les cycles tendus modifient la réactivité de ces oléfines. Ainsi, Binger et al. ont étudié des systèmes de type  $[\text{Ni}(\text{cod})(\text{bipyridine})]$  pour la cyclodimérisation de ces oléfines.<sup>[26]</sup> Ils ont réussi à isoler les nickellacycles à 5 chaînons formés à partir de diméthylcyclopropène et de norbornadiène. Ces composés sont stables à température ambiante et leur structure a pu être résolue par DRX (non publiées). En chauffant à  $90^\circ\text{C}$  les nickellacycles en présence de l'oléfine correspondante, ils ont réussi la cyclodimérisation catalytique avec un turnover de 90 pour le nickellacycle de norbornadiène (Figure 11). Ce résultat est très intéressant puisqu'il s'agit d'une dimérisation d'oléfines à partir de complexes de  $\text{Ni}^0$ . De plus, ils sont en accord avec les résultats de Grubbs car c'est un complexe de nickel tétracoordiné qui réalise une cyclodimérisation par élimination réductrice.

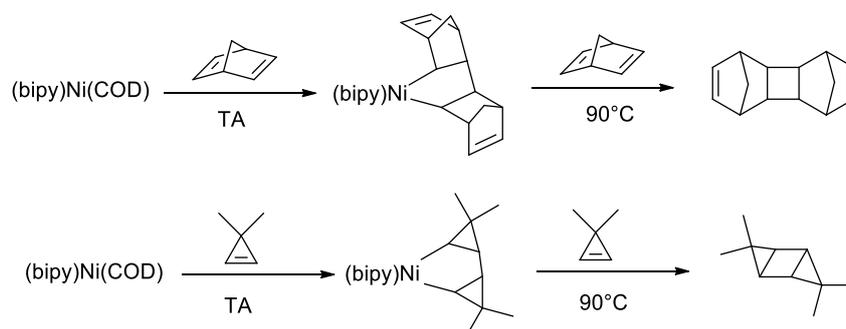


Figure 11 Cyclodimérisation d'oléfines en cycles tendus

Dans une autre étude, Waegell et al. se sont intéressés à la dimérisation du norbornène et ont étudié des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  phosphine réduits in situ en  $\text{Ni}^0$  par  $\text{NaBH}_4$  en présence de méthanol.<sup>[27]</sup> Deux produits de dimérisation sont obtenus (**4** et **5**) (Figure 12). Le mécanisme de formation supposé de ces deux produits est basé sur un complexe de  $\text{Ni}^0$  oxydé par le couplage

de deux molécules de norbornène pour former un nickellacyclopentane. Basé sur les travaux de Grubbs, la formation du dimère **5** s'expliquerait par une étape de H-transfert à partir du nickellacycle tricoordiné. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'en présence d'une diposphine de type dppe (1,2 bis(diphénylphosphino)ethane), seul **4** est formé, qui est supposé formé avec l'intervention du méthanol. Selon les mécanismes suggérés, l'absence de méthanol devrait conduire à la formation exclusive du dimère **5**. Les auteurs notent toutefois que dans ces conditions, aucun produit n'est formé.

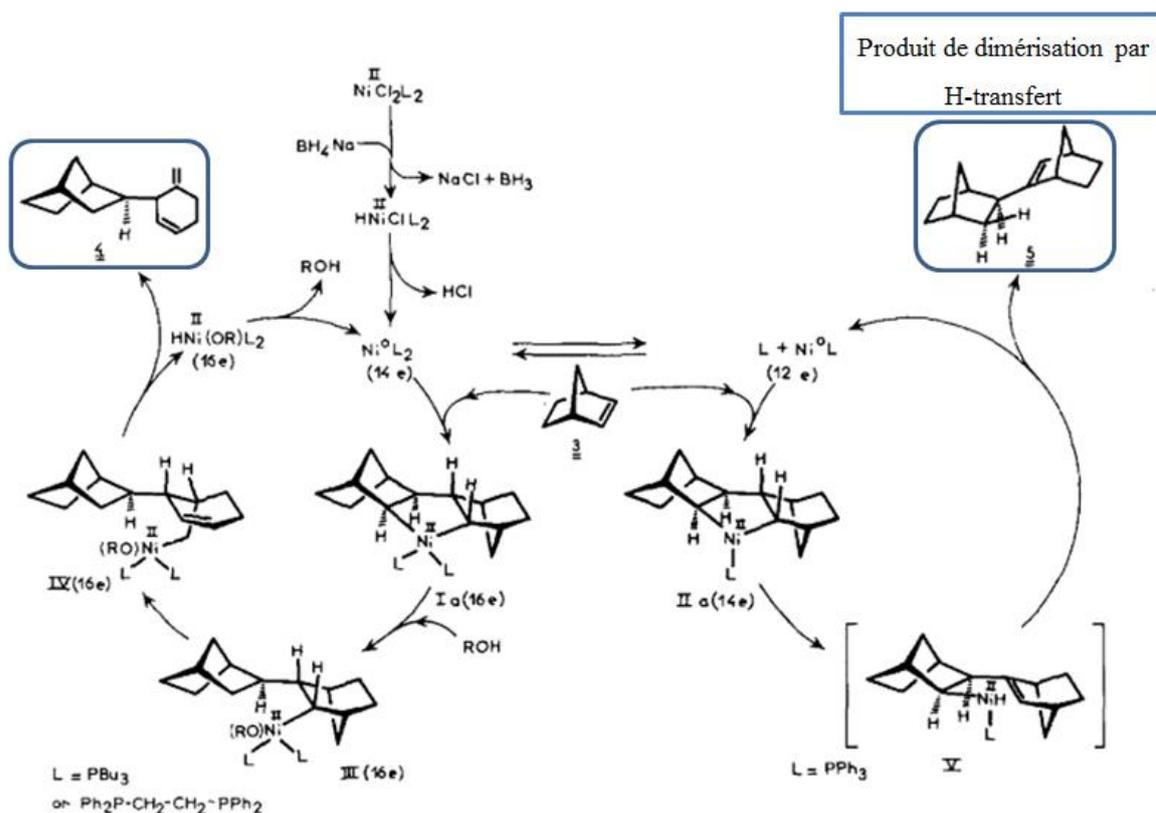


Figure 12 Mécanisme supposé de dimérisation du norbornène

### c. Couplage oxydant C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> au nickel

Depuis de nombreuses années, plusieurs équipes se sont intéressées au couplage entre le dioxyde de carbone et l'éthylène avec des complexes de Ni<sup>0</sup> pour former des acrylates/acides acryliques.<sup>[28]</sup> Le mécanisme suggéré jusqu'ici se fait en 3 étapes et est semblable au mécanisme métallacyclique décrit pour l'éthylène seul: (i) *le couplage oxydant* entre une molécule d'éthylène et une de dioxyde de carbone pour former un nickellacycle (dans ce cas une  $\gamma$ -nickellalactone), (ii) *une étape de  $\beta$ -H élimination* et finalement (iii) *une élimination réductrice* pour former l'acrylate/acide acrylique et régénérer l'espèce active de Ni<sup>0</sup>. Le cycle catalytique présenté en Figure 13 est hypothétique car aujourd'hui aucun système ne permet de réaliser la réaction de cette manière.

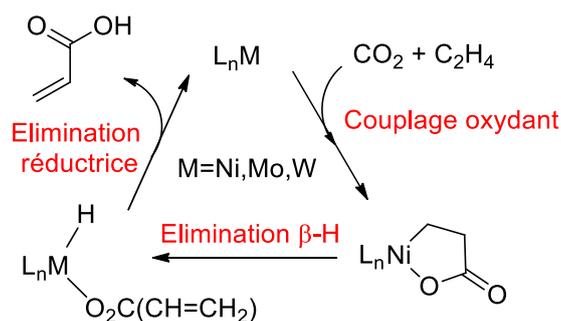


Figure 13 Cycle catalytique hypothétique

La première étude du couplage oxydant entre l'éthylène et le  $\text{CO}_2$  a été réalisée par Hoberg et al. dans les années 80. Il a été le premier à synthétiser la  $\gamma$ -nickelalactone à partir de  $\text{Ni}^0$  en présence d'un ligand bidenté type 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU), 1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane (dcpe) ou bipyridine (bipy) sous pression d'éthylène et de  $\text{CO}_2$ . Il a montré que la nickelalactone est souvent stable (la stabilité dépend du ligand) et que par hydrolyse acide de cette dernière, différents acides carboxyliques pouvaient être obtenus.<sup>[29]</sup> Ces systèmes n'ont cependant pas permis de catalyser la formation d'acide acrylique à partir d'éthylène et de  $\text{CO}_2$ . L'étape d'élimination  $\beta$ -H semble être le point bloquant du cycle catalytique. Elle a pu être surmontée pour la première fois par Walther et al. sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppm})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O})]$ .<sup>[30]</sup> Différents ligands ont été testés et le seul qui a permis de réaliser la  $\beta$ -H élimination est le ligand 1,1-bis(diphénylphosphino)méthane (dppm). Il a été montré qu'il est possible de réaliser l'étape de  $\beta$ -H élimination mais aucune trace d'acide acrylique n'a été détectée. En effet, l'espèce hydrure intermédiaire a immédiatement réagi avec l'excès de ligand dppm libre pour former un complexe de nickel dinucléaire inactif.

Dans le but de passer l'étape de  $\beta$ -H élimination et former des acrylates/acides acryliques, d'autres stratégies ont été développées telles que l'ajout de réactifs comme des agents méthylants ou des acides de Lewis. En effet, le premier exemple de la formation d'acrylate à partir de  $\gamma$ -nickelalactone a été publié par Rieger et al. en 2010.<sup>[31]</sup> Dans cette étude, ils ont obtenu des rendements loin d'être quantitatifs (33% par rapport à la  $\gamma$ -nickelalactone avec 100 eq de MeI) et donc encore plus loin d'être catalytiques, mais c'est tout de même le premier exemple de passage de la  $\beta$ -H élimination et de formation d'acrylate (Figure 14).

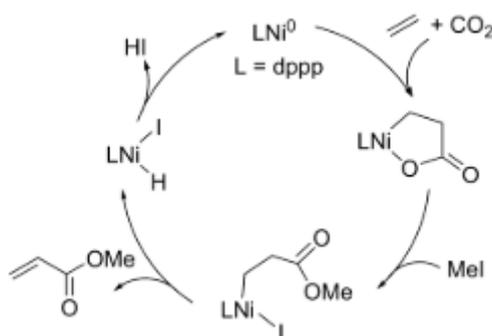


Figure 14 Mécanisme de méthylation proposé par Rieger et al.

A partir de cette étude, Kühn et al. ont évalué l'influence du ligand<sup>[32]</sup> sur le rendement de la réaction de méthylation avec MeI sachant que Rieger et al. avaient obtenu au maximum 33%. Les ligands favorisant la  $\beta$ -H élimination et la formation d'acrylate en présence de MeI sont les ligands chélatants PP ou NN. De plus, la force de liaison L-Ni semble avoir une influence et des ligands faiblement coordinants permettent d'obtenir des meilleurs rendements. Kühn et al. ont également évalué l'efficacité d'autres agents méthylants en alternative à MeI.<sup>[33]</sup> L'objectif étant de pouvoir trouver un agent méthylant qui permette de compléter le cycle catalytique. MeOTf est le réactif le plus efficace, en effet des rendements semblables à ceux observés avec MeI en utilisant uniquement 0,5-2 équivalents en 15 minutes (avec MeI 100 eq sont utilisés pendant 24h) ont été obtenus. Cependant, en augmentant le nombre d'équivalents de MeOTf, le rendement n'est pas amélioré et le complexe de départ, la nickellactone, est dégradée. Pour conclure sur ces études, en utilisant des agents méthylants, l'étape de  $\beta$ -H élimination a pu être passée et de l'acrylate de méthyle a pu être produit à partir de la nickellactone. Cependant, les rendements sont très faibles avec au mieux 33% par rapport à la nickellactone en utilisant l'iodure de méthyle.

Comme énoncé précédemment, l'ajout d'un acide de Lewis a également permis le passage de la  $\beta$ -H élimination et la formation d'acrylate. En effet, Bernskoetter et al. ont utilisé l'acide de Lewis neutre  $B(C_6F_5)_3$  afin d'activer la nickellactone.<sup>[34]</sup> La nickellactone activée identifiée se transforme très rapidement en une nouvelle nickellactone à 4 chaînons. Les auteurs ont émis l'hypothèse que cette dernière se formait à partir de l'espèce  $[Ni(PP)(acrylate)(H)]$  qui est le produit de  $\beta$ -H élimination à partir de la  $\gamma$ -nickellactone. L'ajout d'une base de type tertbutyliminotri(pyrrolidino)phosphorane (BTPP) sur la nickellactone à 4 chaînons ( $\beta$ -lactone) la déprotonne et permet de former le complexe  $\eta^2$ -acrylate. Malheureusement, le cycle catalytique n'a pas pu être complété car le traitement du complexe  $\eta^2$ -acrylate avec 2 atm de  $C_2H_4$  et  $CO_2$  n'a pas permis de reformer la nickellactone de départ (Figure 15).

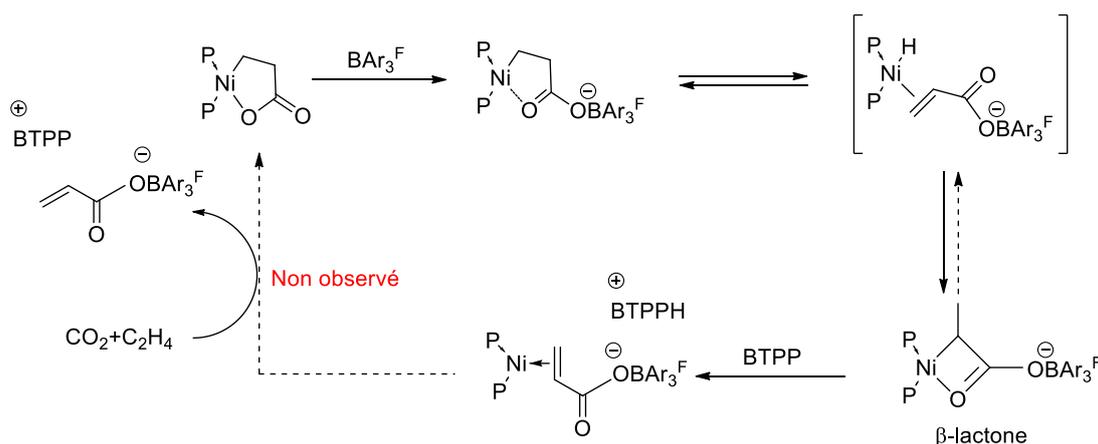
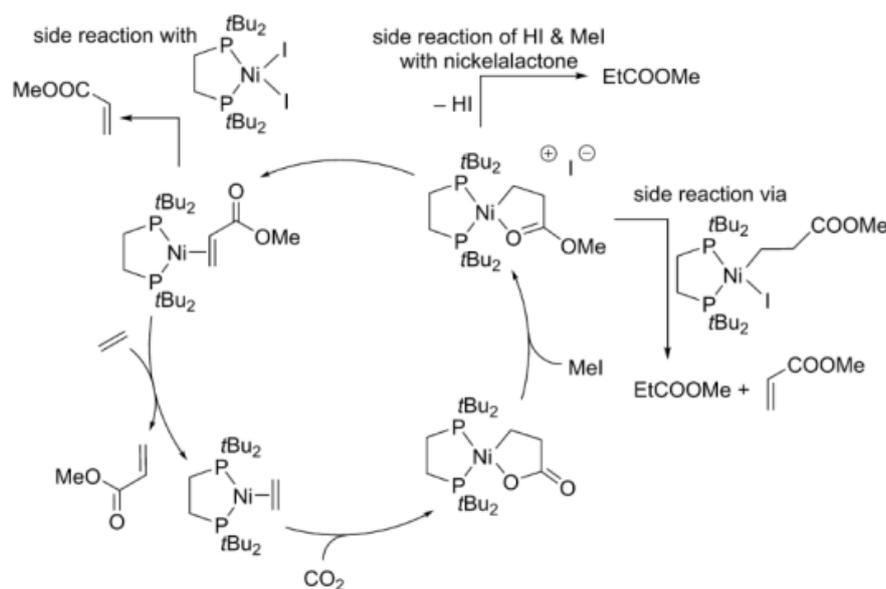


Figure 15 Activation de la nickellactone par  $BAr_3^F$

Limbach, Hoffmann et al. ont réalisé une étude mécanistique poussée sur la méthylation des nickellactone avec MeI.<sup>[35]</sup> Ils ont montré que le mécanisme de méthylation (Figure 16) serait plutôt une  $S_N2$  que le mécanisme en une étape proposé par Rieger et al. (Figure 14).<sup>[31][32]</sup> De manière similaire à ce qu'avait montré Bernskoetter et al. (Figure 15) avec les acides de Lewis,

il semblerait qu'avec MeI, la nickelalactone méthylée cationique à 5 chaînons soit également en équilibre avec la nickelalactone à 4 chaînons.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 16, ils ont également montré que des réactions secondaires menant à des espèces de nickel inactives peuvent avoir lieu. L'utilisation d'une base comme la triméthylamine ( $\text{NMe}_3$ ) peut empêcher la formation de ces espèces inactives. Le choix de la base est très important puisque le  $\text{CO}_2$  en milieu basique est en équilibre avec ses formes carbonates et bicarbonates. En fonction de la base utilisée, l'équilibre sera plus ou moins déplacé vers le  $\text{CO}_2$  ou vers ses formes basiques.



**Figure 16** Mécanisme de méthylation proposé par Limbach, Hofmann et al.

Dans cette étude très complète, ils ont également expliqué pourquoi le cycle catalytique ne pouvait pas être totalement complété avec ce type de système. En effet, grâce à des calculs DFT (BP86/DEF2-SV(P)) ils ont montré que le déplacement de l'acrylate de méthyl par de l'éthylène à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{PP})(\eta^2\text{-acrylate de methyl})]$  était un processus endergonique ( $\Delta G = 5$  kcal/mol). Ainsi, pour pouvoir reformer la nickelalactone, l'énergie nécessaire à l'échange de ligand va devoir être abaissée.

En 2012, Hofmann, Limbach et al. sont les premiers à avoir réussi à réaliser le cycle catalytique complet en étudiant chaque étape élémentaire séparément : (A) formation de la nickelalactone (B) décomposition nickelalactone en présence d'une base et (C) échange acrylate éthylène (Figure 17).<sup>[36]</sup>

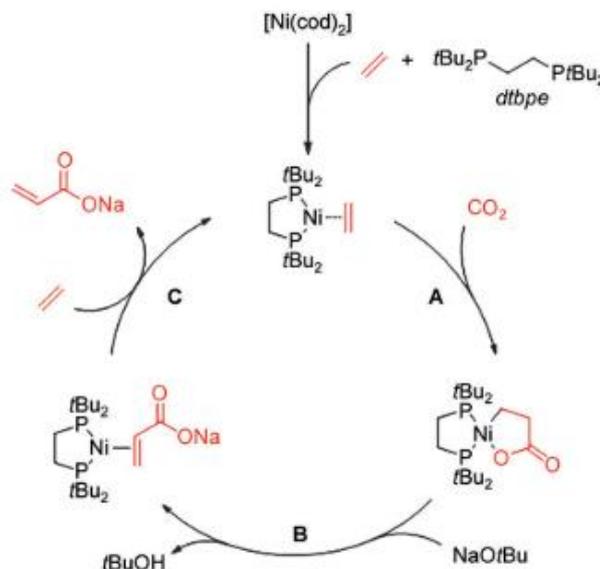


Figure 17 Premier cycle catalytique complet réalisé par Limbach, Hofmann et al.

Différents ligands ont été testés et c'est le ligand 1,2-bis(di-tert-butylphosphino)éthane (dtbpe) qui favorise le plus l'étape A. Ensuite différentes bases ont été testées pour réaliser l'étape B sur la nickelalactone isolée et des bases de type NaOH, NaOMe ou NaOtBu ont été étudiées. Elles ont toutes permis la formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{PP})(\eta^2\text{-acrylate})]$  mais les bases NaOH et NaOMe réagissent avec  $\text{CO}_2$  pour former des carbonates stables. Ces bases ne peuvent donc pas être utilisées. L'équilibre entre  $\text{CO}_2$  et ses formes carbonates est déplacé du côté du  $\text{CO}_2$  avec NaOtBu. Il a également été montré que le cation  $\text{Na}^+$  joue le rôle d'acide de Lewis et facilite la  $\beta\text{-H}$  élimination, ainsi la base de choix pour convertir la nickelalactone en complexe  $[\text{Ni}(\text{PP})(\eta^2\text{-acrylate de sodium})]$  est NaOtBu. Pour finir, l'échange de l'acrylate avec l'éthylène sur ce complexe est exergonique suivant les calculs et expérimentalement il se fait à seulement 8 bar. Cependant cet échange ne peut se faire en présence de  $\text{CO}_2$ , il est donc nécessaire de faire des étapes de pressurisation/dépressurisation pour réaliser le cycle complet. Ainsi de cette manière il a été possible de réaliser la réaction de catalyse en enchainant plusieurs cycles de pressurisation/dépressurisation pour arriver au final à un TON de 10.

Plus récemment, des exemples de catalyse en une seule étape ont été publiés. Basé sur les différentes études précédentes, Vogt et al. ont réussi en 2014 la synthèse d'acrylates à partir de  $\text{CO}_2$  et d'éthylène de manière catalytique.<sup>[37]</sup> En effet, à partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  en présence de phosphine bidente, de LiI, de  $\text{NEt}_3$  et de poudre de Zn, ils ont pu obtenir un TON de 21 en 72h à  $50^\circ\text{C}$ . Le lithium étant un acide de Lewis « dur », la combinaison de la base  $\text{NEt}_3$  avec LiI permet de réaliser l'étape de  $\beta\text{-H}$  élimination plus facilement qu'avec  $\text{Na}^+$ . La poudre de Zn quant à elle sert à réduire des espèces de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  oxydées dans des réactions secondaires et non réactives (Schéma 4).

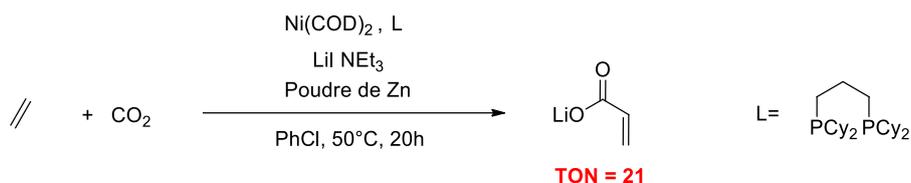


Schéma 4 Système catalytique de Vogt et al.

Hofmann, Limbach et al. ont également réussi en 2014 la réaction catalytique de couplage de l'éthylène avec du CO<sub>2</sub>.<sup>[38]</sup> A partir de [Ni(cod)<sub>2</sub>], en présence d'un ligand bisphosphine et d'une base de type phénolate de sodium. Une large librairie de ligands a été testée et les meilleurs résultats ont été obtenus avec la diphosphine BenzP\*. Différents phénolates de sodium ont également été testés et celui qui permet d'obtenir les meilleurs résultats est le 2-fluorophénolate (Schéma 5).

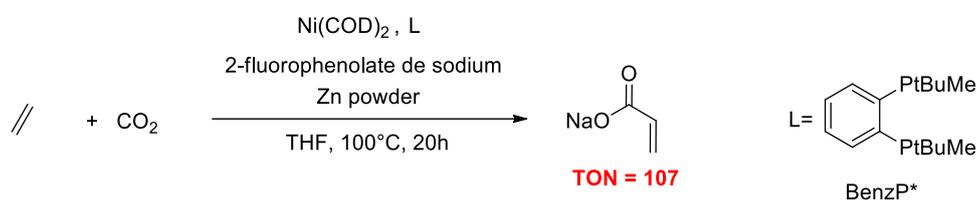


Schéma 5 Système catalytique de Hoffmann, Limbach et al.

A partir du système développé par Hoffman, Schaub et al. ont pu réaliser cette réaction avec différentes oléfines (propylène, styrène, butadiène ...) de la même manière pour former des sels d'acides carboxyliques  $\alpha,\beta$  insaturés.<sup>[39]</sup> Dans un autre article, ils ont également développé une méthode permettant d'extraire le sel d'acrylate de sodium formé et de régénérer le catalyseur afin d'obtenir des meilleures productivités que celles qui ont pu être obtenues jusqu'ici.<sup>[40][41]</sup>

Pour conclure, la synthèse d'acide acrylique/acrylates se fait pour le moment industriellement par oxydation du propylène. Si un procédé à partir d'éthylène et de CO<sub>2</sub> en catalyse homogène pouvait être développé, il serait économique et durable puisque le CO<sub>2</sub> est une source abondante et peu onéreuse de C<sub>1</sub>. Deux systèmes catalytiques au nickel ont permis de réaliser cette réaction mais leurs activités sont pour l'instant trop faibles pour être industrialisés.

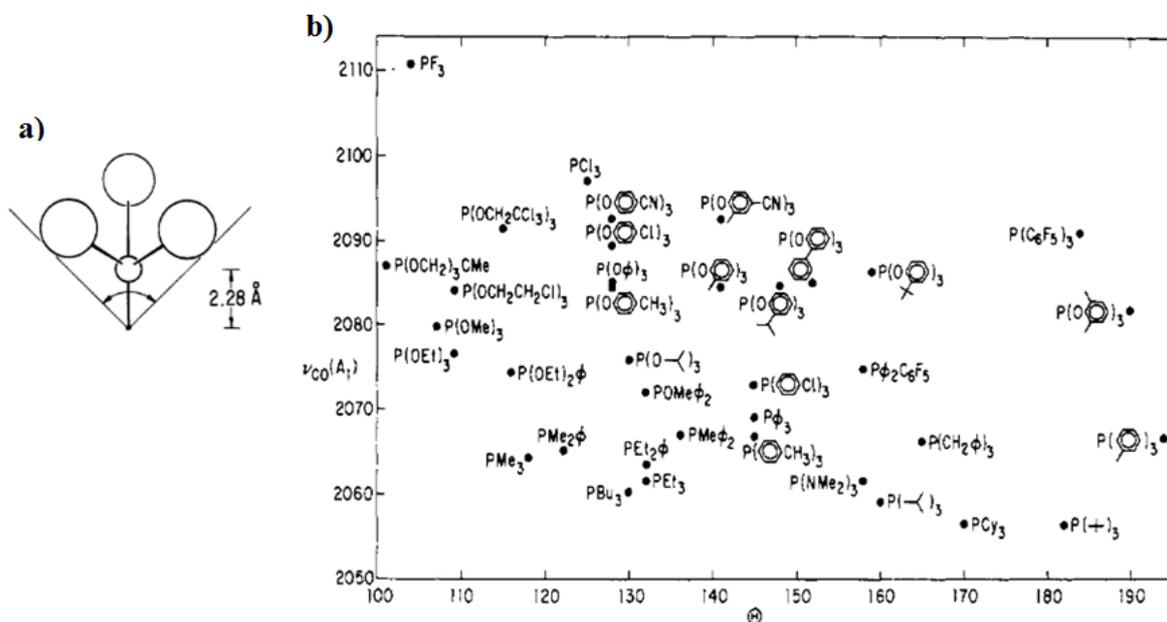
### III. Accès aux intermédiaires du mécanisme métallacyclique

Les éléments décrits ci-dessus nous montrent que les complexes de type  $[\text{Ni}^n(\text{L})(\text{oléfine})_2]^{n+}$  avec  $n = 0, 1$  ou  $2$  sont des intermédiaires-clés dans le mécanisme métallacyclique. De fait, nous avons identifié et décrit ci-dessous les complexes de nickel répondant à ce portrait-robot. Différents exemples de complexes de nickel de ce type ont été décrits dans la littérature. Parmi les ligands de type L (ligands à 2 électrons) donneurs, deux familles principales émergent : les phosphines tertiaires (PR<sub>3</sub>) et les carbènes N-hétérocycliques (NHC).

## 1. Complexes $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_2]$

### a. Complexes $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{oléfine})_2]$

Les phosphines sont des ligands utilisés depuis de nombreuses années en chimie organométallique. Les phosphines tertiaires ont un fort pouvoir  $\sigma$ -donneur grâce au doublet non liant localisé sur le phosphore. Leurs propriétés stériques et électroniques varient en fonction des substituants R liés au phosphore mais sont désormais bien connues grâce notamment aux travaux de Tolman.<sup>[42]</sup> En effet, ce dernier a quantifié l'effet  $\sigma$ -donneur de chaque phosphine par spectroscopie infrarouge de complexes  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$  ainsi que l'effet stérique par mesure de l'angle apex d'un cône cylindrique centré à 2,28 Å de l'atome de phosphore par modélisation CPK (Corey, Pauling et Kultun). Ce modèle utilise simultanément le rayon de Van der Waals des atomes qui représente « l'encombrement spatial » et le rayon de covalence qui représente la distance internucléaire entre les atomes liés (Figure 18(a)). L'angle mesuré de cette manière est appelé angle de Tolman. Il a ainsi pu cartographier un grand nombre de phosphines tertiaires suivant leur propriétés électroniques et stériques (Figure 18(b)). Dans ce graphique nous trouvons en ordonnée le paramètre électronique de Tolman qui représente la fréquence de vibration de la liaison C=O en *trans* par rapport à la phosphine dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PR}_3]$ . Ainsi, plus la fréquence est petite, plus la phosphine est  $\sigma$ -donneuse. L'angle de cône mesuré par modélisation CPK est reporté en abscisse.



**Figure 18** (a) Angle de cône des phosphines (b) Cartographie des phosphines suivant leur propriétés électroniques et stériques

Les exemples de synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  sont rares et datent des années 60. La méthode de synthèse de choix développée par Wilke et al.<sup>[43]</sup> est d'isoler dans un premier temps un complexe de  $\text{Ni}^0$  de basse valence : le nickel cyclododécatriène  $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ . A ce jour, il n'existe que deux exemples de synthèse de  $[\text{Ni}(\text{cdt})]$ , un premier par Wilke et al.<sup>[43]</sup> obtenu par réduction du  $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$  avec l'éthoxyde de diéthylaluminium. Le deuxième, plus récent,

utilise le réducteur  $\text{SmI}_2$ .<sup>[44]</sup> Wilke et al. ont pu obtenir des monocristaux du complexe  $[\text{Ni}(\text{cdt})]$  et sa structure a pu être résolue par diffraction des rayons X (

Figure 19).<sup>[45]</sup>

La complexation par différentes phosphines tertiaires et le déplacement du cdt par deux molécules d'éthylène a également été réalisée par Wilke et al.<sup>[43]</sup> Pour la tricyclohexylphosphine, la structure a pu être résolue par DRX (

Figure 19).<sup>[46]</sup> Elle est de type trigonale plane légèrement déformée. On note qu'en présence d'éthylène le complexe à 16 électrons  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  se forme facilement à partir du complexe à 18 électrons  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{cdt})]$  il est donc thermodynamiquement plus stable.

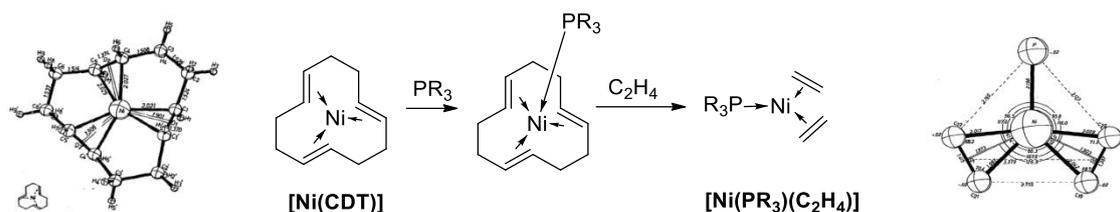


Figure 19 Synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  à partir de  $[\text{Ni}(\text{cdt})]$

Ces résultats obtenus par Wilke et al. n'ont jamais été répétés. Il semblerait que ces complexes soient relativement instables et difficiles à isoler. Cependant, d'autres complexes de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{Oléfine})_2]$  ont pu être isolés et caractérisés.

Ainsi, des complexes de  $\text{Ni}^0$  monophosphine tricoordinés ont pu être synthétisés avec des composés bis-oléfiniques. L'effet chélate de ces composés permet une meilleure stabilisation des complexes. Une équipe du *Max Planck Institut* a déplacé le cdt avec de l'heptadiène-1,6 par exemple.<sup>[47]</sup> En effet, en présence d'un ligand de type phosphine le complexe  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\eta^2, \eta^2\text{-heptadiène})]$  a été isolé (Schéma 6).

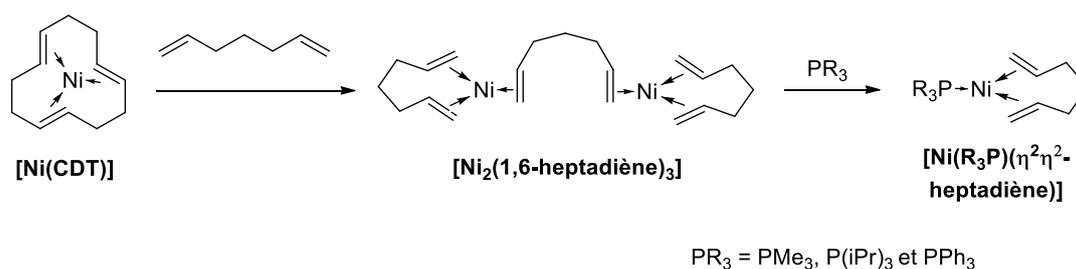
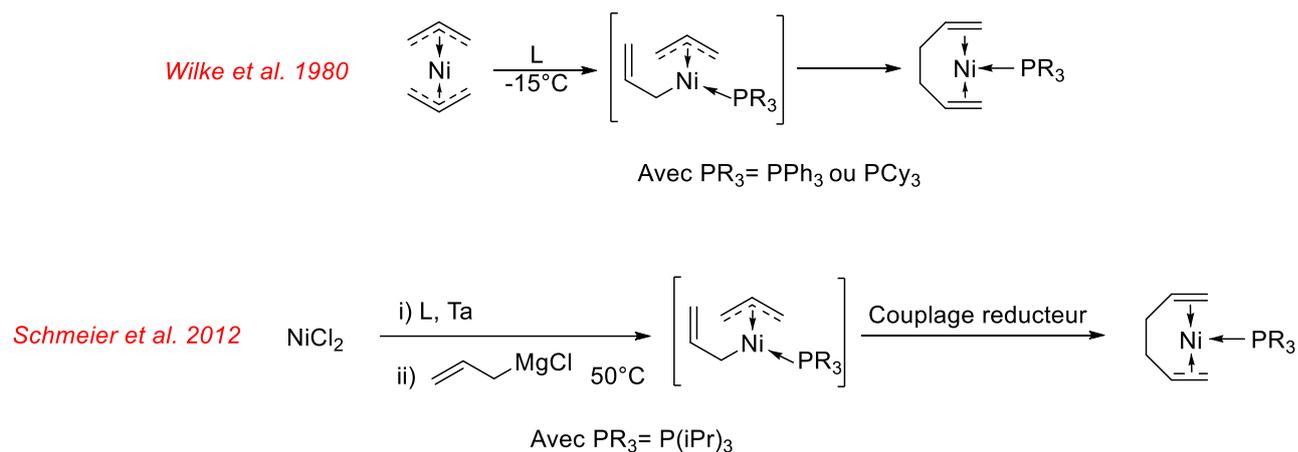


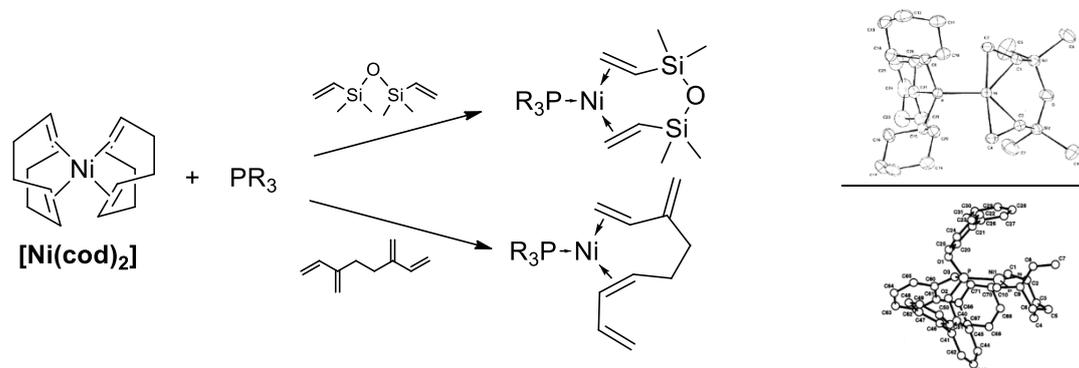
Schéma 6 Synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})(\text{heptadiène})]$  à partir de  $[\text{Ni}(\text{cdt})]$

Une autre méthode développée par Wilke et al. à partir de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^3\text{allyl})_2]$  permet d'obtenir un complexe  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{hexadiène-1,5})]$ .<sup>[48]</sup> En effet, l'ajout d'une phosphine entraîne une réaction de couplage réducteur qui permet de former le complexe de  $\text{Ni}^0$ . Schmeier et al. ont récemment qualifié cette voie « inappropriée » car elle met en jeu des intermédiaires instables à température ambiante. Ils ont trouvé une méthode plus simple à partir de  $\text{NiCl}_2$ , de bromure de vinylmagnésium et de triisopropylphosphine (Figure 20).<sup>[49]</sup>



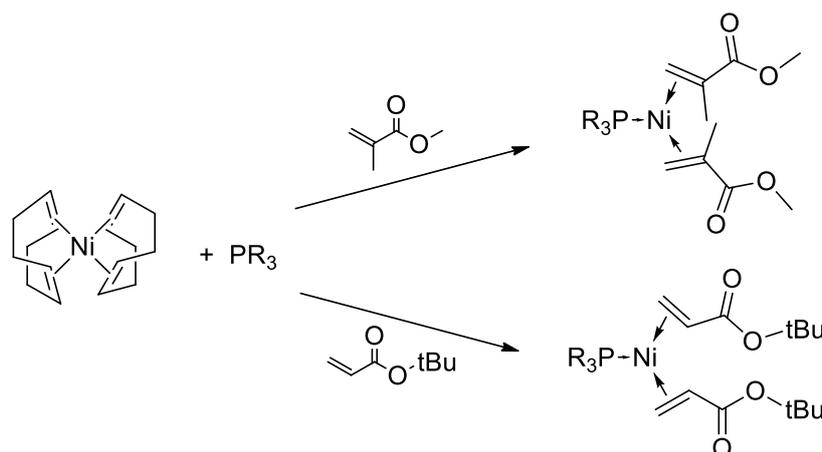
**Figure 20** Synthèses du complexe  $[\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})(\text{hexadiène})]$

Aujourd'hui, le complexe de  $\text{Ni}^0$  le plus utilisé est le  $[\text{Ni}(1,5\text{-cyclooctadiène})_2]$  ( $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ ). A partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ , d'autres structures de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{oléfine})_2]$  ont pu être isolées. En effet, en faisant réagir un équivalent de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  avec un équivalent de phosphine et un équivalent de divinyltétraméthylsiloxane (dvtms), le complexe le plus stable formé en solution est le complexe tricoordiné à 16 électrons  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{dvtms})]$ .<sup>[50]</sup> Une structure identique a été obtenue avec un tétraène (diméthylène-3,6-octadiène-1,7) (Figure 21).<sup>[51]</sup>



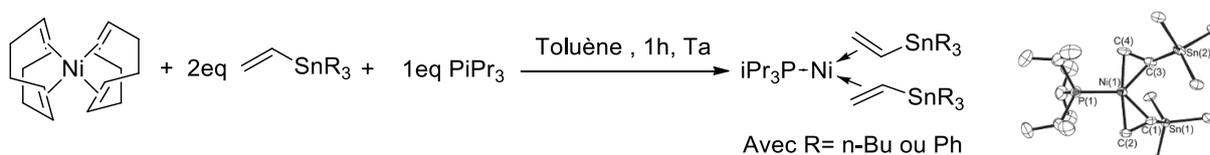
**Figure 21** Synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})(\text{oléfine})_2]$  à partir de  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  et composés oléfiniques chélates

Des structures  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{oléfine})_2]$  peuvent également être obtenues avec des ligands vinyliques. C'est notamment le cas avec le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate de tert-butyle (Schéma 7).<sup>[52]</sup>



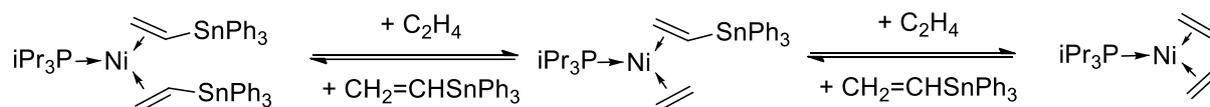
**Schéma 7** Synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})(\text{oléfine})_2]$  à partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  et composés vinyliques

Enfin, les complexes de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CH}_2=\text{CHSnR}_3)_2]$  se sont montrés actifs pour la stannylation du pentafluorobenzène.<sup>[53]</sup> Ils ont été isolés à partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  en présence de phosphine et de composés vinyl-étain (Figure 22).



**Figure 22** Synthèse de  $[\text{Ni}(\text{PiPr}_3)(\text{CH}_2=\text{CHSnR}_3)_2]$

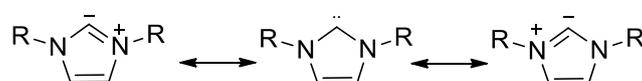
Dans le même article, les auteurs ont montré que sous pression d'éthylène, le vinyl-étain pouvait être déplacé à température ambiante pour former le complexe bis-éthylène  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Ce dernier n'a pas été isolé car sous pression d'éthylène un équilibre entre les différentes formes se met en place (Schéma 8). La proportion de chaque composé de cet équilibre dépend de la concentration en éthylène dans la solution.



**Schéma 8** Équilibre observé à partir du complexe type  $[\text{Ni}(\text{PiPr}_3)(\text{CH}_2=\text{CHSnPh}_3)_2]$  en présence d'éthylène

### b. Complexes $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{oléfine})_2]$

Les carbènes ont pendant longtemps été considérés comme trop réactifs pour être isolés. Les NHC (N-Heterocyclic Carbenes) le sont dans une moindre mesure puisqu'ils sont stabilisés électroniquement par le(s) azote(s) en  $\alpha$  (Schéma 9).



**Schéma 9** Formes mésomère d'un NHC

En 1968, Wanzlick est le premier à s'être intéressé à leur application en tant que ligand pour complexes organométalliques.<sup>[54]</sup> Il a réussi à synthétiser un complexe de  $\text{Hg}^{\text{II}}$  dicationique coordonné par deux NHCs. Les NHCs n'ont ensuite plus été étudiés pendant 23 ans et c'est en 1991 que Arduengo et al. ont publié un article sur la synthèse et l'étonnante stabilité du NHC<sup>Ad</sup> (Schéma 10).<sup>[55]</sup>

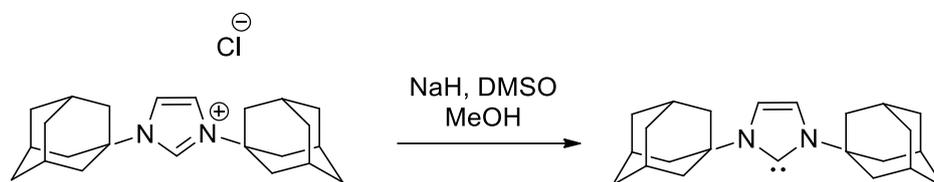


Schéma 10 Synthèse du NHC<sup>Ad</sup> stable

Les NHCs sont des ligands  $\sigma$ -donneurs riches en électrons. C'est pourquoi ils sont souvent comparés aux phosphines tertiaires. Le paramètre stérique qui permet de classer les phosphines tertiaires (Angle de Tolman) n'est cependant pas adapté pour décrire les propriétés stériques des NHCs. Nolan et Carvallo ont ainsi proposé un nouveau modèle : « Percent buried volume » défini comme étant le pourcentage volumique occupé par les atomes du ligand dans une sphère d'un rayon donné (en général 2,00 et 2,28 Å) centrée sur le métal.<sup>[56][57]</sup> Si on utilise ce modèle pour les phosphines tertiaires « classiques » le résultat est le même qu'avec le modèle de Tolman. L'avantage de ce nouveau modèle est qu'il permet de décrire l'effet stérique de nouveaux ligands tels les phosphines de Buchwald ou les NHCs. Les limitations de ce modèle sont qu'il repose sur des données cristallographiques. On peut penser qu'en solution les structures sont différentes. De plus, les résultats ne convergent pas toujours et sont fonction des complexes mis en jeu.

En ce qui concerne les propriétés électroniques des NHCs, le fort effet  $\sigma$ -donneur est apporté par l'orbitale  $sp$  très riche en électrons du carbène. De plus, en comparaison avec les phosphines tertiaires, l'effet  $\pi$ -accepteur est bien plus faible (mais non négligeable) pour les NHCs (Figure 23).<sup>[58]</sup> En effet, la richesse électronique du système apportée par les orbitales  $p$  hors du plan des atomes d'azote baisse le pouvoir  $\pi$ -accepteur du carbène.

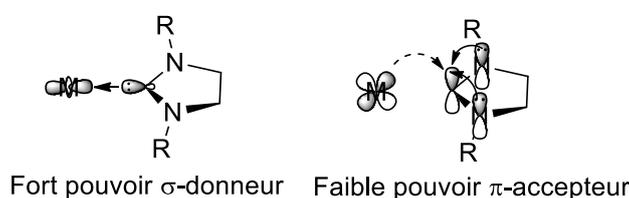


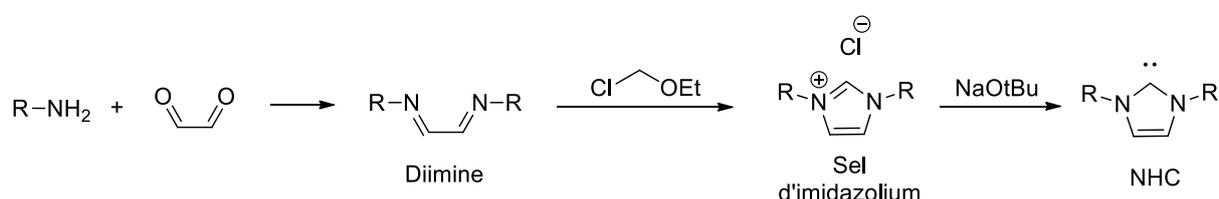
Figure 23 Propriétés électroniques des NHC

Différentes techniques ont été utilisées pour quantifier l'effet électronique des NHCs (pKa, nucléophilie, électrochimie, RMN ...) mais la méthode développée par Tolman pour les phosphines tertiaires reste la plus utilisée également pour les NHCs.<sup>[59]</sup> Les résultats montrent que quels que soient les substituants R sur les atomes d'azote, l'effet donneur est quasiment toujours le même et toujours plus important que la phosphine tertiaire la plus donneuse ( $\text{PCy}_3$

et  $PtBu_3$ ). Du fait de ce fort effet donneur, les complexes organométalliques comportant des ligands NHC sont en général plus robustes que leurs analogues phosphines.

La synthèse des NHCs se fait en général par déprotonation du sel d'imidazolium correspondant avec une base de type  $NaOtBu$  ou  $KOtBu$ . Différentes méthodes de synthèse des sels d'imidazolium sont décrites,<sup>[60]</sup> la plus conventionnelle étant celle en 2 étapes : la synthèse d'une diimine par condensation de glyoxal et d'une amine primaire puis la cyclisation pour former le sel d'imidazolium (Schéma 11).

Les NHCs les plus utilisés ont la structure de base décrite dans le Schéma 11 avec des substituants R souvent aromatiques substitués (diisopropyl-2,6-phényle ou mesityle) ou alkyle sans proton en position  $\alpha$  de l'azote (tert-butyle ou adamantyle) pour éviter les réactions secondaires avec le métal.



**Schéma 11** Synthèse de ligand NHC

En ce qui concerne les complexes de nickel, la liaison Ni-NHC est principalement de type  $\sigma$ <sup>[61]</sup> et l'énergie de dissociation de cette liaison dans des complexes de type  $[Ni(NHC)(CO)_2]$  a été évaluée à environ 40 kcal/mol.<sup>[62]</sup> Ainsi, de nombreux complexes Ni-NHC ont pu être synthétisés et isolés. Nous nous focalisons toutefois dans cette partie sur les complexes  $Ni^0$ -NHC et plus précisément ceux de type  $[Ni(NHC)(oléfine)_2]$ .

Différentes méthodes permettent d'obtenir des complexes de types  $[Ni(NHC)(oléfine)_2]$  avec des groupements oléfiniques, qui en présence d'éthylène, peuvent être déplacés pour former l'espèce  $[Ni(NHC)(C_2H_4)_2]$  souhaitée.

Une première méthode, la plus directe, consiste à mélanger un précurseur de  $Ni^0$  de type  $[Ni(cod)_2]$  ou  $[Ni(CO)_4]$  en présence du ligand NHC. Le plus souvent les structures obtenues sont de type  $[Ni(NHC)_2]$ <sup>[63]</sup> ou  $[Ni(NHC)(CO)_2]$ .<sup>[62]</sup> Caddick et al. ont réussi à isoler une espèce  $[Ni(NHC)(oléfine)_2]$ .<sup>[64]</sup> En effet, en faisant réagir  $[Ni(cod)_2]$  en présence d'un excès de ligand NHC dans le THF à température ambiante, le complexe  $[Ni(NHC)(\eta^2-cod)_2]$  est obtenu avec un faible rendement (Schéma 12). L'isomérisation du 1,5-cod en 1,3-cod a lieu en présence de lumière. Le complexe obtenu est très instable, il a cependant pu être caractérisé par DRX à basse température (173K).

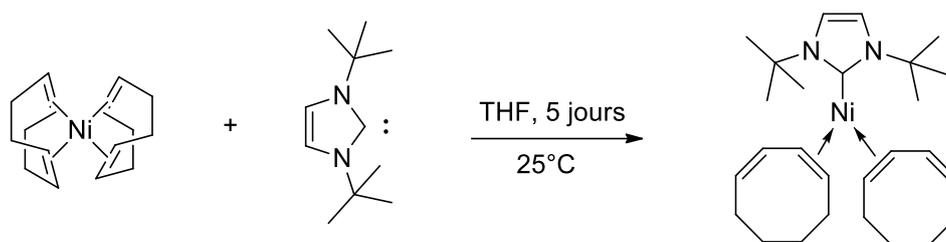


Schéma 12 Synthèse de complexe  $[Ni(NHC)(Oléfine)_2]$  par la méthode directe

Une deuxième méthode consiste à faire réagir un précurseur de  $Ni^0$  en présence du ligand NHC et un autre ligand stabilisant de type oléfine par exemple. Cavell et al. ont ainsi isolé le complexe de  $Ni^0$  en présence de diméthyl fumarate<sup>[65]</sup>. Nicasio et al. ont pu obtenir le même type de complexe en présence de styrène (Figure 24).<sup>[66]</sup>

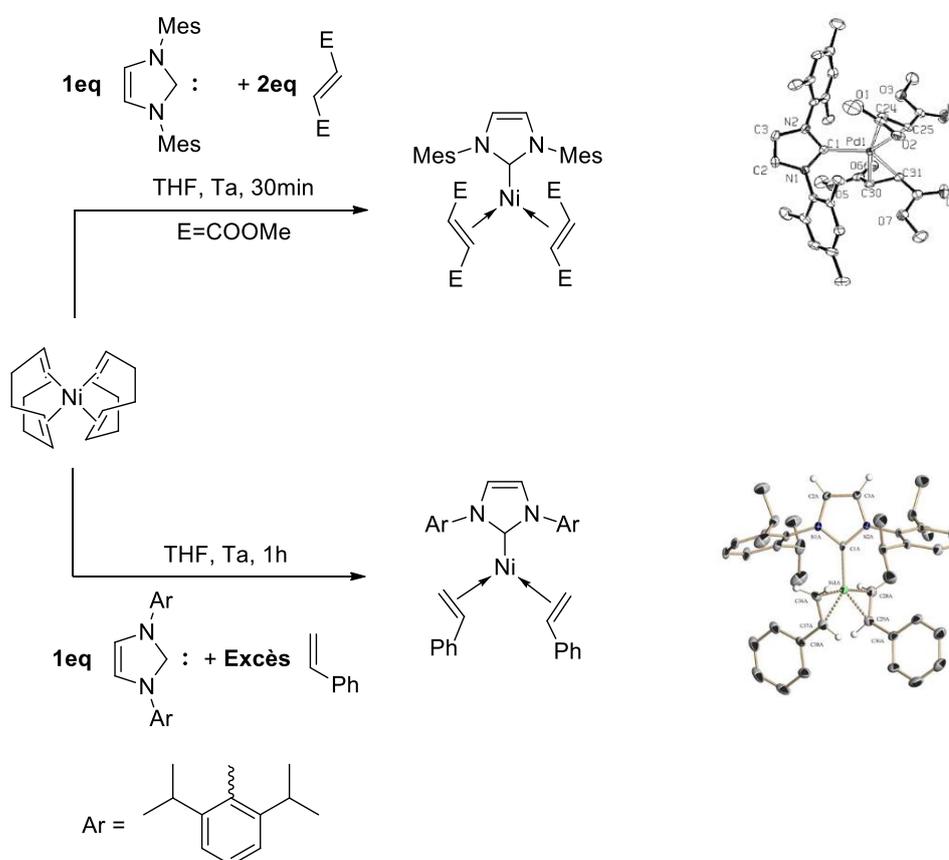
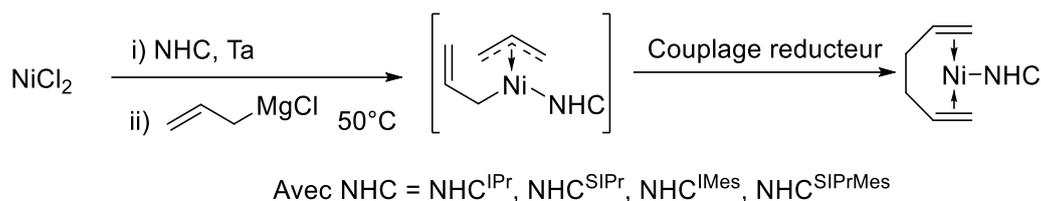


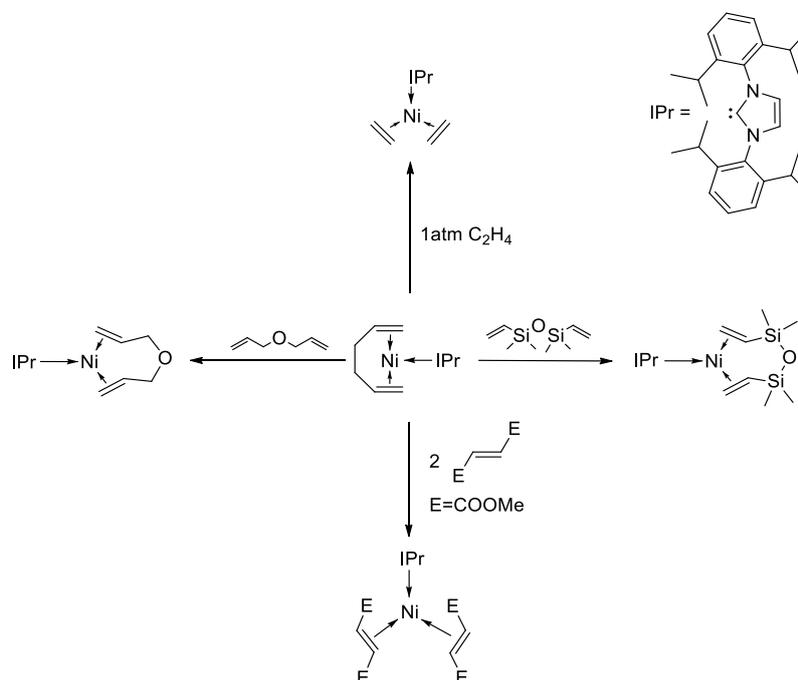
Figure 24 Synthèse de complexes  $[Ni(NHC)(oléfine)_2]$  par la méthode directe en présence d'une oléfine

La troisième méthode décrite consiste en la réduction d'un précurseur de  $Ni^{II}$  en présence du ligand NHC. Schmeier et al. se sont basés sur la méthode développée par Wilke et al. décrite avec des ligands phosphines dans la partie précédente,<sup>[48]</sup> l'étape-clé étant un couplage réducteur de deux allyles pour former le complexe de  $Ni^0$ . Schmeier et al. ont formé l'allyle in situ en présence de  $NiCl_2$ , de bromure d'allylmagnésium et du ligand NHC. L'espèce intermédiaire bis-allylique n'a pas été isolée car trop instable (Schéma 13).<sup>[67]</sup> Le complexe  $[Ni(NHC)(Héxadiène-1,5)]$  est quant à lui très stable (dégradé qu'à partir de  $90^\circ$ ).



**Schéma 13** Synthèse de complexes  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{oléfine})_2]$  par réduction de précurseur de Ni(II)

Schmeier et al. ont montré que le 1,5-hexadiène était un ligand labile. Différents complexes  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{oléfine})_2]$  ont ainsi pu être isolés dont notamment le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  qui a été obtenu à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC})(1,5\text{-Héxadiène})]$  sous 1 bar d'éthylène en 10 minutes (Figure 25). Le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  a été isolé avec un rendement de 95% et il a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et également analyse élémentaire.



**Figure 25** Déplacement de l'hexadiène par différents composés oléfiniques

Pour conclure, l'espèce  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  est un des intermédiaires-clés du mécanisme métallacyclique. Dans la catégorie des ligands L (ligands à 2 électrons) fortement donneurs, il existe deux familles : les phosphines tertiaires et les NHCs. Si le fragment  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  a pu être isolé dans les années 60-70 par Wilke et al, il est tout de même très instable et donc difficile à manipuler. On note tout de même que pour les deux familles de ligands, des complexes de type  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_2]$  ont pu être isolés. Il a même été montré que pour certains d'entre eux, l'oléfine pouvait être déplacée pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

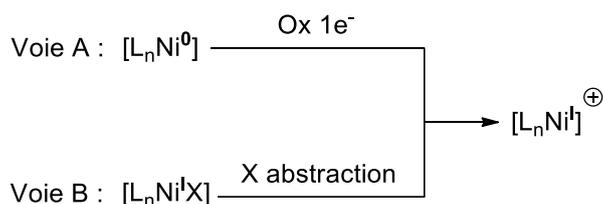
## 2. Vers d'autres degrés d'oxydation

Tognetti et al. ont montré dans une étude théorique que sur des complexes de nickel ayant des ligands mixtes (P,N), le niveau d'énergie de la barrière à franchir pour réaliser le couplage oxydant est plus bas avec les couples  $\text{Ni}^{\text{II}++}/\text{Ni}^{\text{IV}++}$  et  $\text{Ni}^{\text{I}+}/\text{Ni}^{\text{III}+}$  qu'avec le couple  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$ .<sup>[22]</sup>

La synthèse et la caractérisation des complexes de  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  sont bien connues depuis de nombreuses années. En revanche les descriptions des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques et  $\text{Ni}^{\text{II}}$  dicationiques sont plus rares. Il est à noter que comme les complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  sont en général paramagnétiques ils ne sont pas caractérisables par RMN. Les techniques analytiques pouvant être utilisées sont donc la RPE, l'analyse élémentaire, la détermination de structure par DRX ou encore la spectrométrie de masse.

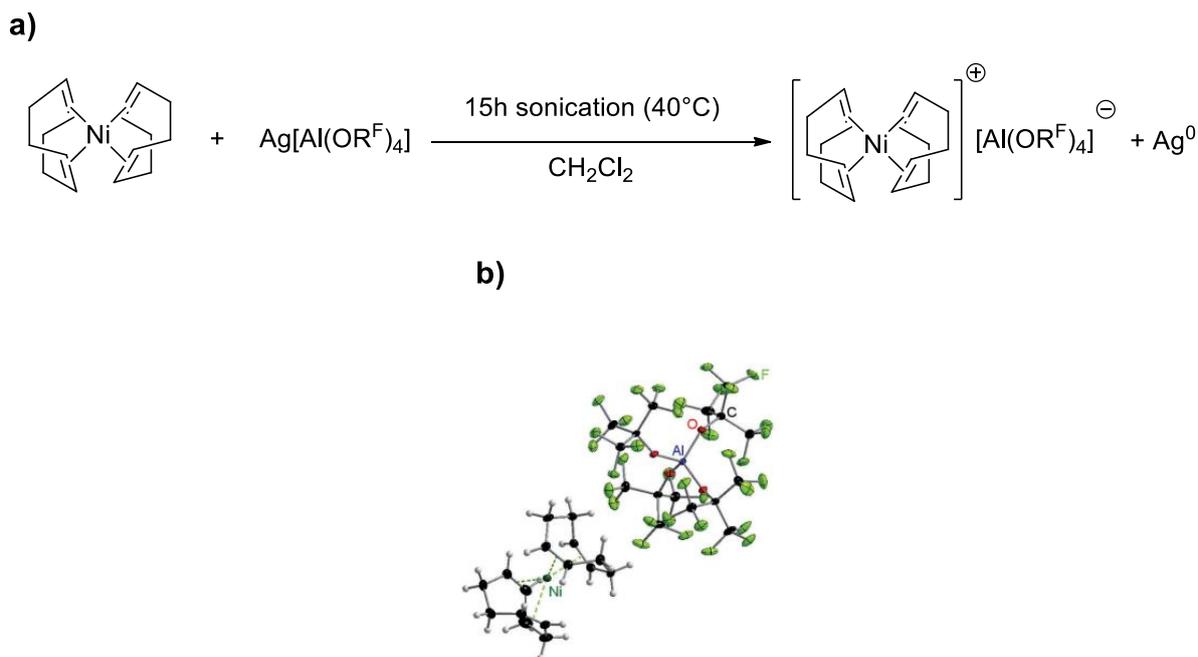
### a. Accès à des complexes de $\text{Ni}^{\text{I}}$ cationiques

Afin d'étudier la réactivité du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  via un mécanisme métallacyclique il est nécessaire de générer une espèce possédant au moins deux sites de coordinations vacants afin de pouvoir coordonner deux molécules d'éthylène. Cela signifie qu'il est nécessaire de générer une espèce cationique ne possédant que des ligands de type L :  $[\text{NiL}_n]^+$ . Pour accéder à ce type d'espèce deux voies différentes peuvent être envisagées (Schéma 14).



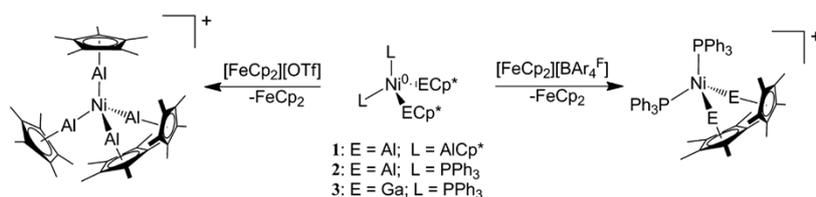
**Schéma 14** Voie d'accès considérées pour l'accès aux complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques

La voie A est l'oxydation mono-électronique d'un complexe de  $\text{Ni}^0$ . Krossing et al. ont récemment développé une méthode permettant d'accéder à un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique de type  $[\text{Ni}(\text{cod})_2][\text{Y}]$  au départ de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ . L'oxydant utilisé est un sel d'argent comportant un anion aluminate très peu coordonnant. De cette façon ils ont réussi à caractériser le complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  par DRX, RPE, XANES et voltamétrie cyclique (Figure 26). Cependant, aucune étude sur la réactivité de ce complexe n'a été publiée.



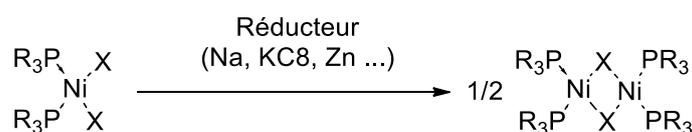
**Figure 26** (a) Synthèse d'un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  par oxydation de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  avec un sel d'argent et (b) la structure DRX du complexe obtenu

D'autre part, Fischer et al. ont montré récemment que l'ion ferrocénium ( $\text{Fc}^+$ ) permet l'oxydation monélectronique de  $\text{Ni}^0$  en  $\text{Ni}^{\text{I}}$  avec des ligands spécifiques de type  $\text{ECp}^*$  ( $\text{Cp}^*$  = pentamethylcyclopentadienyl ; E = Al ou Ga) (Schéma 15).<sup>[68]</sup>



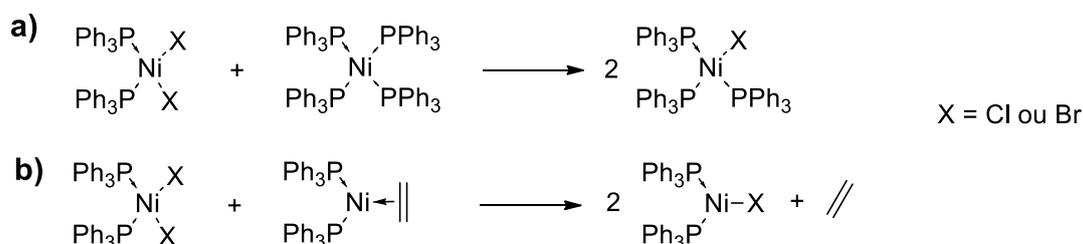
**Schéma 15** Accès à des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  par oxydation mono-électronique de  $\text{Ni}^0$

La deuxième voie considérée, la voie B est l'accès à l'espèce  $[\text{NiL}_n]^+$  par abstraction d'halogénure à partir d'un précurseur de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  de type  $[\text{NiL}_n\text{X}]$ . Nous avons premièrement repris les différentes méthodes de synthèses de complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  décrites dans la littérature. Le plus souvent ils sont obtenus par réduction de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{PP})\text{X}_2]$ . Les réducteurs utilisés sont en général des composés inorganiques tels que le zinc,<sup>[69]</sup> le sodium,<sup>[70]</sup> le potassium graphite<sup>[71]</sup> ou encore le tétrahydroborate de sodium<sup>[72]</sup>. Les structures obtenues dans ces cas sont souvent des dimères (Schéma 16).



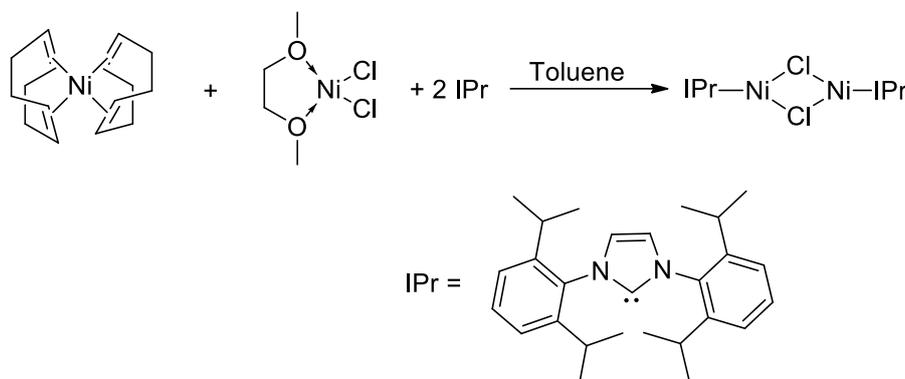
**Schéma 16** Synthèse de complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  par réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec des réducteurs inorganiques

Une autre méthode d'accès aux complexes de Ni<sup>I</sup> est par comproportionation (Ni<sup>0</sup> + Ni<sup>II</sup> → 2 Ni<sup>I</sup>). En 1964, Heimach et al. ont réussi à isoler 2 complexes de Ni<sup>I</sup> différents en fonction des précurseurs utilisés. En effet, en utilisant le précurseur de Ni<sup>0</sup> tétracoordiné [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], un complexe de Ni<sup>I</sup> tétracoordiné est obtenu (Schéma 17(a)). Cependant en utilisant le précurseur de Ni<sup>0</sup> tricoordiné, le complexe de Ni<sup>I</sup> obtenu est tricoordiné (Schéma 17(b)).<sup>[73]</sup> Johnson et al. ont pu isoler le même complexe que celui décrit dans le Schéma 17(b) avec la triisopropylphosphine.<sup>[74]</sup>



**Schéma 17** Synthèse de complexes de Ni<sup>I</sup> comproportionation (a) à partir d'un complexe tétracoordiné et (b) à partir d'un complexe tricoordiné

Sigman et al. ont réussi à isoler un complexe de Ni<sup>I</sup> coordonné par un NHC. Ils l'ont obtenu par comproportionation en faisant réagir [Ni(cod)<sub>2</sub>] et [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] en présence du ligand NHC<sup>IPr</sup> (Schéma 18).<sup>[75]</sup> Toujours avec la méthode de comproportionation, Saraev et al. ont réussi à isoler le complexe [Ni(Cp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en faisant réagir le [Ni(Cp)<sub>2</sub>] avec [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].<sup>[76]</sup>



**Schéma 18** Synthèse d'un complexe de Ni<sup>I</sup> sous forme dimérique par comproportionation

Pour accéder aux complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques la deuxième étape est l'abstraction d'halogénure sur ces complexes de type Ni<sup>I</sup>-halogénure ([Ni(L<sub>n</sub>)X]). Différents abstraiteurs d'halogénure sont décrits. Les sels de sodium de type Na(BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>) et les sels d'argent de type AgX (X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>) permettent l'abstraction d'halogénures sur des complexes de Ni<sup>II</sup> de type [NiL<sub>n</sub>X<sub>2</sub>] pour former des complexes de Ni<sup>II</sup> cationiques.<sup>[77-79]</sup> En revanche, l'abstraction d'halogénure par le sel Na(BAr<sup>F</sup><sub>4</sub>) a été testée sur un complexe de Ni<sup>I</sup> de type [Ni(NHC)(PPh<sub>3</sub>)Br]. Elle n'a pas eu lieu dans le THF et n'a été que partielle dans l'Et<sub>2</sub>O. L'abstraction d'halogénure sur ce même complexe est totale avec le sel de thallium TlPF<sub>6</sub> (Figure 27).<sup>[80]</sup>

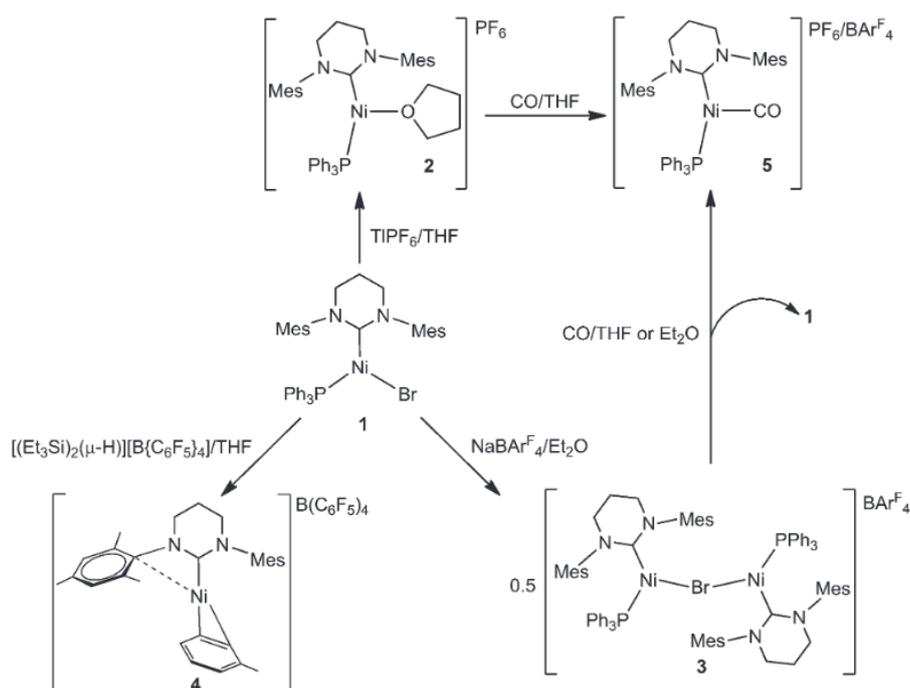


Figure 27 Abstraction d'halogénure sur un complexe de type Ni<sup>I</sup>-halogénure

### b. Accès à des complexes de Ni<sup>II</sup> dicationiques

Pour étudier le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur un complexe de Ni<sup>II</sup> il est nécessaire de générer une espèce diatomique possédant deux sites de coordination vacants ou bien deux ligands pouvant être substitué par l'éthylène. Si des complexes de type  $[\text{NiL}_n(\text{oléfine})]^{++}$  ne sont pas décrits dans la littérature plusieurs voies d'accès à des complexes de type  $[\text{NiL}_n]^{++}$  sont décrits. Le précurseur le plus souvent utilisé est :  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ . Il peut être obtenu de deux façons différentes : à partir de Ni métallique en présence de tétrafluoroborate de nitrosyl<sup>[81]</sup> ou à partir de carbonate de nickel en présence d'acide tétrafluoroborique et d'un agent desséchant tel que l'orthoformiate d'éthyle.<sup>[79]</sup> Ce précurseur a notamment été utilisé par Da Souza et al. qui ont pu déplacer deux ligands acétonitrile par la diphosphine dppf (1,1'-bis(di-phenylphosphino)ferrocene) pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppf})(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$  qui s'est montré actif pour la polymérisation du butadiène avec une activation de type alkylaluminium.<sup>[82]</sup> Plus récemment, Miluykov et al. ont réussi à isoler le complexe  $[\text{Ni}(\text{dtbe})(\text{MeCN})_2][\text{BF}_4]_2$  à partir du même précurseur.<sup>[79]</sup>

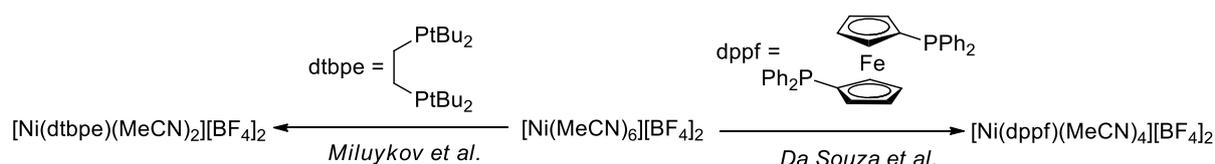
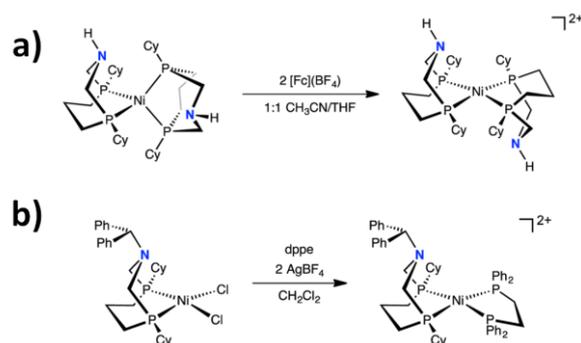


Schéma 19 Coordination de diphosphines sur des complexes de Ni<sup>II</sup> dicationiques

De manière similaire à l'accès aux complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques, les complexes de Ni<sup>II</sup> dicationiques peuvent être obtenus par oxydation de Ni<sup>0</sup> ou par abstraction d'halogénure des complexes de type  $[\text{NiL}_n\text{X}_2]$  (Figure 28).<sup>[78]</sup>



**Figure 28** Accès à des complexes de Ni<sup>II</sup> dicationiques (a) par oxydation de Ni<sup>0</sup> et par (b) abstraction d'halogénure

#### IV. Etude de mécanismes réactionnels par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique qui ne cesse d'évoluer et qui trouve des applications dans des domaines scientifiques de plus en plus variés (physique, chimie, biologie, médecine ...). En effet, elle a été au départ développée par des physiciens pour étudier la constitution de la matière (électrons, isotopes, ...). Elle a été plus tard utilisée par des chimistes pour l'analyse de mélanges complexes et pour obtenir des informations structurales de molécules organiques pures. Elle est également devenue indispensable en tant que détecteur pour la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide. Les énormes progrès réalisés en spectrométrie de masse depuis de nombreuses années permettent aujourd'hui l'analyse de quasiment tous types de composés chimiques allant de petites molécules organiques jusqu'aux plus grandes molécules biologiques.

La spectrométrie de masse en tandem ou MS/MS est une avancée majeure dans le domaine. Différents appareillages peuvent être utilisés pour réaliser ce type d'analyse. Le principe est d'isoler un ion en particulier (ou une gamme d'ions) dans un analyseur et de le soumettre à un processus afin de pouvoir l'étudier. Les deux principaux processus sont CID (*Dissociation Induite par Collision*) et CAR (*Réaction Activée par Collision*) :

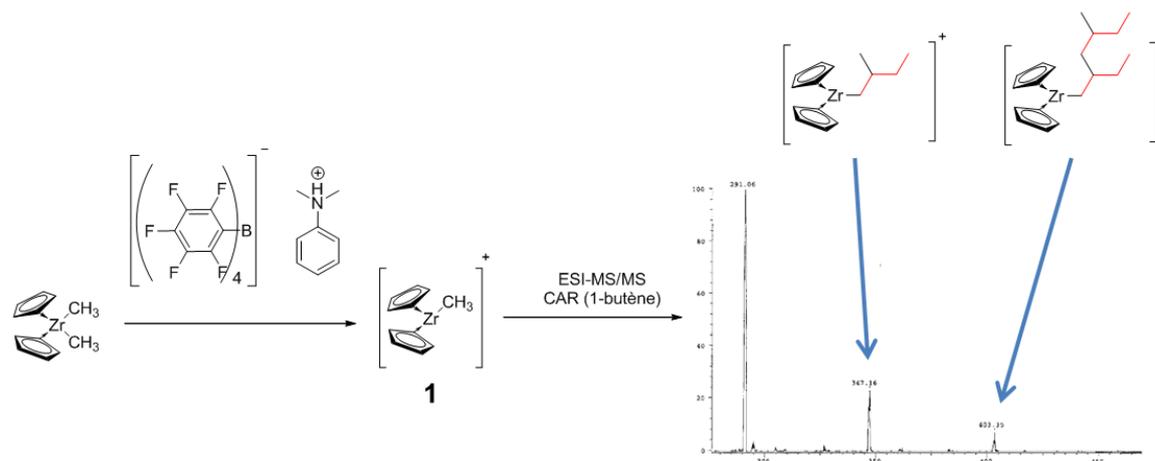
##### *Processus CID (Dissociation Induite par Collision)*

Dans le processus CID, l'ion isolé est mis en contact avec un gaz neutre et entre donc en collision avec ce dernier. La collision inélastique entraîne le transfert de l'énergie cinétique des ions en énergie interne. L'ion entre donc dans un état excité. L'augmentation du chauffage vibrationnel engendré par l'excitation entraîne la fragmentation de l'ion et la formation « d'ions fils ». Dans ce cas, la fragmentation est appelée décomposition unimoléculaire. Ce type d'expérience nécessite l'utilisation d'au moins deux analyseurs en série. Un premier de type quadripolaire ou piège d'ions par exemple qui permet de sélectionner un ion et un deuxième qui permet d'analyser les « ions fils » formés par collision avec le gaz neutre.

*Processus CAR (Réaction Activée par Collision)*

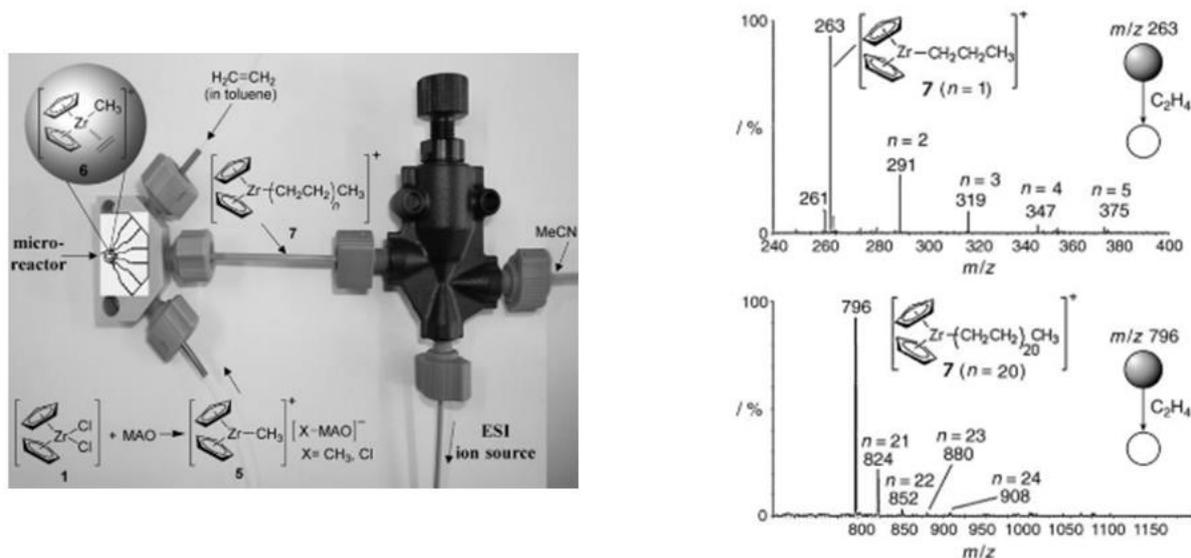
Ce processus est moins fréquemment mis en œuvre que le précédent, étant donné qu'en général la spectrométrie de masse est utilisée pour l'analyse de mélange ou la détermination de structure. Le processus CAR permet d'étudier la réactivité des ions en phase gaz avec un autre gaz. Dans ce cas, trois analyseurs de masse en série doivent être utilisés. En général ce sont trois analyseurs de type quadripôlaire qui sont utilisés et l'appareil est appelé TQ (triple quadripôlaire). Dans ce cas un ion est sélectionné dans le premier analyseur et ensuite introduit dans le deuxième analyseur contenant un gaz réactif à une pression adéquate. Les ions adduits formés peuvent ensuite être analysés dans le troisième analyseur de masse.

Le développement des techniques de type CID et CAR permet aujourd'hui l'étude poussée de réactions chimiques et l'observation d'intermédiaires réactionnels ioniques parfois complexe, souvent impossible en phase condensée. Ainsi, les mécanismes de nombreuses réactions de chimie organique ou de catalyse par des complexes organométalliques ont pu être confirmés par l'observation d'intermédiaires réactionnels. Le livre édité par Santos en 2010 « Reactive intermediates » recense une grande partie de ces études. Ici, nous nous intéresserons uniquement à l'étude des réactions d'oligomérisation et de polymérisation de l'éthylène par des complexes organométalliques. La première étude mécanistique de polymérisation d'oléfines par spectrométrie de masse a été réalisée par P.Chen et al. en 1998.<sup>[83]</sup> Ils se sont intéressés au système  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{Cl})_2]$  activé au MAO développé par Kaminsky et al.<sup>[84]</sup> L'objectif de cet étude était de montrer que l'espèce active était bien l'espèce  $[\text{Cp}_2\text{Zr-CH}_3]^+$ . Pour ce faire ils ont synthétisé cette espèce par traitement du complexe  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{Me})_2]$  par un équivalent de diméthylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl)borate. La solution de ce complexe dans un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{acétonitrile}$  est analysée par spectrométrie tandem avec une source ESI. Ce système étant très sensible à l'air, de nombreux signaux correspondants à des dimères pontés par des atomes d'oxygène sont observés mais l'ion majoritaire est tout de même  $[\mathbf{1}+\text{ACN}]^+$  (ACN = acétonitrile, Figure 29). En imposant des conditions de désolvatation en source plus sévères (augmentation du tube lense), l'ion  $[\mathbf{1}]^+$  peut être observé majoritairement. Lorsque cet ion est soumis à un processus CID, la perte du méthyle est observée. Aussi, lorsque l'ion  $[\mathbf{1}]^+$  est soumis à un processus CAR avec comme gaz réactif le butène-1, les espèces observées résultent de l'insertion de butène-1 dans la liaison Zr-CH<sub>3</sub>. Cela a donc permis de montrer que l'espèce active était bien **1** (Figure 29). Ainsi il a été montré que la réaction qui se déroule en phase liquide peut être reproduite en phase gaz dans la cellule de collision du spectromètre de masse. Une étude cinétique a cependant permis de montrer qu'il y avait une grande différence d'activité entre la phase gaz et liquide puisque la constante cinétique de second ordre en phase liquide est de l'ordre de  $10^3 \text{ M}^{-1}$  et en phase gaz de  $10^8\text{-}10^9 \text{ M}^{-1}$ . Ceci s'explique principalement par le fait qu'en phase gaz aucun contre-ion ne « bloque » le site métallique.



**Figure 29** Etude de la polymérisation d'oléfines par  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$

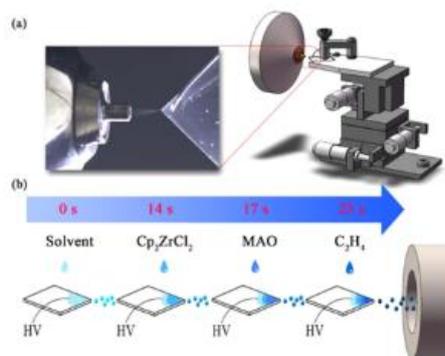
Une étude plus complète a été réalisée par Santos et Metzger sur le même système en 2006.<sup>[85]</sup> En utilisant un système de microréacteur en T, ils ont pu étudier le processus d'activation *in operando*. En effet, ils ont réussi à observer majoritairement l'espèce active  $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$  en faisant réagir le complexe  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{Cl})_2]$  avec du MAO puis en « quenchant » le mélange avec de l'acétonitrile juste avant l'entrée en source grâce au microréacteur. Ils ont ensuite fait réagir cette espèce avec de l'éthylène dans un processus de réaction activée par collision (CAR) et les ions correspondants à l'insertion de 1, 2, 3 et 4 molécules d'éthylène sont observés. Dans une deuxième expérience, en injectant le mélange complexe + activateur dans une voie, et de l'éthylène dissout dans du toluène dans l'autre voie, la polymérisation démarre en sortie du microréacteur. Le milieu réactionnel est « quenché » par l'ACN dans un deuxième microréacteur situé juste après le premier (Figure 30 (a)). De cette manière une large gamme d'espèce  $[\text{Zr-alkyl}]^+$  sont observées. Afin de montrer leur activité, les auteurs ont fait réagir avec de l'éthylène les espèces avec  $[\text{Zr-propyl}]^+$  et  $[\text{Zr-hentetracontanyl}]^+$  en processus CAR. Effectivement à partir de l'espèce  $[\text{Zr-propyl}]^+$  ils ont observé  $[\text{Zr-pentyl}]^+$ ,  $[\text{Zr-heptyl}]^+$ ,  $[\text{Zr-nonyl}]^+$  et  $[\text{Zr-undecyl}]^+$  et à partir de  $[\text{Zr-hentetracontanyl}]^+$  ils ont également observé l'insertion de 1, 2 et 3 molécules d'éthylène supplémentaires (Figure 30(b))



**Figure 30** (a) Système de deux microréacteurs en série (b) Etude de l'activité des espèces  $[\text{Zr-propyl}]^+$  et  $[\text{Zr-hentetracontanyl}]^+$  en processus CAR

Une étude similaire à celle décrite précédemment a été réalisée par les mêmes auteurs en 2008<sup>[86]</sup> sur le complexe de polymérisation de Brookhart  $[\text{Pd}(\text{diimine})]$  également activé au MAO.<sup>[87]</sup> Avec le même système de microréacteur, ils ont pu montrer l'activité des espèces alkyles de différentes longueurs de chaîne. Dans l'étude précédente, la polymérisation n'avait pas lieu en présence d'acétonitrile. Ici ce n'est pas le cas donc le solvant utilisé est DCM/ACN (9/1). Ainsi les différentes espèces actives sont formées et peuvent être analysées en spectrométrie de masse. Par activation du complexe de base dans le microréacteur, l'espèce active  $[\text{Pd-CH}_3]^+$  a été observée sous forme d'adduit avec ACN et s'est montrée active en CAR avec de l'éthylène. De plus, en ajoutant de l'éthylène grâce au microréacteur de la même manière que dans l'étude précédente, les espèces  $[\text{Pd-alkyl}]^+$  avec des chaînes alkyles de différentes longueurs ont été observées. Ces espèces se sont également montrées actives vis-à-vis de l'éthylène puisque à partir des espèces  $[\text{Pd-H}]^+$   $[\text{Pd-Methyl}]^+$   $[\text{Pd-Propyl}]^+$  et  $[\text{Pd-Pentyl}]^+$ , les espèces correspondantes à l'insertion d'1, 2 ou 3 molécules d'éthylène ont été observées en processus CAR.

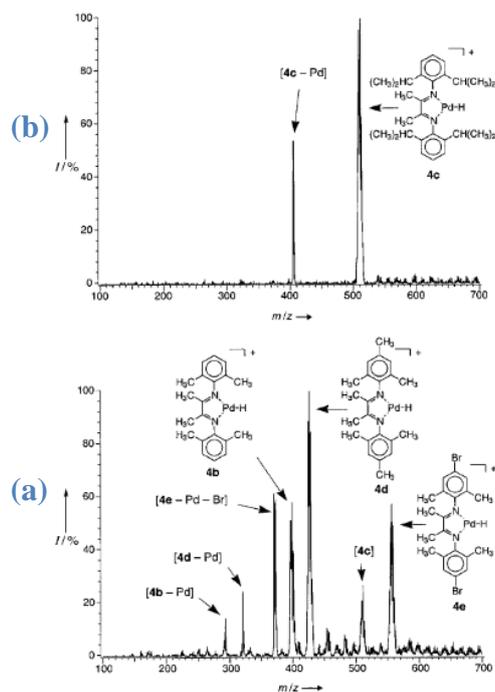
Dans les études présentées sur la caractérisation des espèces actives de polymérisation de l'éthylène, l'activation des complexes de zirconium et de palladium ont été réalisées soit en schlenk soit grâce à un microréacteur relié directement à la source ESI du spectromètre de masse. Plus récemment, une nouvelle technique a été mise au point par Zare et al. où l'activation du précurseur de  $[\text{Zr}(\text{Cp})_2(\text{Cl})_2]$  par le MAO est réalisée dans le coin d'une plaque en verre de microscope (Figure 31)<sup>[88]</sup>.



**Figure 31** (a) Montage réalisé avec une plaque en verre de microscope (b) Suivi de la réaction de polymérisation de l'éthylène par Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

Au même titre que les montages précédents, ce système a permis d'observer l'espèce active [Zr-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> sous forme d'adduit avec de l'acétonitrile ou du THF. Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet d'avoir des temps morts très faibles puisque les espèces actives formées ne séjournent pas dans un capillaire (comme c'est le cas avec un microréacteur) mais sont directement analysées en masse. Cependant elle présente deux inconvénients, le premier est le mélange des différents réactifs. En effet, les auteurs n'ont pas montré que le mélange était bien homogène sur la plaque de verre. De plus un inconvénient identifié par les auteurs est l'évaporation du solvant sur la plaque de verre qui crée des gradients de concentration et donc qui ne permet pas d'avoir un signal stable.

Pour finir sur l'étude de la polymérisation de l'éthylène par spectrométrie de masse, Chen et al. ont mis au point en 1999 une méthode permettant d'évaluer des catalyseurs de type [Pd(diimine)] par spectrométrie de masse afin de voir celui qui permettrait de faire les chaînes de polymère les plus longues.<sup>[89]</sup> Ainsi, ils ont mélangé 8 complexes [Pd(diimine<sup>R</sup>)] avec des substituants R différents en présence d'activateur (AgOTf) et d'éthylène pendant 1h dans le DMSO. Après « quench » avec de l'acétonitrile, le mélange est analysé en ESI-MS. Une large gamme d'ions est observée et les ions correspondants aux espèces [Diimine<sup>R</sup>-Pd-alkyl] de m/z supérieur à 1000 puis 2200 sont sélectionnés. En fragmentant ces ions par CID, différents ions [Diimine<sup>R</sup>-Pd-H] sont obtenus pour les m/z supérieurs à 1000 (Figure 32 (a)). En revanche pour les m/z supérieurs à 2200, une seule espèce [Diimine-Pd-H] est observée (Figure 32(b)). Ainsi, ils ont pu montrer quelle diimine permettait de faire les chaînes de polyéthylène les plus longues.



**Figure 32** (a) Spectre des ions filles après CID sur les ions de  $m/z > 1000$  (b) Spectre des ions filles après CID sur les ions de  $m/z > 2200$

Une revue publiée en 2003 par P.Chen recense les exemples de screening de catalyseurs par spectrométrie de masse pour des réactions variées.<sup>[90]</sup> De plus J.N.H. Reek et al. ont publié en 2010 un article dans *Nature* dans lequel ils ont également évalué différentes phosphines pour l'alkylation allylique au palladium.<sup>[91]</sup> Dans cette étude, ils partent du principe que l'intermédiaire le moins stable sera le plus actif en catalyse. Cette étude est très intéressante puisque les résultats des tests catalytiques sont en accord avec les résultats obtenus en spectrométrie de masse.

Ainsi plusieurs études ont été réalisées sur la réaction de polymérisation de l'éthylène. Dans ces exemples l'espèce d'intérêt était un complexe contenant une liaison métal-alkyl ou métal-hydrure et l'insertion d'éthylène dans cette liaison était étudiée. Dans la réaction d'oligomérisation de l'éthylène par mécanisme de polymérisation dégénérée, l'espèce active supposée étant identique, une étude mécanistique par spectrométrie de masse similaire a été réalisée par Santos et al.<sup>[92]</sup> en 2015. Cette étude concerne un complexe de Ni<sup>II</sup> allyl cationique présentant de l'activité en oligomérisation par activation avec B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. L'espèce active [Ni-H]<sup>+</sup> a été observée. Cependant en ajoutant de l'éthylène sur le mélange complexe + activateur grâce à un microréacteur, aucune espèce de type [Ni-alkyl]<sup>+</sup> n'a été observée. Les auteurs émettent l'hypothèse que la courte durée de vie de ces espèces ne permet pas de les observer. Une étude par CAR avec de l'éthylène comme gaz réactif pourrait certainement permettre de les observer.

Pour résumer, les espèces actives de réaction de polymérisation de l'éthylène avec des complexes organométalliques au zirconium et au palladium ont pu être générées par différents

systèmes tels qu'un microréacteur ou une simple plaque en verre de microscope. Elles ont pu être observées en ESI-MS et leur activité catalytique a pu être montrée en réalisant des processus CAR en présence d'éthylène. Un système d'oligomérisation de l'éthylène au nickel a également été étudié par spectrométrie de masse et l'espèce active  $[\text{Ni-H}]^+$  a pu être observée. Contrairement aux résultats obtenus avec les réactions de polymérisation, les espèces  $[\text{Ni-ethyl}]^+$  ou  $[\text{Ni-butyl}]^+$  n'ont cependant pas pu être observées.

Pour conclure sur cette partie, la spectrométrie de masse est une technique qui a longtemps été dédiée à la caractérisation d'espèces chimiques. Depuis plusieurs années, des développements ont été effectués et il est aujourd'hui possible d'élucider des mécanismes réactionnels. Ainsi la spectrométrie de masse s'inscrit totalement dans ce projet de part ces deux aspects. En effet, elle va pouvoir nous permettre de caractériser des complexes de nickel par HRMS grâce à l'analyseur de masse FTICR mais également d'étudier des mécanismes réactionnels suivant différentes approches : en analysant un milieu réactionnel *ex situ* mais également en analyse *in situ* à l'aide d'un microréacteur.

## V. Conclusion

Pour conclure cette étude bibliographique, il n'existe que très peu d'exemples de nickellacycles formés par couplage oxydant de deux oléfines. Grubbs et al. ont tout de même montré qu'il était possible d'obtenir un métallacyclopentane en mettant le complexe tricoordiné  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$  sous pression d'éthylène. Cependant cette étape de couplage oxydant semble être la plus difficile à réaliser dans le cycle catalytique d'obtention de butène-1.

D'autre part, Grubbs et al. ont étudié la dégradation de nickellacycles synthétisés par alkylation avec du dilithiobutane de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)_2(\text{Cl})_2]$ . Ils ont montré que les produits de dégradation dépendent du nombre de coordination du centre métallique et que du butène-1 pouvait être formé à partir du complexe de nickel tricoordiné. De plus, Ogoshi et al., dans leur étude de co-trimérisation entre l'éthylène et le tétrafluoroéthylène, ont également montré qu'un intermédiaire réactionnel était un nickellacycle tricoordiné.

Ainsi, le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  semble être un point de départ intéressant pour l'étude des intermédiaires intervenant dans le couplage oxydant. Une étude théorique sur des complexes portant des ligands de type phosphine-iminophosphorane a tout de même montré que la barrière énergétique à franchir pour former le nickellacycle est plus faible pour les couples  $\text{Ni}^{\text{I+}}/\text{Ni}^{\text{III+}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II++}}/\text{Ni}^{\text{IV++}}$ .

Concernant le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , il n'a été isolé qu'avec  $\text{L}=\text{PCy}_3$ . En revanche, de nombreux complexes de type  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_2]$  ont été étudiés et, dans certains cas, le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  a pu être obtenu par déplacement des oléfines en présence d'éthylène. D'autre part, différentes méthodes d'accès à des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques ont été développées et devraient nous permettre d'accéder à l'intermédiaire  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  pour évaluer sa capacité à réaliser l'étape de couplage oxydant.

Finalement, de nombreuses techniques ont permis d'étudier la réactivité de plusieurs intermédiaires réactionnels de réactions d'oligomérisation et de polymérisation de l'éthylène. Malheureusement, en interne, nous ne disposons pas de spectromètre de masse qui permet de réaliser des processus CAR avec l'éthylène. Les activations *ex situ* ou par microréacteurs sont donc envisagées.

## Références

- [1] a) S. M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353; b) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613; c) A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2009**, *64*, 649; d) A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2412; e) K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256*, 2994; f) D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321; g) W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235.
- [2] G. Wilke et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 151.
- [3] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 466.
- [4] Convers A, Commereuc D, Torck B, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1994**, *49*, 437.
- [5] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1990**, 1715.
- [6] C. O. Carter, (1980) US 4242531 (1985) US 4538018.
- [7] P. Braunstein, Y. Chauvin, S. Mercier, A. De Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1994**, *19*, 2203.
- [8] F. X. Cai, C. Lepetit, M. Kermarec, D. Olivier, *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 93.
- [9] J. Rabeah, J. Radnik, V. Briois, D. Maschmeyer, G. Stochniol, S. Peitz, H. Reeker, C. La Fontaine, A. Brückner, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8224.
- [10] B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem* **1979**, *17*, 105.
- [11] Vitaliy V. Saraev, Petr B. Kraikivskii, a Vadim V. Annenkov, b Stanislav N. Zelinskiy, a, *Arkivov* **2005**, *2005*, 41.
- [12] V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, V. V. Annenkov, A. I. Vil'ns, D. A. Matveev, E. N. Danilovtseva, T. G. Ermakova, N. P. Kuznetsova, K. Lammertsma, *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 712.
- [13] a) V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, I. Svoboda, A. S. Kuzakov, R. F. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12449; b) V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, D. A. Matveev, S. K. Petrovskii, S. V. Fedorov, *Russ. J. Coord. Chem.* **2008**, *34*, 712.
- [14] F. K. Schmidt, L. B. Belykh, M. Gomboogii, Y. Y. Titova, *Kinet Catal* **2010**, *51*, 235.
- [15] F. K. Schmidt, Y. Y. Titova, L. B. Belykh, *Kinet Catal* **2016**, *57*, 61.
- [16] R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 7416.
- [17] R. H. Grubbs, A. Miyashita, M.-I. M. Liu, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3863.
- [18] R. H. Grubbs, A. Miyashita, M. Liu, P. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 2418.
- [19] R. H. Grubbs, A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 1300.
- [20] R. J. McKinney, D. L. Thorn, R. Hoffmann, A. Stockis, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2595.
- [21] F. Bernardi, A. Bottoni, I. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7770.
- [22] V. Tognetti, A. Buchard, A. Auffrant, I. Ciofini, P. Le Floch, C. Adamo, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2107.
- [23] a) V. Dimitrov, A. Linden, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2631; b) H. F. Klein, A. Bickelhaupt, M. Lemke, T. Jung, C. Röhr, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 467.
- [24] M. Ohashi, T. Kawashima, T. Taniguchi, K. Kikushima, S. Ogoshi, *Organometallics* **2015**, *34*, 1604.
- [25] M. Ohashi, H. Shirataki, K. Kikushima, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6496.
- [26] a) M. J. Doyle, J. McMeeking, P. Binger, *J. C. S. Chem. Comm.* **1976**, 376; b) P. Binger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 309.

- [27] A. Tenaglia, E. Terranova, B. Waegell, *J. Mol. Catal.* **1987**, *40*, 281.
- [28] M. Hollering, B. Dutta, F. E. Kühn, *Coordin. Chem. Rev.* **2016**, *309*, 51.
- [29] a) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 203; b) H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 771.
- [30] R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Gorls, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2006**, 2510.
- [31] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2199.
- [32] S. Y. T. Lee, M. Cokoja, M. Drees, Y. Li, J. Mink, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1275.
- [33] S. Y. T. Lee, A. A. Ghani, V. D'Elia, M. Cokoja, W. A. Herrmann, J.-M. Basset, F. E. Kühn, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3512.
- [34] D. Jin, T. J. Schmeier, P. G. Williard, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Organometallics* **2013**, *32*, 2152.
- [35] P. N. Plessow, L. Weigel, R. Lindner, A. Schäfer, F. Rominger, M. Limbach, P. Hofmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 3327.
- [36] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. E. Bodizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schafer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017.
- [37] C. Hendriksen, E. A. Pidko, G. Yang, B. Schaffner, D. Vogt, *Chemistry* **2014**, *20*, 12037.
- [38] N. Huguët, I. Jevtovikj, A. Gordillo, M. L. Lejkowski, R. Lindner, M. Bru, A. Y. Khalimon, F. Rominger, S. A. Schunk, P. Hofmann et al., *Chemistry* **2014**, *20*, 16858.
- [39] I. Jevtovikj, S. Manzini, M. Hanauer, F. Rominger, T. Schaub, *Dalton trans.* **2015**, *44*, 11083.
- [40] S. Manzini, N. Huguët, O. Trapp, T. Schaub, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 7122.
- [41] S. Manzini, N. Huguët, O. Trapp, R. A. Paciello, T. Schaub, *Catal. Today* **2016**.
- [42] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [43] B. Bogdanovic, M. Kroner and G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.
- [44] S. Ogoshi, M. Morita, K. Inoue, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 662.
- [45] D. J. Brauer, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, 397.
- [46] C. Krüger and Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, 387.
- [47] B. Proft, K.-R. Pörschke, F. Lutz, C. Krüger, *Chem. Ber.*, 2667.
- [48] B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger **1980**, *191*, 449.
- [49] J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806.
- [50] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H. Maciejewski, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *605*, 221.
- [51] E. Dreher, B. Gabor, P. W. Jolly, C. Kopske, C. Krüger, A. Limberg, and R. Mynott, *Organometallics* **1995**, *14*, 1893.
- [52] A. P. Jarvis, D. M. Haddleton, J. A. Segal and A. McCarnley, *Dalton trans.* **1995**, *1*, 2033.
- [53] S. A. Johnson, M. E. Doster, J. Matthews, M. Shoshani, M. Thibodeau, A. Labadie and J. A. Hatnean, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 8135.
- [54] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 141.
- [55] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [56] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841.
- [57] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322.
- [58] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- [59] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723.

- [60] a) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523; b) L. Hintermann, *Beilstein journal of organic chemistry* **2007**, 3, 22; c) E. A. Mistryukov, *Mendeleev Commun.* **2006**, 16, 258.
- [61] U. Radius, F. M. Bickelhaupt, *Coordin. Chem. Rev.* **2009**, 253, 678.
- [62] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10490.
- [63] A. J. Arduengo, S. F. Camper, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391.
- [64] S. Caddick, F.G.N. Cloke, P. B. Hitchcock, A. K. de K. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5824.
- [65] N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2006**, 25, 4155.
- [66] M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, 31, 6312.
- [67] J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, 31, 806.
- [68] J. Kim, M. Halbherr, C. Gemel, R. A. Fischer, *Inorganic chemistry* **2015**, 54, 9675.
- [69] H. Kanai, *Chem. Commun.* **1972**, 203.
- [70] M. Aresta, C. F. Nobile, A. Sacco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 12, 167.
- [71] E. Nicolas, A. Ohleier, F. D'Accriscio, A.-F. Pécharman, M. Demange, P. Ribagnac, J. Ballester, C. Gosmini, N. Mézailles, *Chemistry* **2015**, 21, 7690.
- [72] B. Corain, M. Bressan, P. Rigo, and A. Turco, *Chem. Commun.* **1968**, 509.
- [73] P. Heimbach, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 586.
- [74] R. Beck, M. Shoshani, J. Krasinkiewicz, J. A. Hatnean, S. A. Johnson, *Dalton trans.* **2013**, 42, 1461.
- [75] B. R. Dible, M. S. Sigman, A. M. Arif, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3774.
- [76] V. V. Saraev, P. B. Kraikivskii, S. N. Zelinskii, A. I. Vil'ms, D. A. Matveev, A. Y. Yunda, A. A. Fedonina, K. Lammertsma, *Russ J Coord Chem* **2006**, 32, 397.
- [77] M. Rovira, S. Roldán-Gómez, V. Martin-Diaconescu, C. J. Whiteoak, A. Company, J. M. Luis, X. Ribas, *Chemistry* **2017**, 23, 11662.
- [78] R. M. Stolley, J. M. Darmon, P. Das, M. L. Helm, *Organometallics* **2016**, 35, 2965.
- [79] Y. Ganushevich, V. Miluykov, D. Yakhvarov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 376, 118.
- [80] W. J. M. Blackaby, S. Sabater, R. C. Poulten, M. J. Page, A. Folli, V. Krewald, M. F. Mahon, D. M. Murphy, E. Richards, M. K. Whittlesey, *Dalton trans.* **2018**, 47, 769.
- [81] *Inorg. Synt.*, 33, 77.
- [82] A.E.Gerbase, R.F. Souza, E.J.S. Vichi, F.V Cunha, *Angew. Makromol. Chem* **1996**, 239, 33.
- [83] D. Feichtinger, D. A. Plattner, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7125.
- [84] H.Sinn, W.Kaminsky, H-J.Vollmer, and R.Woldti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 390.
- [85] L. S. Santos, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 977.
- [86] L. S. Santos, J. O. Metzger, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2008**, 22, 898.
- [87] a) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169; b) L.K. Johnson, C. M. Killian, and M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [88] J. Jiang, H. Zhang, M. Li, M. T. Dulay, A. J. Ingram, N. Li, H. You, R. N. Zare, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 8057.
- [89] C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2253.
- [90] P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2832.
- [91] J. Wassenaar, E. Jansen, W.-J. van Zeist, F. M. Bickelhaupt, M. A. Siegler, A. L. Spek, Reek, Joost N H, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 417.

- [92] M. A. Escobar, O. S. Trofymchuk, B. E. Rodriguez, C. Lopez-Lira, R. Tapia, C. Daniliuc, H. Berke, F. M. Nachtigall, L. S. Santos, R. S. Rojas, *ACS Catal.* **2015**, 7338.

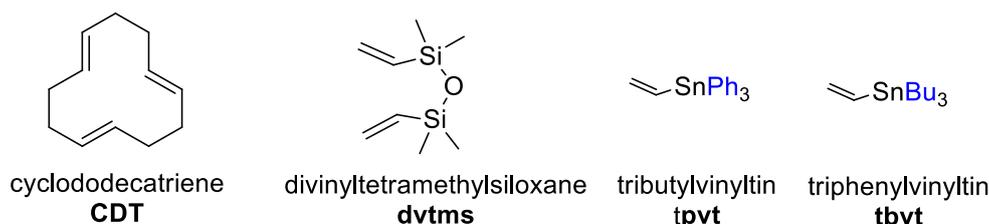


## **Chapitre II : Accès à des complexes de Ni<sup>0</sup> trigonaux et étude de leurs réactivité par rapport à l'éthylène**



## I. Introduction

Comme nous l'avons montré dans notre étude bibliographique, les complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  devraient être capables de réaliser l'étape élémentaire de couplage oxydant pour former un métallacyclopentane, reconnu comme un intermédiaire clé dans les réactions d'oligomérisation sélective de l'éthylène.<sup>[1]</sup> Dans ce premier chapitre, nous avons développé une stratégie d'accès au complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  par stabilisation du fragment  $[\text{Ni}(\text{L})]$  en utilisant les différentes oléfines stabilisantes décrites dans la Figure 33.



**Figure 33** Oléfines considérées pour stabiliser le fragment  $[\text{Ni-L}]$

Nous avons synthétisé une large bibliothèque de complexes de type  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_n]$  afin de pouvoir évaluer l'importance des propriétés électroniques et stériques du ligand L dans l'étape élémentaire de couplage oxydant. D'après une étude préliminaire réalisée par DFT, il semblerait que des ligands de type L avec un encombrement stérique important et un fort pouvoir  $\sigma$ -donneur pourraient favoriser l'étape de couplage oxydant. Ainsi, les ligands L considérés sont les phosphines tertiaires et les carbènes N-hétérocycliques (NHC).

Nous avons ensuite étudié la substitution des oléfines stabilisantes pour accéder au complexe d'intérêt  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  à partir des complexes isolés  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_n]$ . Cette étude mécanistique a été réalisée à travers un suivi cinétique sous pression d'éthylène par RMN et une étude théorique par modélisation moléculaire (DFT) qui a permis de rationaliser les résultats expérimentaux.

Nous avons finalement évalué l'activité catalytique des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_n]$  dans un réacteur de type semi-batch sous forte pression d'éthylène.

## II. Stabilisation du fragment [Ni(L)] par des oléfines

### 1. Synthèse de complexes [Ni(PR<sub>3</sub>)(oléfine)<sub>n</sub>]

La première approche envisagée est celle qui avait été décrite dans les années 60 par Wilke et al. et qui avait permis d'isoler le complexe [Ni(PCy<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]. La stratégie est d'isoler le complexe [Ni(L)(cdt)] (cdt = trans, trans, trans-1,5,9-cyclododecatriène) puis, en présence d'éthylène, de déplacer le cdt. La synthèse a été décrite avec L=PPh<sub>3</sub> (Schéma 20).<sup>[2]</sup>

Pour obtenir le complexe [Ni(cdt)], la première étape est la réduction de [Ni(acac)<sub>2</sub>] en présence de cdt. Elle a été réalisée avec succès : un mélange rouge vif constitué de 50% de [Ni(cdt)] et de 50% de cdt a été obtenu (caractérisation RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et HSQC). Afin de le purifier nous devons réaliser une sublimation comme préconisé par les auteurs. Malheureusement, le solide obtenu étant très sensible à la température et à la lumière, les tentatives de sublimation n'ont pas abouties. Des cristaux rouges ont cependant pu être obtenus à -34°C mais ces derniers se dégradent très rapidement à température ambiante. Le mélange de [Ni(cdt)] et cdt a tout de même été placé en présence de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) mais un mélange de produits non identifiables en RMN a été obtenu. Cette voie a été abandonnée en raison de la difficulté de manipulation du [Ni(cdt)] et de la très grande instabilité des complexes obtenus.

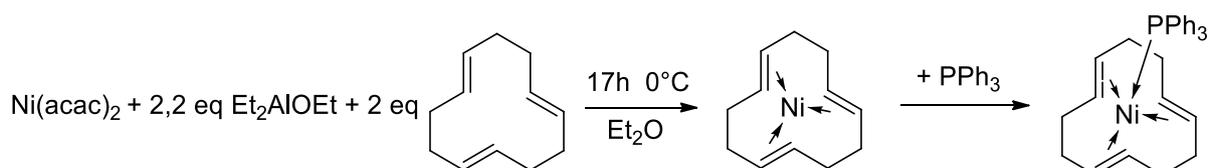


Schéma 20 Stratégie de synthèse du complexe [Ni(PPh<sub>3</sub>)(cdt)]

La deuxième approche envisagée met en œuvre un composé bis-oléfinique : le divinyltétraméthylsiloxane (dvtms). Ce composé a permis de stabiliser différents complexes de métaux du groupe 10 notamment. La méthode de synthèse décrite par Lappert et al. en 1997 est présentée dans le Schéma 21.<sup>[3]</sup>

Avec PCy<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> et P*i*Pr<sub>3</sub>, nous observons une conversion quantitative par RMN <sup>31</sup>P du brut réactionnel après 20 minutes. Après évaporation du solvant les huiles obtenues ont été précipitées en ajoutant du pentane à température ambiante. Les complexes **C1**, **C2** et **C3** sont isolés sous forme de solides jaunes et ils ont été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C et <sup>31</sup>P. Les différences de rendement peuvent être expliquées par la solubilité de chaque complexe dans le pentane utilisé comme solvant de lavage.

La synthèse a également été réalisée en présence de P*t*Bu<sub>3</sub>. Malheureusement, le complexe [Ni(P*t*Bu<sub>3</sub>)(dvtms)] n'a pas pu être isolé. En effet, même après avoir laissé la réaction durant un temps bien plus long (48h), et en ayant chauffé pendant 4h à 90°C, un nouveau signal de très faible intensité est apparu en RMN <sup>31</sup>P mais n'a pas pu être identifié (trop faible concentration). Le signal largement majoritaire est la phosphine libre.

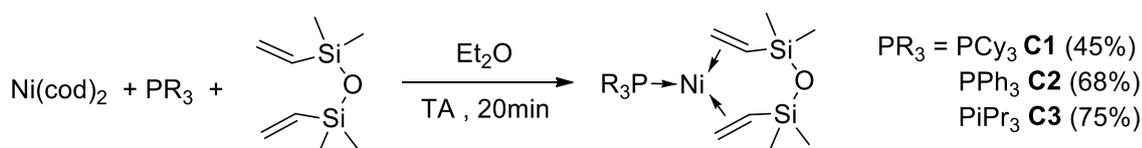


Schéma 21 Synthèse des complexes C1-C3

Dans une troisième approche, nous avons considéré les composés vinyliques de type  $CH_2=CHSnR_3$ . Les deux composés vinyl-Sn considérés sont le tributyl(vinyl)tin (tbvt) et triphényl(vinyl)tin (tpvt). Des complexes de type  $[Ni(PR_3)(CH_2=CHSnR_3)_2]$  ont déjà été synthétisés et utilisés par Johnson et al. pour la stannylation du pentafluorobenzène.<sup>[4]</sup> La méthode de synthèse décrite est similaire à celle des complexes  $[Ni(PR_3)(dvtms)]$  (Schéma 22).

De cette manière les complexes **C5-C7** ont été synthétisés et comme il est décrit dans la littérature, lorsque  $R' = nBu$  les complexes sont isolés sous formes d'huiles oranges très visqueuses. Les rendements n'ont donc pas été calculés mais dans tous les cas, par analyse du brut réactionnel par RMN  $^{31}P$  nous avons observé une conversion quantitative. D'autre part lorsque  $R' = Ph$ , les complexes **C8-C11** ont été isolés sous forme de solides jaune-orange. Les rendements isolés après lavages avec du pentane sont indiqués entre parenthèses dans le Schéma 22. Les différences de rendements peuvent être expliqués par les différences de solubilités des complexes dans le solvant de lavage. Tous les complexes ont été caractérisés par RMN  $^1H$ ,  $^{31}P$  et  $^{13}C$  et également par analyse élémentaire.

Nous avons essayé de synthétiser le complexe  $[Ni(PtBu_3)(CH_2=CHSnBu_3)_2]$ . Cependant, la coordination de la phosphine  $PtBu_3$  sur le nickel n'est pas observée. On pourrait penser que l'encombrement stérique apporté par les composés vinyliques (dvtms, tbvt ou tpvt) empêche la coordination de la phosphine  $PtBu_3$  qui est très volumineuse.

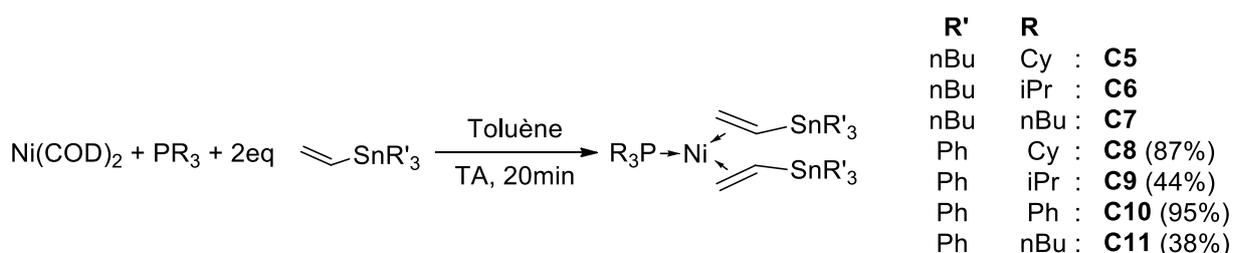
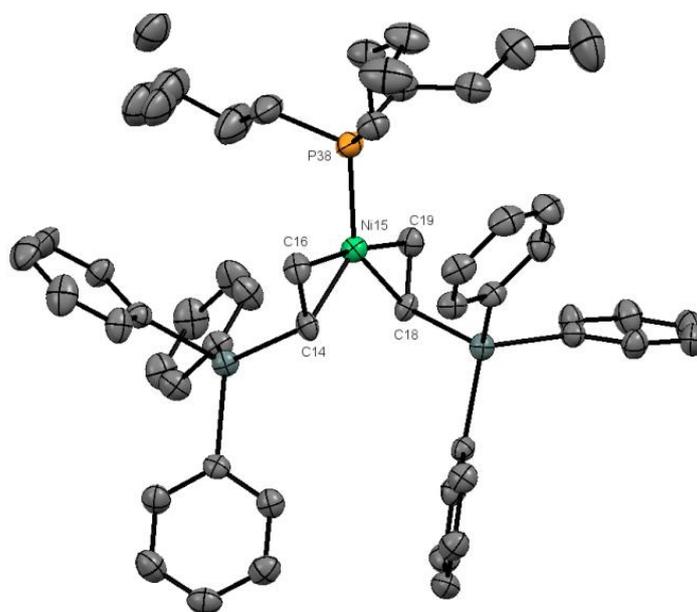


Schéma 22 Synthèse des complexes C5-C11

Des monocristaux du complexe **C11** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution concentrée de toluène. L'analyse par diffraction aux rayons X permet de confirmer la structure trigonale du complexe **C11**. Les angles mesurés  $P-Ni-tpvt^1$   $110.31^\circ$ ,  $P-Ni-tpvt^2$   $117.31^\circ$  et  $tpvt1-Ni-tpvt^2$   $132.38^\circ$  (avec  $tpvt^1$  et  $tpvt^2$  le centre des doubles liaisons coordonnées) montrent que la structure du complexe est trigonale déformée. L'angle de  $132.38^\circ$  entre les deux ligands  $tpvt$  montre que la déformation est certainement due à l'encombrement stérique apporté par les substituants phényles des deux ligands  $tpvt$  (Figure 34).

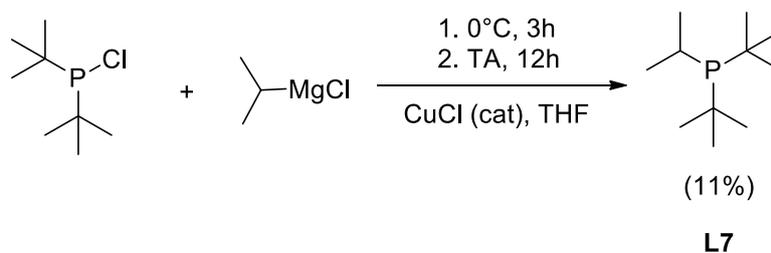


**Figure 34** Vue ORTEP du complexe **C11**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances des liaisons [Å] et angles [°] : Ni-P 2.1731(17), Ni-C16 1.990(6), Ni-C14 1.980, Ni-C18 1.982, Ni-C19 1.996(5), C14-C16 1.410(8), C18-C19 1.386(8), P-Ni-C16 89.74,(18) P-Ni-C14 130.88(17), P-Ni-C19 97.61(18), P-Ni-C18 137.01(17), C18-Ni-C14 92,0(2).

## 2. Utilisation de ligands avec des encombrements stériques et des pouvoirs $\sigma$ -donneurs plus importants

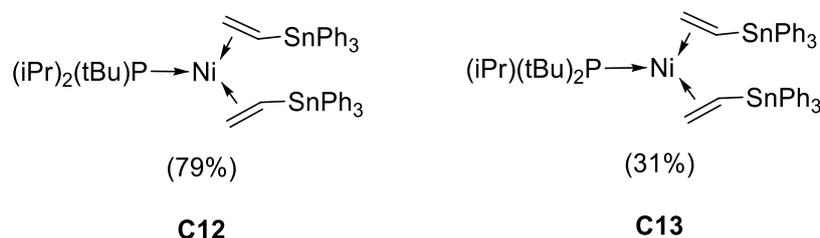
Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, des ligands avec un encombrement stérique important et fort pouvoir  $\sigma$ -donneur pourraient favoriser l'étape du couplage oxydant. Nous avons ainsi considéré la synthèse des complexes de  $\text{Ni}^0$  stabilisés par l'oléfine tpvt avec des ligands possédants ces propriétés.

Etant donné que nous avons montré qu'il n'est pas possible de coordiner la phosphine  $\text{P}t\text{Bu}_3$  sur le  $\text{Ni}^0$ , nous avons considéré l'utilisation des phosphines  $\text{P}(t\text{Bu})_2(i\text{Pr})$  (**L7**) et  $\text{P}(t\text{Bu})(i\text{Pr})_2$  (**L8**). La phosphine  $\text{P}(t\text{Bu})_2(i\text{Pr})$  (**L7**) n'étant pas commerciale, nous l'avons synthétisée en faisant réagir le di-tert-butylchlorophosphine avec du chlorure d'isopropyl magnésium dans le THF. Une quantité importante d'oxyde de phosphine a été formée lors de la synthèse (observé par RMN  $^{31}\text{P}$ ) et une filtration sur silice a été nécessaire. Ceci pourrait expliquer en partie le faible rendement obtenu (Schéma 23).<sup>[5]</sup>



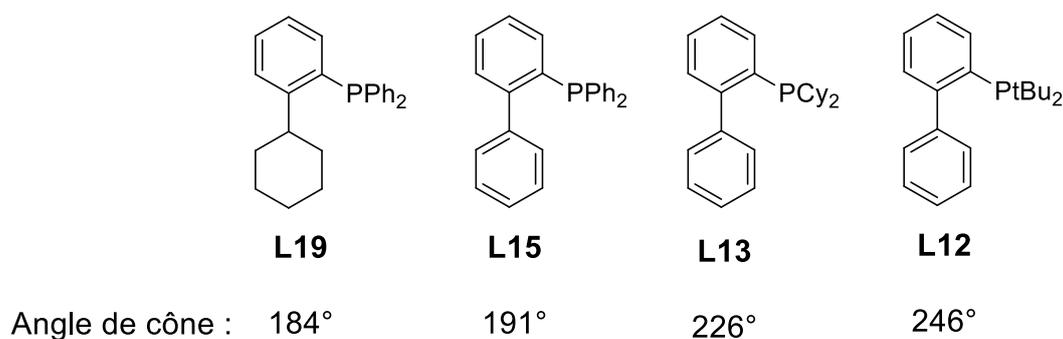
**Schéma 23** Synthèse du ligand  $\text{P}(t\text{Bu})_2(i\text{Pr})$  (**L7**)

Nous avons pu isoler proprement les complexes **C12** et **C13** en utilisant la même méthode de synthèse que celle décrite pour les complexes **C8-C11**. Les complexes **C12** et **C13** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$ . Les rendements isolés sont indiqués entre parenthèses (Figure 35).



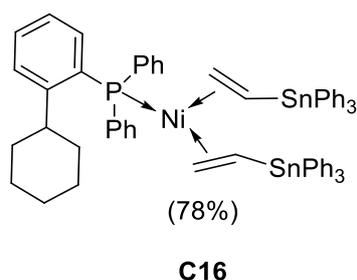
**Figure 35** Structures et rendements de synthèse des complexes **C12** et **C13**

Nous avons également considéré l'utilisation des phosphines très encombrées développées par Buchwald et al.<sup>[6]</sup> Nous nous sommes intéressés en particulier aux phosphines **L12**, **L13**, **L15** et **L19** (Figure 36).



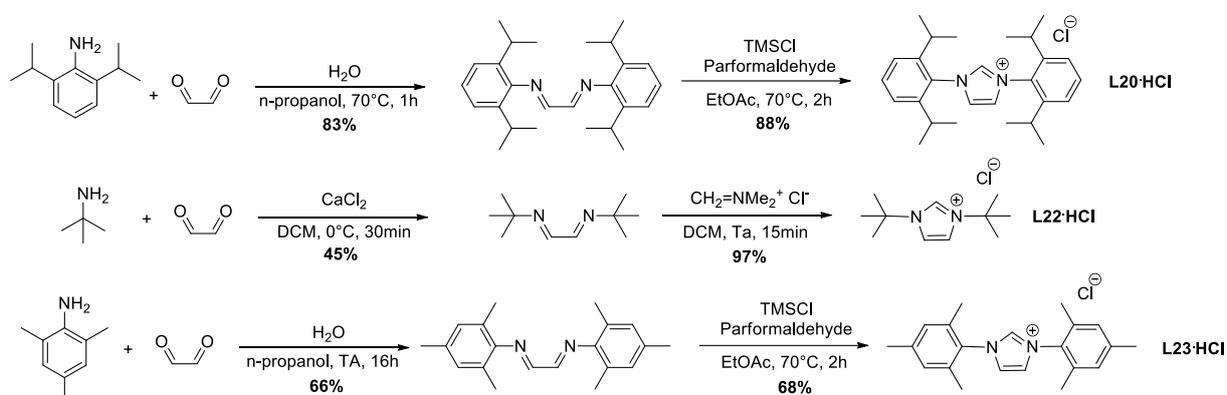
**Figure 36** Structures des phosphines **L12**, **L13**, **L15** et **L19** et leur angle de cône

La méthode de stabilisation du fragment  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)]$  par le vinyl-étain tpvt a également été utilisée ici. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{L12})(\text{tpvt})_2]$  n'a pas pu être formé. L'encombrement stérique de cette phosphine semble trop important. Avec le ligand **L13**, une conversion de 97% a été observée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Cependant l'analyse en RMN  $^1\text{H}$  du complexe obtenu montre la présence non négligeable de tpvt libre malgré plusieurs lavage au pentane. Avec le ligand **L15**, nous observons par analyse du brut réactionnel en RMN  $^{31}\text{P}$  la conversion de la phosphine libre à 78%. Malheureusement le produit n'a pas pu être identifié car il a été dégradé sous la forme de  $\text{Ni}^0$  noir lors de la purification. Avec la phosphine **L19**, le complexe **C16** a pu être isolé et caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{31}\text{P}$  (Figure 37). Etant donné que le ligand **L19** possède un encombrement stérique plus important que le ligand  $\text{PtBu}_3$ , il semblerait que l'accès aux structures trigonales de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{oléfine})_2]$  repose sur des éléments stériques mais également électroniques.



**Figure 37** Structure et rendement de synthèse du complexe **C16**

La dernière classe de ligands envisagée est la famille des NHC. Comme il a été évoqué dans la partie bibliographique, la synthèse des ligands NHC se fait à partir des sels d'imidazolium correspondants. Les synthèses des sels d'imidazolium réalisées sont décrites dans la Figure 38.



**Figure 38** Synthèse des sels d'imidazolium

La déprotonation des sels d'imidazolium pour former les NHC est une étape très délicate à mettre en œuvre. En effet, les NHC sont des composés instables et souvent difficiles à isoler. Nous avons fait réagir le NHC formé en solution sans l'isoler. Les sels formés lors de la déprotonation sont simplement filtrés et les NHC libres sont ajoutés au mélange  $[\text{Ni}(\text{cod})_2] + \text{tpvt}$ . De cette manière, les complexes **C17-C19** ont été obtenus (Figure 39). Le complexe **C17** a pu être isolé sous la forme d'un solide gris clair après lavage dans le pentane. Il a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . La synthèse et la purification des complexes **C18** et **C19** a été réalisée de la même manière que pour **C17** mais dans ces deux cas de nombreux signaux non identifiés ont été observés par RMN  $^1\text{H}$ . Il semblerait que des produits de dégradation des ligands NHC soient présents.



### 3. Comparaison des propriétés des ligands L par RMN $^{13}\text{C}$

Les ligands de type phosphines tertiaires sont des ligands très intéressants puisque leurs propriétés stériques et électroniques peuvent être ajustées aisément en modifiant les substituants de l'atome de phosphore. Ainsi grâce à cette grande variété, la sélectivité de certaines réactions peut-être parfaitement contrôlée en choisissant les substituants adaptés. Dans certains cas, la réactivité peut être modifiée en changeant ces substituants.

Pouvoir quantifier les propriétés électroniques de ces ligands est donc crucial. Parmi les différentes techniques qui permettent de quantifier les effets électroniques de ces ligands c'est le « Tolman electronic parameter » (TEP) qui est le plus utilisé.<sup>[7]</sup> Il s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$  car il correspond à la fréquence d'élongation  $A_1$  de la liaison C=O en trans par rapport à la phosphine dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{CO})_3]$ . Cette méthode repose sur le fait que la densité électronique du ligand  $\text{PR}_3$  est transférée au métal mais également à l'orbitale  $\pi^*$  des ligands CO.

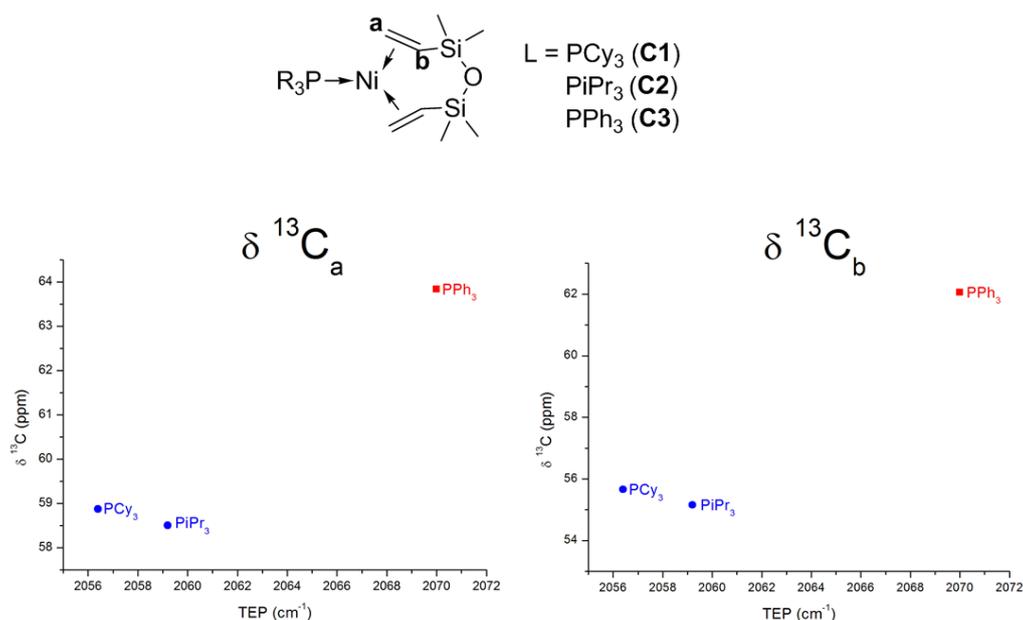
Le TEP d'un certain nombre de phosphines a été mesuré expérimentalement. Cependant pour certaines phosphines originales ils n'ont pas été déterminés. Grâce à la formule suivante nous avons pu estimer les TEP des phosphines  $\text{PtBu}_2\text{iPr}$  et  $\text{PtBu}\text{iPr}_2$ .

$$TEP_{\text{PX}^1\text{PX}^2\text{X}^3} = TEP_{\text{PtBu}_3} + \sum_{i=1}^3 \chi_{\text{X}^i}$$

Etant donné que  $TEP(\text{PtBu}_3)$  est la référence et que nous connaissons  $TEP(\text{PtPr}_3)$  on peut en déduire  $\chi_{\text{tBu}} = 0 \text{ cm}^{-1}$  et  $\chi_{\text{iPr}} = 1,03 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons ensuite pu calculer  $TEP(\text{PtBu}_2\text{iPr}) = 2057 \text{ cm}^{-1}$  et  $TEP(\text{PtBu}\text{iPr}_2) = 2058 \text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, pour la phosphine **L19** nous avons fait l'approximation suivante :  $TEP(\text{L19}) = TEP(\text{PPh}_3) = 1070 \text{ cm}^{-1}$ .

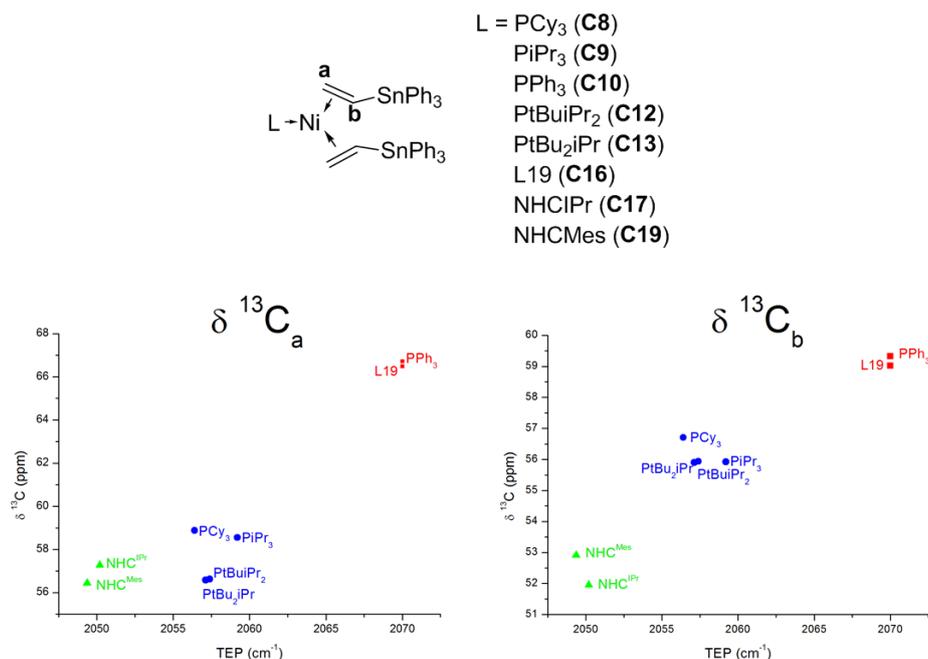
Dans les complexes **C1-C3**, on peut penser que par analogie aux complexes  $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)]$  la densité du ligand  $\text{PR}_3$  est transférée aux orbitales  $\pi^*$  des oléfines du ligand dtvms. Le déplacement chimique en  $^{13}\text{C}$  des carbones oléfiniques étant fortement dépendant de la densité électronique de la liaison C=C, on devrait pouvoir quantifier les effets électroniques du ligand  $\text{PR}_3$  par RMN  $^{13}\text{C}$ .

Dans le cas des alkyl-phosphines  $\text{PCy}_3$  et  $\text{PiPr}_3$  (**C1** et **C3**), les déplacements chimiques des carbones oléfiniques CH et  $\text{CH}_2$  sont plus faibles que pour l'aryl-phosphine  $\text{PPh}_3$  (**C2**) (Figure 41). Cela signifie que les carbones oléfiniques dans les complexes **C1** et **C3** sont plus blindés que dans le complexe **C2** et donc que les oléfines sont plus riches en électrons dans **C1** et **C3** que dans **C2**. La densité électronique transférée par les alkyl-phosphines aux oléfines est donc plus importante que celle transférée par les aryl-phosphines. Cela permet de confirmer que les alkyl-phosphines sont plus donneuses que les aryl-phosphines.



**Figure 41** Représentation du déplacement chimique en RMN <sup>13</sup>C des CH<sub>2</sub> (C<sub>a</sub>) et CH (C<sub>b</sub>) en fonction du Paramètre électronique de Tolman (TEP) dans les complexes [Ni(L)(dvtms)]

D'autre part en comparant les déplacements chimiques des carbones oléfiniques dans les complexes **C8**, **C9**, **C10**, **C12**, **C13**, **C16**, **C17** et **C19** comprenant les ligands tpvt, nous observons qu'ils sont plus faibles avec les alkyl-phosphines PCy<sub>3</sub>, PiPr<sub>3</sub>, PtBu<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub> et PtBu<sub>2</sub>iPr (**C8**, **C9**, **C12** et **C13**) qu'avec les aryl-phosphine PPh<sub>3</sub> et **L19** (**C10** et **C16**), confirmant l'effet σ-donneur supérieur des alkyl-phosphines sur les aryl-phosphines. De plus il est globalement encore plus faible avec les ligands NHC (**C17** et **C19**) (Figure 42). Cela montre également que les ligands NHC sont plus donneurs que les phosphines. On notera tout de même une anomalie pour les phosphines mixtes PtBu<sub>i</sub>Pr<sub>2</sub> et PtBu<sub>2</sub>iPr puisque les déplacements chimiques des C<sub>a</sub> dans les complexes **C12** et **C13** sont équivalents à ceux des complexes coordonnés un ligand NHC (**C17** et **C19**).



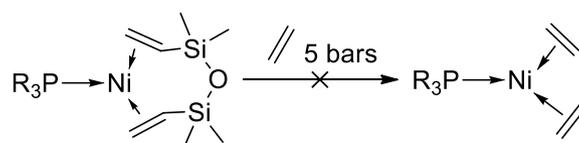
**Figure 42** Représentation du déplacement chimique en RMN <sup>13</sup>C des CH<sub>2</sub> (C<sub>a</sub>) et CH (C<sub>b</sub>) en fonction du Paramètre électronique de Tolman TEP dans les complexes [Ni(L)(tpvt)<sub>2</sub>]

Cette méthode nous a permis de pouvoir tirer des tendances générales sur les effets électroniques donneurs de différentes classes de ligands : alkyl-phosphines, aryl-phosphines et NHC. Cependant la méthode présentée ne permet pas de quantifier avec précision les effets électroniques puisque l'on remarque qu'on sein d'une même classe de ligand il n'est pas possible de corrélérer les déplacement chimiques <sup>13</sup>C des oléfines dans les complexes **C1-C3**, **C8-C10**, **C12-C13**, **C16-C17** et **C19** avec le TEP des ligands L. Une étude réalisée par O.Eisentstein et al. a montré récemment que le lien entre le déplacement chimique en RMN et la structure électronique d'une oléfine est très complexe et dépend de nombreux paramètres.<sup>[8]</sup>

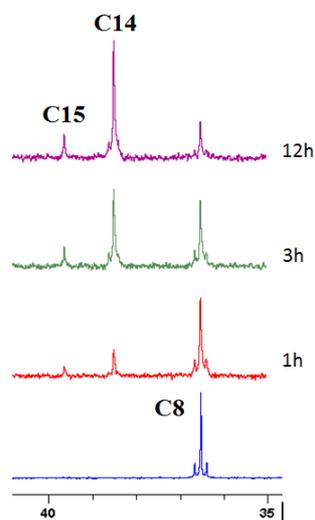
### III. Substitution des oléfines stabilisantes et accès à l'espèce d'intérêt [NiL(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

#### 1. Etude cinétique du déplacement par RMN

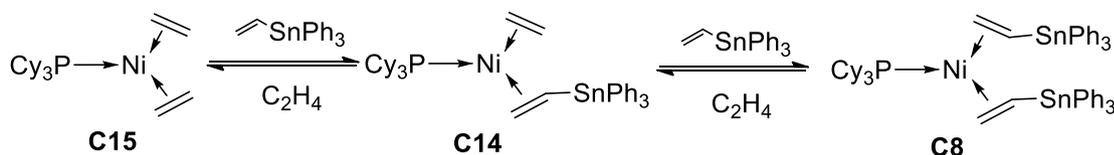
Nous avons étudié le déplacement du composé dvtms à partir des complexes **C1-C3** en présence d'éthylène. Les complexes sont dissous dans du toluène-d<sub>8</sub> et placés dans des tubes RMN capables de résister à 5 bars de pression pour un suivi par RMN <sup>31</sup>P et <sup>1</sup>H. Dans ces conditions, environ 6 équivalents d'éthylène sont présents par rapport au nickel. Après 72h, à température ambiante et sous pression d'éthylène aucune modification du spectre RMN n'est observée. De plus des spectres RMN <sup>31</sup>P ont été enregistrés à 50°C sous 5 bars d'éthylène et comme à température ambiante, aucun nouveau signal n'est apparu. Le composé bis-oléfinique dvtms ne peut donc pas être déplacé par l'éthylène dans ces conditions (Schéma 24).

Schéma 24 Comportement des complexes **C1**, **C2** et **C3** sous pression d'éthylène

En partant du complexe **C8**, comprenant deux ligands tpvt, sous 5 bars d'éthylène (5 eq vs Ni) nous observons à température ambiante la substitution des ligands tpvt par l'éthylène. Les nouveaux complexes formés ont pu être aisément identifiés grâce aux satellites observés en RMN  $^{31}\text{P}$ . En effet, l'abondance des isotopes  $^{117}\text{Sn}$  et  $^{119}\text{Sn}$  (16,3%) possédant un spin nucléaire  $I=1/2$ , permet d'observer le couplage  $^3\text{J Sn-P}$  (32,4 Hz) par RMN  $^{31}\text{P}$  lorsque un ou plusieurs ligand tpvt est coordonné au fragment  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)]$ . Le nombre de ligands tpvt coordonnés peut ainsi être évalué en mesurant l'intensité relative des satellites par rapport au signal le plus intense. Pour le complexe coordonné par le ligand  $\text{PCy}_3$ , les déplacements chimiques mesurés pour les différents complexes sont donc 36,6 ppm pour **C8**, 38,6 ppm pour **C14** et 39,7 ppm pour **C15** (Figure 43).

Figure 43 Etude du complexe du complexe **C8** sous 5 bars d'éthylène par RMN  $^{31}\text{P}$ 

Ainsi, lorsque le complexe **C8** est placé en présence d'éthylène l'équilibre décrit dans le Schéma 25 se met en place.

Schéma 25 Equilibre entre les complexes **C8**, **C14** et **C15**

Des résultats similaires ont été obtenus avec les complexes de type  $[\text{NiL}(\text{tpvt})_2]$  **C5-C7**, **C9** **C12-C13**, et **C16** et également avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHCIPr})(\text{tpvt})_2]$  (**C17**) (suivi par RMN  $^1\text{H}$ ). Les suivis RMN sous pression d'éthylène pour ces complexes sont présentés dans la partie expérimentale.

D'autre part, en ajoutant deux équivalents de ligand tpvt sous bullage d'éthylène au complexe **C15** (formé en solution par la méthode de réduction organique décrite dans le chapitre III), nous remarquons que l'éthylène est substitué quasiment intégralement par les ligands tpvt pour former les complexes **C14** et **C8** (Figure 44).

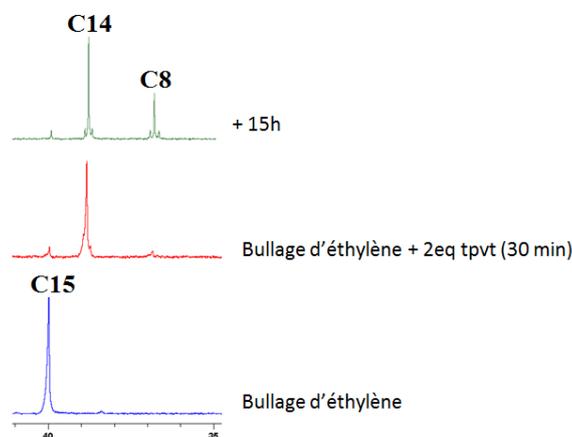
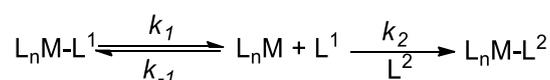


Figure 44 Suivi RMN  $^{31}\text{P}$  substitution à partir de **C15**

Nous nous sommes ensuite intéressés aux mécanismes et à la cinétique régissant ces substitutions de ligand. En général, la substitution de ligand sur des complexes à 16 électrons se fait via un mécanisme de type associatif.<sup>[9]</sup> Des exemples de la littérature montrent que dans le cas de complexes plans où la position axiale est très encombrée le mécanisme de substitution dissociatif est favorisé.<sup>[10]</sup> Sur les structures des complexes **C11** et **C17** obtenus par DRX on voit bien que la position axiale est très encombrée par les groupements Ph des ligands tpvt (Figure 34 et Figure 40). Nous avons donc décidé de faire l'hypothèse d'un mécanisme de substitution dissociatif.

Dans un mécanisme de substitution dissociatif, la formation de l'intermédiaire réactionnel  $[\text{ML}_n]$  par dissociation du ligand  $\text{L}^1$  est lente. Elle est suivie de la coordination rapide du ligand  $\text{L}^2$ , les ligands  $\text{L}^1$  et  $\text{L}^2$  étant des ligands neutres à deux électrons de type L :



En faisant l'approximation des états quasi-stationnaires sur l'intermédiaire insaturé  $[\text{ML}_n]$ , la loi de vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$v = -\frac{d[\text{L}_n\text{ML}^1]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{L}_n\text{ML}^1] [\text{L}^2]}{k_{-1} [\text{L}^1] + k_2 [\text{L}^2]}$$

En fonction de l'importance relative des termes de la somme du dénominateur on a un ordre général de réaction de 0, 1 ou d'un ordre intermédiaire. En se plaçant en large excès du ligand de substitution  $\text{L}^2$  le terme  $k_2 [\text{L}^2]$  est plus important que le terme  $k_{-1} [\text{L}^1]$  et la loi de vitesse peut se simplifier en :

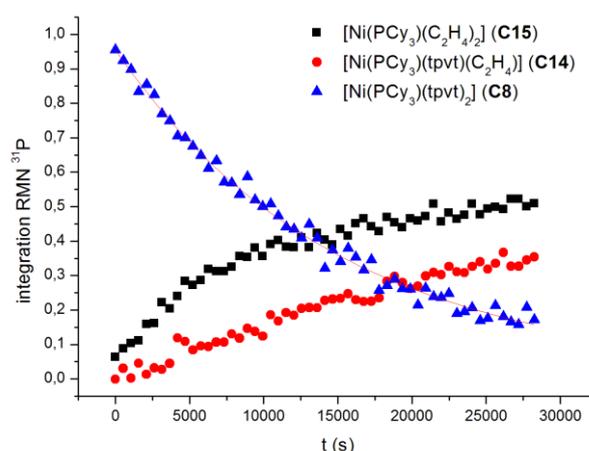
$$v = -\frac{d[L_nML^1]}{dt} = k_1[L_nML^1]$$

Dans ces conditions la substitution dissociative est d'ordre 1 et est indépendante de la concentration du ligand de substitution.

En intégrant la loi de vitesse on obtient l'équation représentant l'évolution de la concentration du complexe  $[ML_nL^1]$  en fonction du temps :

$$\ln \frac{[L_nML^1]_0}{[L_nML^1]} = k_1 t$$

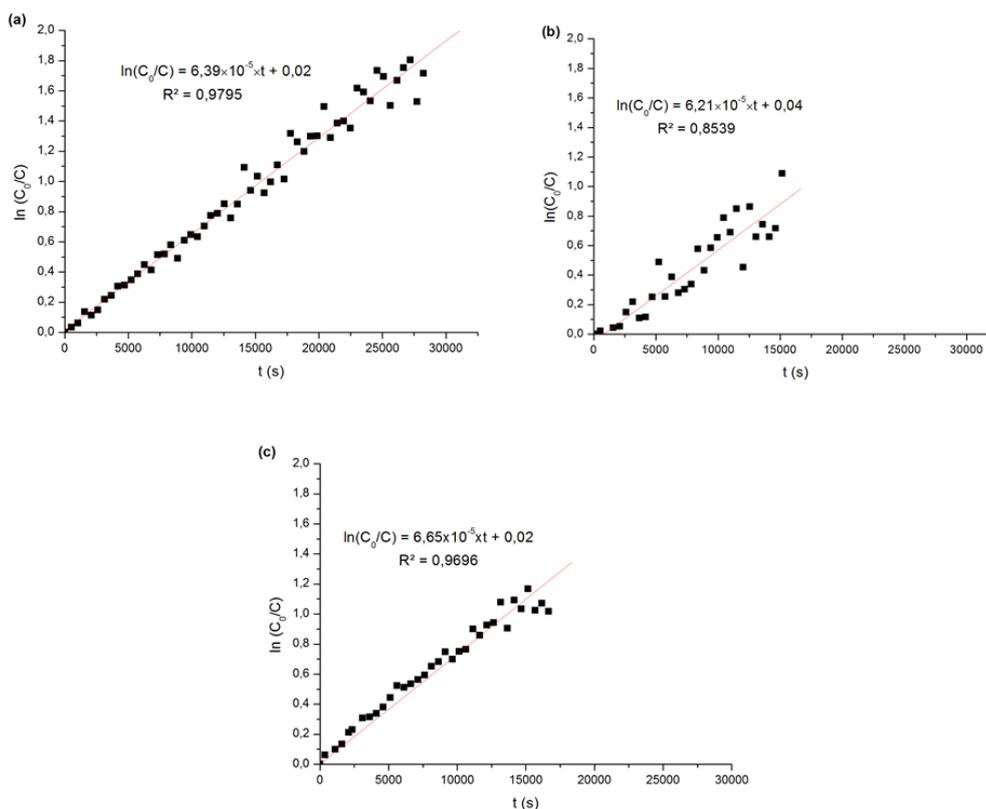
Par RMN  $^{31}\text{P}$ , nous avons donc pu suivre la concentration des complexes **C8**, **C14** et **C15** au cours du temps. Les suivis de concentration sont représentés dans la Figure 45. Ici on a donc  $L^1 = \text{tpvt}$  et  $L^2 = \text{C}_2\text{H}_4$ .



**Figure 45** Suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  des complexes **C8**, **C14** et **C15**

Conditions :  $[\text{C8}]_0 = 0.012 \text{ mol/L}$  dans THF- $d_8$ , 5bar  $\text{C}_2\text{H}_4$  (42eq), 298K

A différentes concentrations d'éthylène par rapport au complexe **C8** (5eq, 42eq et 69eq) nous avons pu montrer que les fonctions  $\ln \frac{[L_nML^1]_0}{[L_nML^1]} = kt$  sont linéaires et avec des pentes quasiment identiques ( $6,7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $6,3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  et  $6,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) (Figure 46). Avec 69 eq d'éthylène, la concentration en complexe devient faible et l'intégration des signaux respectifs des complexes par RMN de moindre précision à cause d'un mauvais rapport signal/bruit. Ceci explique la dispersion des points sur la Figure 46(b) et le faible coefficient de corrélation  $R^2$  (0,8539). Ces expériences nous permettent cependant de conclure que l'ordre global de la réaction est bien de 1 et que dans ces conditions la concentration d'éthylène n'a effectivement pas d'influence sur la réaction. Ceci confirme donc l'hypothèse d'un mécanisme dissociatif.



**Figure 46** Représentation de  $\ln([C8]_0/[C8])$  en fonction du temps

- a)**  $[C8]_0=0.012\text{mol/L}$  dans THF- $d_8$ , 5bar  $C_2H_4$  (42eq), 298K **(b)**  $[C8]_0=0.005\text{mol/L}$  dans THF- $d_8$ , 5bar  $C_2H_4$  (69eq), 298K  
**(c)**  $[C8]_0=0.101\text{mol/L}$  dans THF- $d_8$ , 5bar  $C_2H_4$  (5eq), 298K

Des suivis de substitution à différentes températures ont ensuite été réalisés avec un excès d'éthylène d'environ 40 équivalents par rapport à **C8**. Les constantes cinétiques mesurées aux températures entre 15 et 35 °C sont représentées dans le Tableau 1. Des suivis ont également été réalisés à 5°C et 40°C mais à ces températures les constantes  $k$  n'ont pas pu être déterminées car les cinétiques étaient trop lentes (5°C) ou trop rapides (40°C). Les expériences réalisées aux différentes températures nous ont permis d'accéder à l'énergie d'activation du système grâce à l'équation d'Eyring :

$$\Delta G^\ddagger = RT \left( \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \ln(k) \right)$$

L'enthalpie libre d'activation  $\Delta G^\ddagger$  de la réaction a pu être déterminée aux différentes températures (Tableau 1). La moyenne calculée est de 23,1 kcal/mol.

**Tableau 1** Constantes cinétiques  $k$  et énergies d'activation ( $\Delta G^\ddagger$ ) calculées par l'équation d'Eyring à différentes températures

T (K)	$k$ ( $s^{-1}$ )	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
308	3,70E-04	22,8
298	6,40E-05	23,2
288	1,00E-05	23,4

Etant donné que l'équation d'Eyring peut également s'écrire :

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$$

En traçant la droite  $\ln\left(\frac{k}{T}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  nous avons pu accéder à l'enthalpie et à l'entropie d'activation (Figure 47).

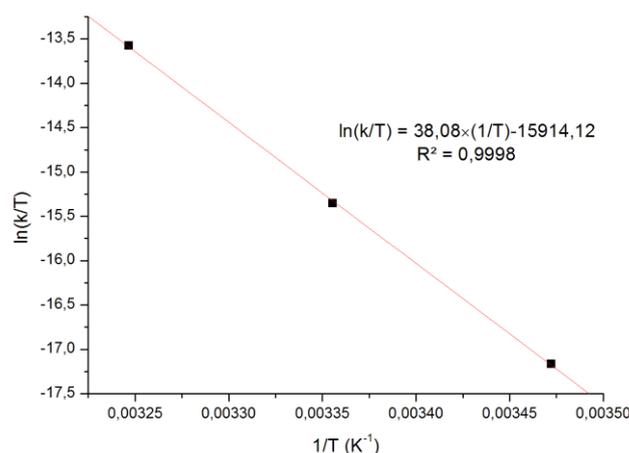


Figure 47 Eyring plot

Les paramètres d'activation calculés sont résumés dans le Tableau 2.

Tableau 2 Paramètres d'activation de la substitution des ligands tpvt sur le complexe C8

$\Delta H^\ddagger$	31,2 kcal/mol
$\Delta S^\ddagger$	26,9 cal/mol/K
$\Delta G^\ddagger$	23,1 kcal/mol

Dans un mécanisme de type dissociatif, l'étape cinétiquement déterminante est la rupture de la liaison M-L<sup>1</sup>. L'enthalpie d'activation ( $\Delta H^\ddagger$ ) de la substitution est donc en général équivalente à l'enthalpie de dissociation de la liaison M-L. Ainsi les enthalpies d'activation sont assez importantes et proches de l'énergie de dissociation de la liaison M-L. Ici l'enthalpie d'activation est de 31,2 kcal/mol. L'énergie de dissociation de la liaison Ni-tpvt n'est pas décrite dans la littérature mais la valeur d'enthalpie d'activation calculée ici semble cohérente. En effet, en comparaison l'énergie de dissociation de la liaison Ni-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) en phase gaz (Ni produit par « multiphoton dissociation » MPD) est de 35,5 kcal/mol.<sup>[11]</sup> D'autre part, l'énergie de dissociation Ni-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) a été évaluée à 34,3 kcal/mol par DFT dans le complexe [Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)].<sup>[12]</sup> Pour finir, la liaison Ni-(CO) dans le complexe Ni(CO)<sub>4</sub> a été évaluée à 25,0 kcal/mol.<sup>[13,14]</sup>

Dans un mécanisme associatif, l'entropie d'activation est négative et assez importante car deux molécules sont assemblées alors que dans un mécanisme dissociatif le passage de ML<sub>n</sub>L<sup>1</sup> à ML<sub>n</sub> se fait par un allongement de liaison. L'entropie d'activation est donc positive et assez faible.<sup>[9]</sup>

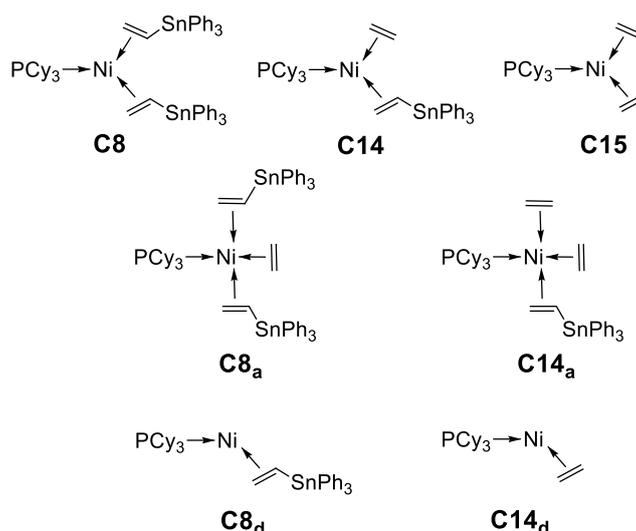
Ici, l'entropie d'activation calculée étant positive nous pouvons confirmer le mécanisme dissociatif de la substitution. On note tout de même que cette valeur est assez élevée en comparaison avec l'entropie d'activation de la substitution dissociative de CO dans le complexe tétraédrique à 18 électrons  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  qui est de 8 cal/mol/K dans le toluène et de 13 cal/mol/K dans l'hexane.<sup>[14]</sup> La valeur de l'entropie d'activation dépend de la nature de l'état de transition. En général elle est faible car la structure de l'état de transition est proche de celle du complexe de départ (Ni-L). Ici il semblerait que la structure de l'état de transition soit plutôt proche de la structure du produit (Ni + L).

## 2. Rationalisation de l'étude cinétique par DFT

Afin d'approfondir la compréhension du mécanisme de substitution nous avons réalisé une étude théorique par calculs DFT. Le but de cette étude est de rationaliser les résultats expérimentaux obtenus par l'étude cinétique.

### a. Etude du complexe C8

Les intermédiaires réactionnels considérés dans cette étude sont représentés dans la Figure 48 :



**Figure 48** Intermédiaires à 16 e<sup>-</sup> (**C8**, **C14** et **C15**), 18 e<sup>-</sup> (**C8a** et **C14a**) et 14 e<sup>-</sup> (**C8d** et **C14d**) considérés dans l'étude théorique de la substitution des ligand tpvt par l'éthylène dans le complexe **C8**

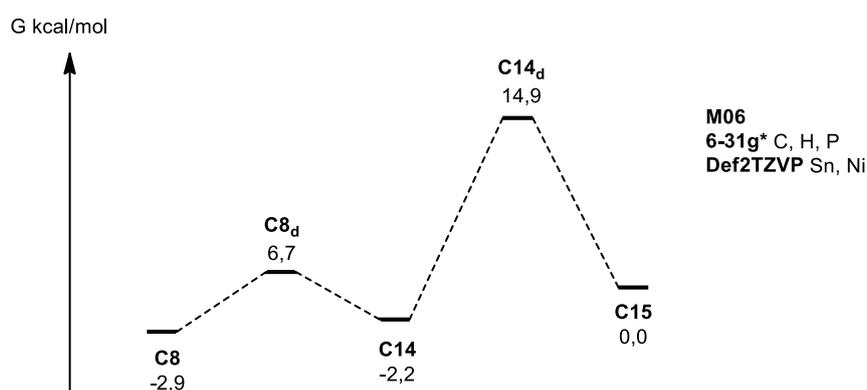
Dans un premier temps la structure des intermédiaires réactionnels à 16 électrons **C8**, **C14** et **C15** qui ont été observés expérimentalement par RMN <sup>31</sup>P a été optimisée avec la fonctionnelle B3PW91<sup>[15]</sup>. La base 6-31G\* a été utilisée pour les atomes C,H,P et N et la base Def2-TZVP<sup>[16]</sup> pour les atomes de Ni et Sn. Dans une seconde étape, en partant des structures optimisées des calculs « simple point » ont été effectués avec différentes fonctionnelles afin de déterminer le couple « base/fonctionnelles » pour lequel la théorie et l'expérience concordent pour les états de minimum d'énergie. Ce couple devrait alors être utilisable pour le calcul des états de transition. Les niveaux d'énergie des intermédiaires **C8**, **C14** et **C15** en fonction des différentes fonctionnelles considérées sont représentés dans le Tableau 3. Avec les fonctionnelles B3PW91, BP86<sup>[17,18]</sup> et PBE0,<sup>[19,20]</sup> les intermédiaires **C8** et **C14** ont un niveau d'énergie

supérieur à l'intermédiaire **C15** (Tableau 3). Or expérimentalement nous avons observé que la transformation de **C15** en **C8** et **C14** était rapide et quasiment totale en présence de deux équivalents du ligand tpvt à température ambiante alors que la transformation de **C8** en **C14** et **C15** n'est pas complète et est plus lente même en présence d'un large excès d'éthylène (69 eq). La fonctionnelle qui semble reproduire le mieux l'expérience est la fonctionnelle qui tient compte des phénomènes de dispersion : M06. En effet, avec cette fonctionnelle, le niveau d'énergie des intermédiaires **C8** et **C14** est inférieur à celui de **C15** (Tableau 3).

**Tableau 3** Comparaison des niveaux d'énergie des intermédiaires **C8**, **C14** et **C15** avec différentes fonctionnelles. Bases : 6-31g\* (C,H et P) et Def2TZVP (Ni et Sn), énergies en kcal/mol

Fonctionnelle	G <sub>C8</sub>	G <sub>C14</sub>	G <sub>C15</sub>
B3PW91	12,7	8,4	0,0
BP86	11,9	6,8	0,0
M06	-2,9	-2,2	0,0
PBE0	6,5	6,3	0,0

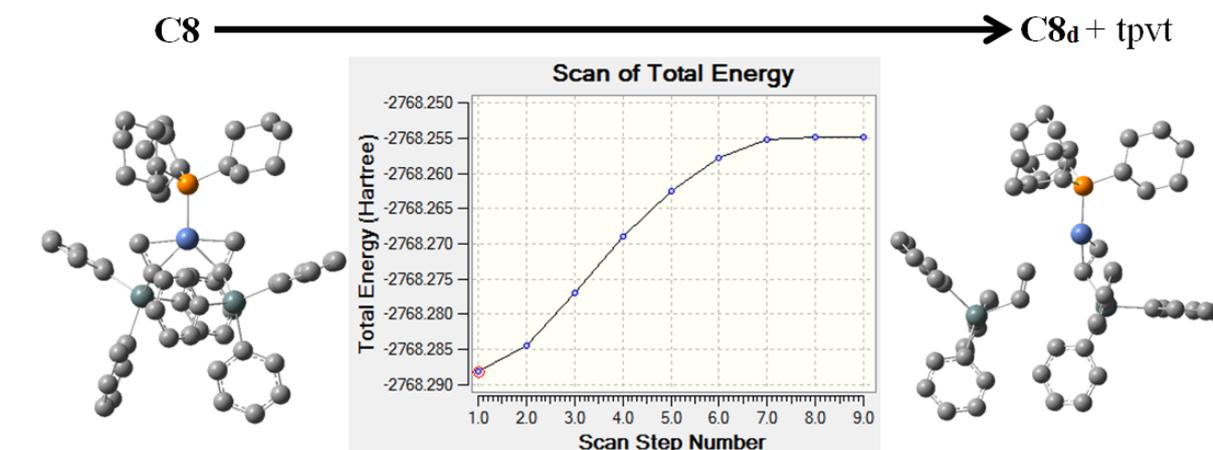
Les mécanismes associatif ou dissociatif ont été évalués par calcul. Ainsi, nous avons optimisé la structure des intermédiaires à 18 électrons **C8<sub>a</sub>** et **C14<sub>a</sub>** (mécanisme associatif), et des intermédiaires à 14 électrons **C8<sub>d</sub>** et **C14<sub>d</sub>** (mécanisme dissociatif). Avec la fonctionnelle B3PW91 l'optimisation de la structure de **C8<sub>a</sub>** conduit à la libération spontanée d'un ligand tpvt. L'optimisation de la structure de l'intermédiaire **C14<sub>a</sub>** mène à une structure tétraédrique. D'autre part les calculs d'optimisation des intermédiaires à 14 électrons (**C8<sub>d</sub>** et **C14<sub>d</sub>**) conduisent à des complexes de géométrie coudée et des calculs SP ont été réalisés avec la fonctionnelle M06. Les niveaux d'énergie de ces intermédiaires sont représentés dans la Figure 49.



**Figure 49** Profil énergétique du mécanisme dissociatif avec la fonctionnelle M06

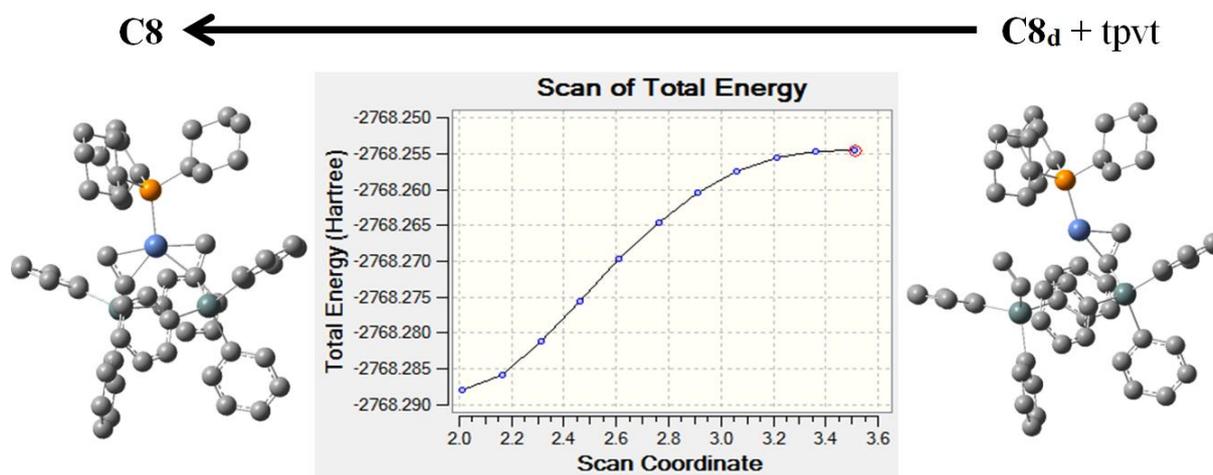
Le calcul d'optimisation de la structure de l'intermédiaire à 18 électrons **C8<sub>a</sub>** ne conduisant pas à des minima d'énergie, l'hypothèse d'un mécanisme associatif est à exclure. D'autre part, les intermédiaires du mécanisme dissociatif **C8<sub>d</sub>** et **C14<sub>d</sub>** sont à des niveaux d'énergie qui sont accessibles expérimentalement. Cependant pour pouvoir confirmer le mécanisme dissociatif il est nécessaire de localiser les états de transitions des deux étapes de dissociation.

La localisation d'un état de transition (ET) entre deux intermédiaires réactionnels consiste en la recherche d'une espèce instable localisée sur un maximum d'énergie potentielle entre les deux puits de potentiel correspondants aux intermédiaires. Notre stratégie pour trouver l'ET entre **C8** et **C8a** est de réaliser un calcul de scans en augmentant la distance de liaison entre l'atome de Ni et un des ligands tpvt dans le complexe **C8**. Pour des raisons d'optimisation de temps de calculs, la fonctionnelle B3PW91, la base 6-31g\* pour les atomes C,H et P et la base LanL2DZ<sup>[21-23]</sup> pour les atomes de Ni, et Sn ont été utilisées. Le profil d'énergie en fonction de la distance Ni-tpvt est représenté dans la Figure 50.



**Figure 50** Scan d'énergie en fonction de la distance de liaison Ni-tpvt (Å). En partant de **C8** vers **C8a**+tpvt

D'autre part nous avons également réalisé un scan en partant de la structure optimisée de l'intermédiaire **C8a** et en faisant approcher une molécule de tpvt. Le scan d'énergie est présenté dans la Figure 51.

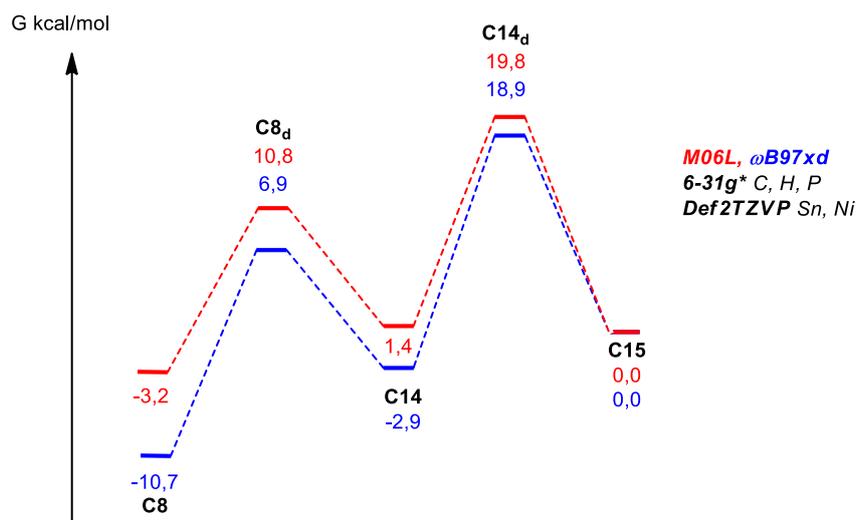


**Figure 51** Scan d'énergie en fonction de la distance de liaison Ni-tpvt (Å). En partant de **C8a**+tpvt vers **C8**

Dans les deux cas, l'énergie du système augmente de manière continue sans passer par un maximum. Cela signifie que la dissociation du ligand tpvt se fait sans passage par un ET ou alors que l'ET a une énergie très proche de celle de l'IR **C8a**.

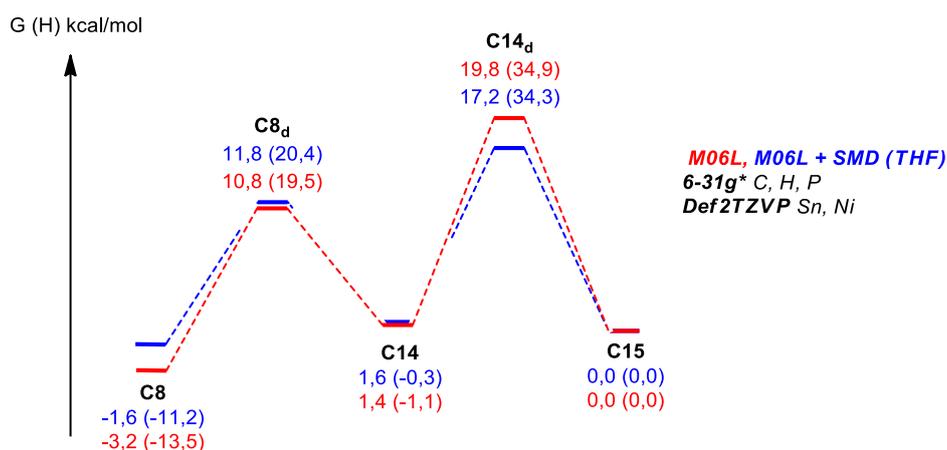
Les calculs de scans réalisés sur l'étape du passage de **C14** à **C14a** du mécanisme dissociatif sont similaires à ceux présentés dans les Figure 50 et 21 (Voir partie expérimentale). Nous avons ainsi montré que le niveau d'énergie des ET des deux étapes de décoordination des ligands tpvt sont proches des IR à 14 électrons (**C8a** et **C14a**). Les intermédiaires réactionnels **C8a** et **C14a** étant à des niveaux d'énergies raisonnablement accessibles expérimentalement, cela conforte l'hypothèse de mécanisme dissociatif pour la réaction de substitution et permet de rationaliser l'observation expérimentale de l'entropie d'activation  $\Delta^\ddagger S$  qui est positive. De plus, grâce à cette étude théorique nous pouvons expliquer pourquoi la valeur est aussi élevée. En effet nous avons montré à travers cette étude que les ET sont très proches en énergie des intermédiaires réactionnels **C8a** et **C14a**. Cela signifie que la molécularité des ET est proche des états finaux et donc que l'augmentation de l'entropie dans le processus de dissociation est importante. On notera tout de même que l'énergie libre d'activation du système ( $G_{C14a} - G_{C8}$ ) est de 17,8 kcal/mol alors que le  $\Delta G^\ddagger$  observé expérimentalement est de 23,1 kcal/mol. Cela signifie que le couple M06/Def2TZVP ne permet pas de reproduire exactement l'expérience et qu'il est nécessaire d'étudier d'autres couples bases/fonctionnelle.

Dans un second temps nous nous sommes donc intéressés à des fonctionnelles plus complexes qui comme M06 prennent en compte les phénomènes de dispersion et qui sont souvent utilisées dans les articles récents : M06L<sup>[24]</sup> et  $\omega$ B97XD<sup>[25]</sup>. Des calculs SP à partir des structures optimisées avec la fonctionnelle B3PW91 ont été réalisés avec les fonctionnelles M06L et  $\omega$ B97XD et les bases 6-31g\* (C,H et P) et Def2-TZVP (Ni et Sn). Les profils énergétiques obtenus sont représentés dans la Figure 52. Comme pour la fonctionnelle M06, ici avec M06L et  $\omega$ B97XD les intermédiaires **C8** et **C14** sont plus bas en énergie que **C15** (excepté pour **C14** qui est très légèrement au-dessus de **C15** avec M06L). Avec la fonctionnelle  $\omega$ B97XD le niveau d'énergie de **C8** est très bas par rapport à **C15** (-10,7 kcal/mol). De plus, avec la fonctionnelle  $\omega$ B97XD, il y a une différence d'énergie très importante entre **C8** et **C14a** de 29,6 kcal/mol. Or nous avons observé expérimentalement la substitution à température ambiante. Il semblerait donc que la fonctionnelle  $\omega$ B97XD ne reproduise pas l'expérience. En revanche avec la fonctionnelle M06L la différence entre **C8** et **C15** n'est que de 3,2 kcal/mol et tous les intermédiaires sont à des niveaux d'énergie raisonnables. Etant donné que dans cette étude théorique les énergies calculées sont des énergies libres standards elles ne prennent pas en compte les activités (et donc les concentrations) des différents ligands en solution on peut donc imaginer que même si le processus global est endergonique, expérimentalement en présence d'un excès d'éthylène, la substitution peut tout de même être observée. M06L semble donc bien reproduire l'expérience.



**Figure 52** Profils énergétiques du mécanisme dissociatif avec les fonctionnelles M06L et  $\omega$ B97XD

Les profils énergétiques présentés jusqu'ici ont été réalisés en considérant les IR en phase gaz. Plusieurs modèles de solvants ont été développés afin de pouvoir corriger les erreurs réalisées par rapport à l'expérience. Ces modèles considèrent les molécules de solvant comme un milieu homogène polarisable. Les modèles de solvation sont dits implicites car les molécules de solvants ne sont pas représentées de manière explicite et les coordonnées des molécules de solvant ne sont pas données. Le modèle de solvation SMD a été utilisé récemment par Maseras et al. pour décrire un mécanisme d'arylation catalysé par un complexe de Ni<sup>0</sup>.<sup>[26]</sup> Nous avons donc calculé le profil énergétique du mécanisme de substitution avec le modèle de solvation SMD (Figure 53). Le profil énergétique calculé avec le modèle de solvation a une allure similaire à celui obtenu en phase gaz. Les variations d'enthalpie libre des deux étapes de dissociation des ligands tpvt sont tout de même diminuées en ajoutant le modèle de solvation.



**Figure 53** Profils énergétique du mécanisme dissociatif avec et sans le modèle de solvation SMD. Solvant = THF.

Dans les profils énergétiques présentés dans les Figure 52 et 23, avec toutes les fonctionnelles considérées, l'étape limitante du mécanisme de substitution est la décoordination du deuxième ligand tpvt à partir de C14 pour former C14<sub>d</sub>. Etant donné que nous avons montré que le niveau

d'énergie des ET est très proche des IR, on peut penser que les paramètres d'activation observés expérimentalement peuvent être comparés aux enthalpies et enthalpie libre de l'étape de **C14** → **C14a**. Dans le Tableau 4, nous avons repris les enthalpies et enthalpies libres calculées par DFT avec les différentes fonctionnelles afin de les comparer avec les paramètres d'activation observés expérimentalement. Les enthalpies et enthalpies libres de l'étape limitante du mécanisme dissociatif calculées par DFT avec toutes les fonctionnelles sont du même ordre de grandeur que les énergies d'activation observées expérimentalement. Cependant avec toutes les fonctionnelles la variation d'enthalpie  $\Delta H$  est surestimée par les calculs et la variation de l'enthalpie libre  $\Delta G$  est sous-estimée (Tableau 4).

**Tableau 4** Comparaison des énergies d'activation observée expérimentalement et calculées par DFT avec différentes fonctionnelles. Bases : 6-31g\* (C,H et P) et Def2TZVP (Ni et Sn).

Fonctionnelle	$\Delta H_{C14d-C14}$ (kcal/mol)	$\Delta G_{C14d-C14}$ (kcal/mol)
M06	33,3	17,1
wB97XD	37,1	21,8
M06L	36,0	21,2
M06L + Modèle de solvation	34,6	15,6
Observé expérimentalement	$\Delta^{\ddagger}H = 31,2$ kcal/mol	$\Delta^{\ddagger}G = 23,1$ kcal/mol

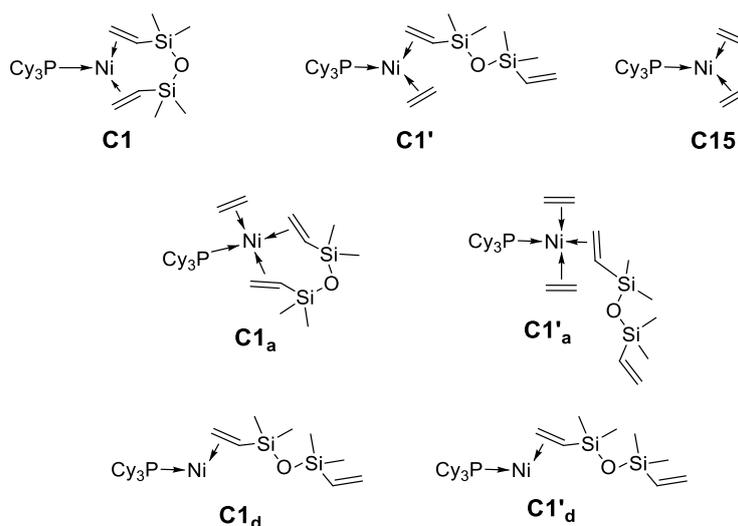
Une question demeure, à savoir si les paramètres d'activation observés expérimentalement peuvent être comparés aux variations d'enthalpie de l'étape limitante calculée par DFT. Au début des années 2000, la notion « d'energetic span » a été introduite afin de pouvoir rationaliser des résultats d'étude cinétique de catalyse avec un profil énergétique calculé par DFT.<sup>[27]</sup> Elle considère en fait que les paramètres d'activation observés expérimentalement ne doivent pas être comparés aux variations d'enthalpies de l'étape possédant l'état de transition le plus haut mais plutôt à la différence d'énergie entre l'intermédiaire le plus bas en énergie et l'ET le plus haut en énergie.<sup>[28]</sup> Dans le cas de la fonctionnelle M06L, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G$  entre l'intermédiaire le plus bas (**C8**) et celui le plus haut en énergie (**C14a**) est de 23,0 kcal/mol ce qui est très proche du  $\Delta^{\ddagger}G$  observé expérimentalement (23,1 kcal/mol). En revanche la variation d'enthalpie  $\Delta H$  entre **C8** et **C14a** est de 48,4 kcal/mol alors que  $\Delta^{\ddagger}H$  observé expérimentalement est de 23,1 kcal/mol.

Ainsi grâce à l'étude théorique de la substitution des ligands tpvt par l'éthylène dans le complexe **C8**, nous avons pu confirmer le mécanisme dissociatif qui avait été observé expérimentalement. De plus, nous avons montré que les états de transition du mécanisme de substitution sont proches des intermédiaires réactionnels. Ceci est en accord avec la valeur élevée de l'entropie d'activation observée expérimentalement. Finalement nous avons montré à travers de cette étude DFT que c'est la décoordination du deuxième ligand tpvt qui est l'étape limitante du mécanisme. Les variations d'enthalpie et d'enthalpie libre de cette étape sont de l'ordre de grandeur des enthalpies d'activation observées expérimentalement. Et le couple M06L/Def2TZVP a permis de retrouver exactement la valeur d'enthalpie libre observée expérimentalement.

### b. Etude du complexe C1

Nous avons montré expérimentalement que le ligand tpvt pouvait être déplacé par l'éthylène dans le complexe **C8** à température ambiante. En revanche nous avons montré que même en chauffant à 50°C le ligand dtvms n'est pas déplacé par l'éthylène dans le complexe **C1**. L'objectif de cette étude théorique est de montrer que ni les IR du mécanisme associatif, ni ceux du mécanisme dissociatif ne sont à des niveaux d'énergies accessibles expérimentalement. Nous avons utilisé les fonctionnelles qui ont permis d'obtenir les résultats les plus proches de l'expérience dans l'étude du complexe **C8**.

Les intermédiaires considérés dans cette étude sont présentés dans la Figure 54.



**Figure 54** Intermédiaires à 16 e<sup>-</sup> (**C1**, **C1'** et **C15**), 18 e<sup>-</sup> (**C1<sub>a</sub>** et **C1'<sub>a</sub>**) et 14 e<sup>-</sup> (**C1<sub>d</sub>** et **C1'<sub>d</sub>**) considérés dans l'étude théorique de la substitution du ligand dtvms par l'éthylène dans le complexe **C8**

Nous avons suivi la même approche que dans l'étude du complexe **C8**. Dans un premier temps nous avons optimisé la structure de tous les intermédiaires avec la fonctionnelle B3PW91. La base Def2-TZVP a été utilisée pour l'atome de Ni et la base 6-31g\* pour les atomes de C, H, P, O et Si. Etant donné que la fonctionnelle M06L a permis d'obtenir les résultats les plus proches de l'expérience dans l'étude du complexe **C1**, nous avons réalisé des calculs SP avec cette fonctionnelle. Le profil énergétique calculé avec la fonctionnelle M06L est présenté dans la Figure 55.

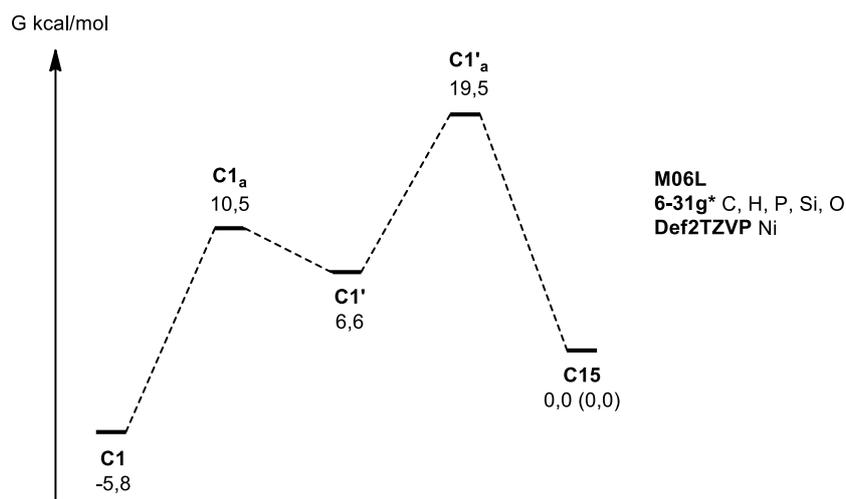


Figure 55 Profil énergétique du mécanisme associatif avec la fonctionnelle M06L

Contrairement à l'étude de la substitution associative dans le complexe **C8**, le niveau d'énergie des intermédiaires à 18 électrons sont accessibles expérimentalement dans des conditions classiques. En effet la barrière énergétique de la coordination d'une molécule d'éthylène sur le complexe **C1** pour former l'intermédiaire à 18 électrons **C1<sub>a</sub>** n'est que de 16,2 kcal/mol. De plus l'energetic span entre **C1** et **C1'<sub>a</sub>** est de 25,3 kcal/mol. En revanche, les différences d'énergie entre **C1** et **C1'** (12,4 kcal/mol) et entre **C1** et **C15** (5,8 kcal/mol) sont positives et importantes. Ainsi même si les barrières cinétiques sont accessibles, la thermodynamique ne permet pas la transformation. Le mécanisme de substitution associative peut donc être exclu.

Dans un second temps nous avons considéré la substitution via un mécanisme dissociatif. La structure des intermédiaires à 14 électrons **C1<sub>a</sub>** et **C1'<sub>a</sub>** a été optimisée avec la fonctionnelle B3PW91. Des calculs SP ont été réalisés avec la fonctionnelle M06L. Le profil énergétique obtenu est représenté dans la Figure 56. L'étape limitante est la formation du complexe à 14 électrons **C1<sub>a</sub>** avec une barrière énergétique de 30,6 kcal/mol. De plus les différences d'énergie entre **C1** et **C1'** (12,3 kcal/mol) et entre **C1** et **C15** (5,7 kcal/mol) sont également positives et importantes. Ainsi, non seulement la thermodynamique est défavorable mais la barrière cinétique à franchir est relativement importante.

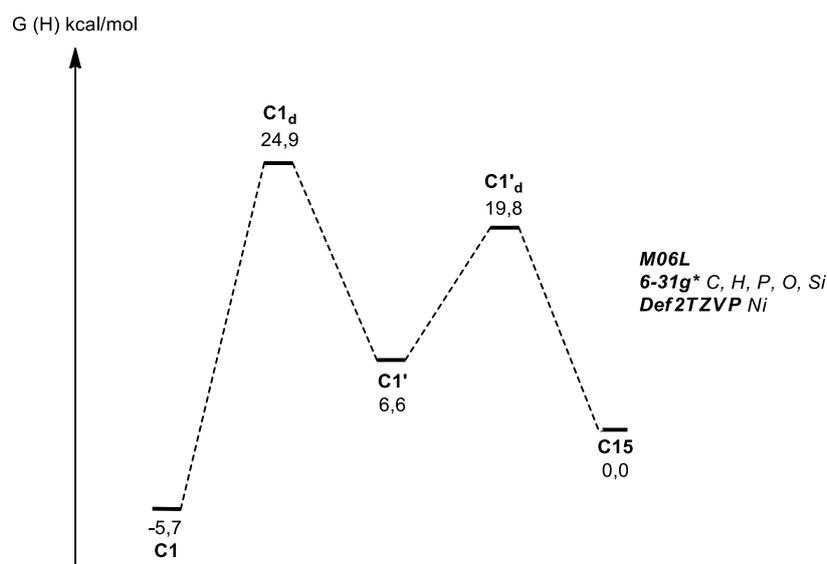


Figure 56 Profil énergétique du mécanisme dissociatif avec la fonctionnelle M06L

Pour finir, comme pour l'étude du complexe **C8**, nous avons réalisé des calculs SP en intégrant un modèle de solvation afin de se rapprocher au maximum de l'expérience (Figure 57). Comme pour l'étude de la substitution à partir du complexe **C8**, on remarque que les différences entre les calculs réalisés en phase gaz et ceux intégrant le modèle de solvation sont minimales. En effet les profils sont similaires et la variation d'enthalpie libre de l'étape limitante est quasiment identique (30,6 kcal/mol en phase gaz et 30,8 kcal/mol avec le modèle de solvation). De plus, les deux substitutions sont toujours endergoniques.

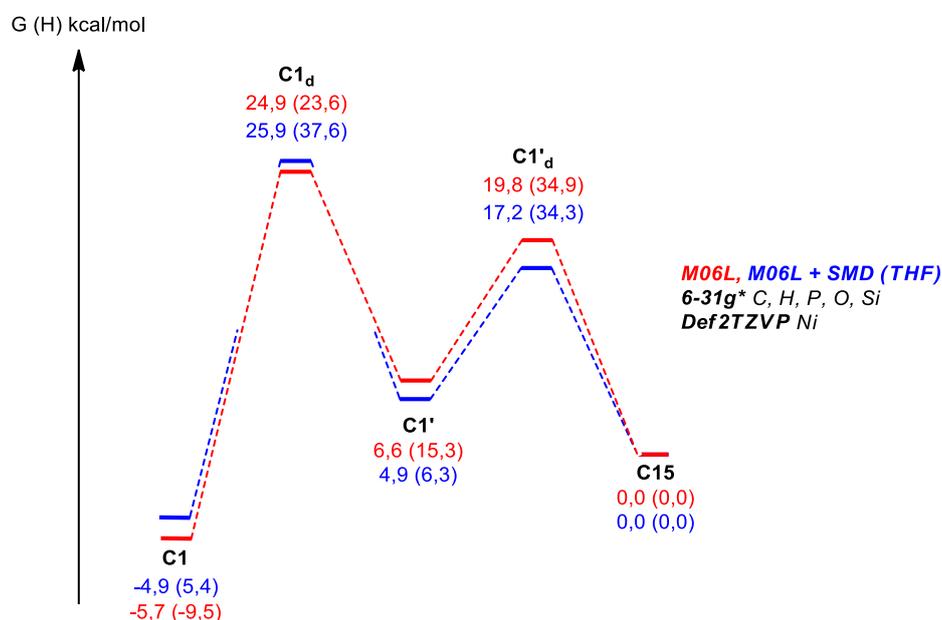


Figure 57 Profils énergétiques du mécanisme dissociatif avec et sans le modèle de solvation SMD. Solvant = THF

L'étude par RMN <sup>31</sup>P a montré qu'expérimentalement le ligand dvtms ne pouvait pas être substitué par l'éthylène dans le complexe **C1**. A travers une étude par DFT nous avons considéré les deux mécanismes de substitution. Nous avons montré que les intermédiaires réactionnels à 14 et 18 électrons sont à des niveaux d'énergie qui pourraient être accessibles

expérimentalement. En revanche nous avons montré que dans les deux cas le complexe **C1** est toujours à un niveau d'énergie inférieur aux complexes **C1'** et **C15**. C'est donc la thermodynamique qui ne permet pas la réaction de substitution.

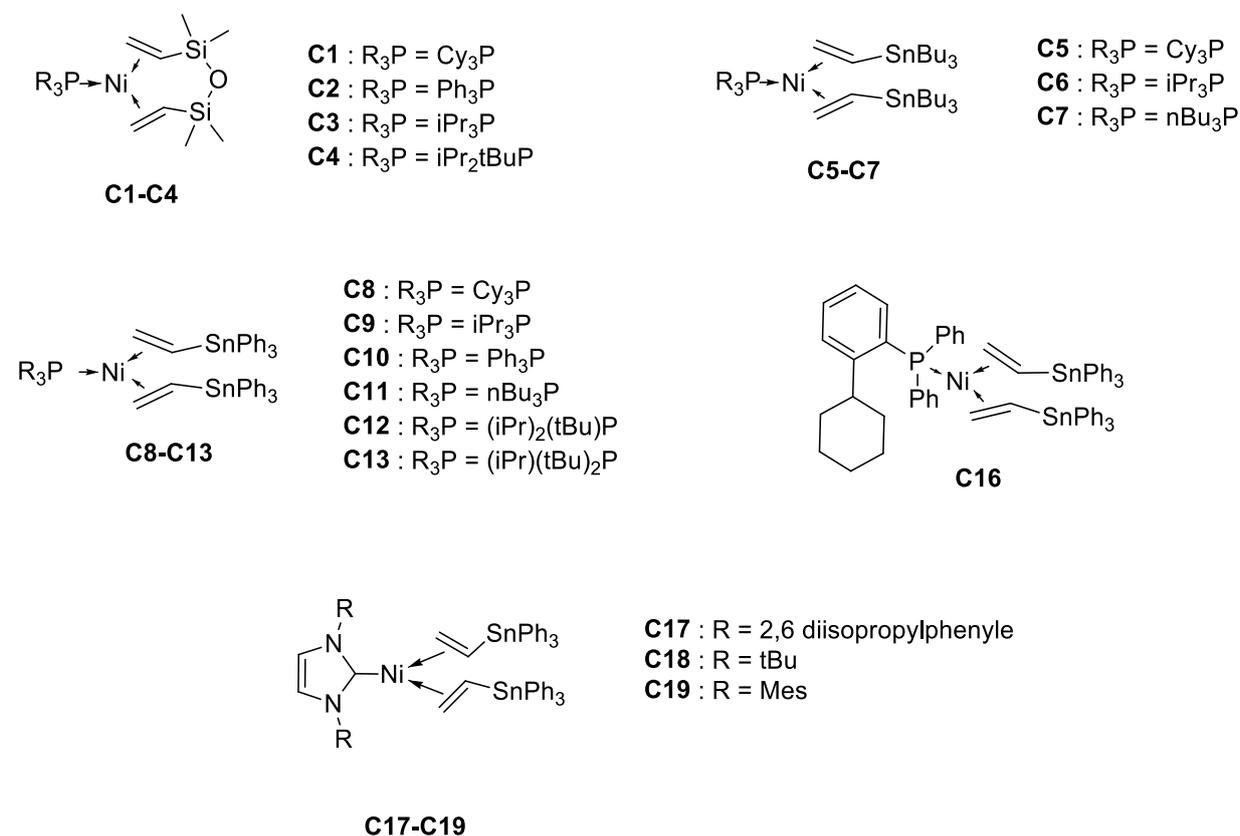
#### IV. Test des complexes isolés dans des conditions de catalyse

A travers des études cinétiques et par DFT nous avons montré que l'on peut accéder au complexe bis-éthylène à partir du complexe **C8** et des complexes analogues. Cependant en réacteur semi-batch sous 30-45 bars d'éthylène, à 45-90°C, et dans le toluène (100 mL) ou le cyclohexane les complexes **C1-C3**, **C8-C13**, **C16** et **C17** ( $n_{\text{Ni}} = 106 \mu\text{mol}$ ) ne présentent pas d'activité catalytique.

Nous avons fait différentes hypothèses pour expliquer ce résultat. La première serait que le composé  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  ne soit pas formé en assez grande concentration, la deuxième que le composé  $\text{CH}_2=\text{CHSnR}_3$  dégrade le nickel dans ces conditions, la dernière est que les complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (avec les ligands L considérés) ne puissent pas réaliser le couplage oxydant.

## V. Conclusion

Pour conclure, nous avons réalisé la synthèse du fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  stabilisé par différentes oléfines. Des complexes de  $\text{Ni}^0$  avec des ligands originaux ont pu être isolés et caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  (**C1-C13**, **C16** et **C17-C19**), analyse élémentaire (**C8-C11**) et les structures des complexes **C11** et **C17** ont pu être résolues par analyse DRX sur monocristaux.



Nous avons ensuite étudié le déplacement de ces oléfines stabilisantes par l'éthylène pour accéder au complexe d'intérêt  $[\text{NiL}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Nous avons montré par suivi RMN sous 5 bars d'éthylène et à  $50^\circ\text{C}$  que le composé dtms n'était pas déplacé. D'autre part, nous avons montré, qu'en présence d'éthylène les complexes **C5-C13** et **C17** sont en équilibre avec les formes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{tpvt})]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . En suivant la substitution des ligands tpvt par l'éthylène (par RMN  $^{31}\text{P}$ ) dans le complexe **C8**, nous avons pu montrer que le mécanisme de substitution est de type dissociatif et nous avons pu évaluer les énergies d'activation ( $\Delta^\ddagger\text{G}$ ,  $\Delta^\ddagger\text{H}$  et  $\Delta^\ddagger\text{S}$ ).

En réalisant une étude DFT complète sur la substitution des ligands dtms et tpvt dans les complexes **C1** et **C8**, nous avons pu justifier le mécanisme dissociatif de la substitution dans le complexe **C8**. D'autre part, nous avons pu rationaliser la valeur élevée de l'entropie d'activation et nous avons pu retrouver exactement la valeur de l'enthalpie libre d'activation observée expérimentalement. Finalement, nous avons montré que la thermodynamique permet d'expliquer l'absence de substitution du dtms par l'éthylène.

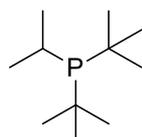
Ces complexes isolés ne catalysent cependant pas la transformation de l'éthylène (30-45 bars d'éthylène et 45-90°C). La capacité intrinsèque des complexes bis(éthylène) de nickel à réaliser le couplage oxydant n'est pas aisément dissocié de la contribution des oléfines stabilisantes. Ainsi, dans le chapitre suivant nous avons développé une méthode de formation du fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  en évitant l'utilisation d'une oléfine stabilisante.

## VI. Partie expérimentale

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-MBraun). Deuterated solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3Å molecular sieves. NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$ ) were measured on a Bruker 300MHz spectrometer at 25°C. GC analyses were performed on a GC Agilent 6850 Series II equipped with a PONA column. Elemental analyses were performed by Stephen Boyer (London Metropolitan University). All reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

### Ligand syntheses

#### Synthesis of *di-tert-butylisopropylphosphine* (L7)



A solution of isopropylmagnesium chloride (2M in THF, 2.4 mL, 4.7 mmol) was added dropwise, at 0°C during 1 hour, to solution of di-tert-butylchlorophosphine (0.57 mL, 3.1 mmol) and copper(I) chloride (10 mg, 0.10 mmol) in THF (5 mL).

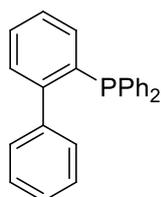
After the addition was completed, the reaction media was stirred for 3 h at 0°C.

The resultant media was warmed until room temperature and stirred overnight. The reaction mixture was then quenched with a previously degassed saturated aqueous solution of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (5 mL), and previously degassed  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was added to the mixture. The aqueous phase was extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL), and then the organic layers were combined and washed with degassed water (20 mL). The organic phase was dried over  $\text{MgSO}_4$  and filtrated via cannula to remove the solid particles. This medium was concentrated under vacuum to afford a colourless oil. This oily product was dissolved in pentane and filtrated through activate alumina; the compound was again dried under vacuum to afford a colourless oil, in an amount of 64 mg (11%).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 1.18–1.34 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ); 3.24–3.38 (sept (not well defined), 1H, CH).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ ),  $\delta$  ppm 46.3.

#### Synthesis of (2-biphenyl)diphenyl-phosphine (L15)



A solution of n-butyllithium (3.13 mL, 5.0 mmol) was transferred dropwise via a cannula to a freshly prepared solution 2-bromobiphenyle (1.17 g, 0.85 mL, 5.0 mmol) in diethyl ether (15 mL) at -10°C (salted ice bath) and then let it warmed until 0 °C. The bright mixture was stirred for 2 hours at this temperature, after which a solution of chlorodiphenylphosphine (1.10 g, 0.92 mL, 5.0 mmol) in diethyl ether (10 mL) was added slowly at -10 °C. The addition coloured the reaction mixture, first to light yellow and finally white. Stirring was continued for further 2 hours at 0 °C. After,

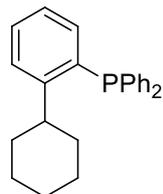
slow warming to room temperature, in which some solid material precipitated (inorganic salts).

Solid and liquid were separated by cannula filtration and the solvent was removed under vacuum. A light yellow solid was obtained; after one night in the fridge (6°C) white crystals were formed in ethanol. After filtration and removal of the solvent under vacuum, the white powder was obtained with a yield of 76% (1.29 g).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm 7.03–7.44 (m, aromatics).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta$  ppm –13.7.

### Synthesis of (2-cyclohexylphenyl)biphenyl-phosphine (L19)

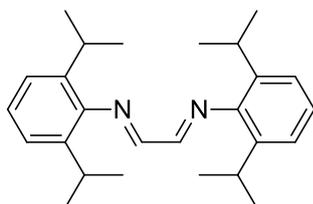


This reaction was performed exactly as the synthesis of (2-cyclohexylphenyl)biphenyl-phosphine (**L15**): 1-bromo-2-cyclohexylbenzene (1.20 g, 0.93 mL, 5.0 mmol) was used; and the purification process, instead of recrystallization in ethanol, the white powder was obtained by precipitation after the oily product, in dried ethanol, was taken into the ultrasonic device. After solvent removal under reduced pressure, the white powder was isolated with a yield of 86% (1.50 g).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm 1.14–1.79 (m, 10H,  $\text{CH}_2(\text{Cy})$ ); 3.24–3.38 (m, 1H,  $\text{CH}(\text{Cy})$ ); 6.82–7.36 (m, 14H, aromatics).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta$  ppm –15.9.

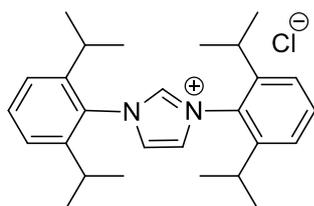
### 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadiene



To a solution of 2,6-diisopropylaniline (22.15 g, 0.125 mol) in n-propanol (90 mL) was added a mixture of glyoxal 40% aq (36.10 g, 0.249 mol), n-propanol (35 mL) and water (70 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 1h at 70°C. Upon addition of water (100 mL), an orange solid precipitated (16.08 g, 68%) which was collected by filtration and dried in vacuo.

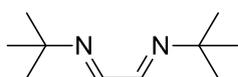
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.21 (d, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.94 (sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.1–7.25 (m, 12H, aromatics); 8.11 (s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 22.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 28.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 123.1 (meta-C); 125.1 (para-C); 136.6 (ortho-C); 148.0 (ipso-C) 163.0 ( $\text{HC}=\text{N}$ ).

**1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-2-imidazolium chloride (L20·HCl)**

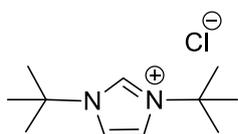
A solution of 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadiene (16.08 g, 5,83 mmol) and paraformaldehyde (188 mg, 6.26 mmol) in EtOAc (6 mL) was heated to 70°C in an oil bath were. A solution of TMSCl (1.5 mL, 11.8 mmol) in 1 mL of EtOAc was added dropwise over 30 min with vigorous stirring, and the resulting white suspension stirred for 2h at 70°C. After cooling to 10°C, the suspension was filtered and the solid washed with EtOAc and *t*BuOME to give a colourless powder (1.60 g, 64%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CD*<sub>2</sub>*Cl*<sub>2</sub>) δ ppm 11.34(s, 1H, NCHN); 7.78 (d, 2H, C=CH); 7.61 (m, 2H aromatics); 7.38 (m, 4H, aromatics); 2.42 (sept, 4H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 1.24 (m, 24H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**1,4-bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadiene**

Glyoxal 40% aq. (2.5 mL, 0.022 mol) was gradually mixed with a solution of tertbutylamine (4.6 mL, 0.044 mol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 mL). Anhydrous CaCl<sub>2</sub> (2g, 0.018 mol) was added to this solution with stirring and cooling via an ice bath. After 30 min, the mixture was warmed close to boiling and an organic layer was separated by decantation. The layer was rotary evaporated and the crystallization of a dark oily residue was induced by moistening with diethyl ether with subsequent drying to yield an orange coloured solid (1.69 g, 46%)

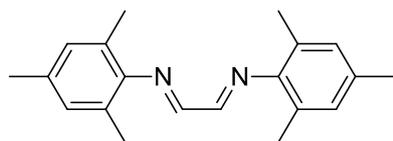
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CDCl*<sub>3</sub>) δ ppm 7.87 (s, 2H, HC=N); 1.22 (s 18H, CH<sub>3</sub>).

**1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-2-imidazolium chloride (L22·HCl)**

Acetyl chloride (0.4 mL, 5.55 mmol) was added with stirring and cooling below 15°C to a solution of CH<sub>2</sub>(NMe)<sub>2</sub> (0.8 mL, 5.55 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3mL). A white suspension of salt is formed. The solution of diazene 1,4-bis(tert-butyl)-1,4-diazabutadiene (850 mg, 5.05 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 mL) was added in one portion to this suspension. Cooling was removed and after a spontaneous exothermal stage the solution was rotary evaporated at 75°C leaving a yellow solid which was washed with 3 times with 5 mL of diethyl ether. A white solid was obtained (747 mg, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CD*<sub>2</sub>*Cl*<sub>2</sub>) δ ppm 10.38 (s, 1H, NCHN); 7.59 (s, 2H, HC=CH); 1.79 (s, 18H, CH<sub>3</sub>).

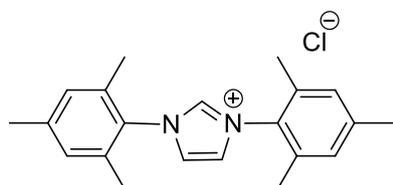
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, *CD*<sub>2</sub>*Cl*<sub>2</sub>) δ ppm 134.63 (NCHN); 119,34 (HC=CH); 60,71 (C); 29.95 (CH<sub>3</sub>).

**1,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadiene**

To a solution of 2,4,6-trimethylaniline (6.8 g, 0.05 mol) in *n*-propanol (30 mL) was added a mixture of glyoxal 40% aq. (3.63 g, 0.025 mol), *n*-propanol (10 mL) and water (5 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 16 h at 23°C and then for 4 h at 60°C. Upon addition of water (20 mL), a yellow solid precipitated (61.9 g, 63%) which was collected by filtration and dried *in vacuo*.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CDCl*<sub>3</sub>) δ ppm 2.19 (s, 12H, ortho-CH<sub>3</sub>); 2.32 (s, 6H, para-CH<sub>3</sub>), 6.93 (s, 4H, meta-CH<sub>3</sub>), 8.13 (s, 2H, HC=CH).

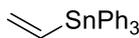
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, *CDCl*<sub>3</sub>) δ ppm 18.2 (ortho-CH<sub>3</sub>); 20.7 (para-CH<sub>3</sub>); 126.5 (ortho-C); 128.9 (meta-C); 134.1 (para-C), 147.4 (ipso-C); 163.0 (HC=N).

**1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolium chloride (L23·HCl)**

A solution of 1,4-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadiene (5.45 g, 0.013 mol) and paraformaldehyde (406 mg, 0.013 mol) in EtOAc (60 mL) was heated to 70°C. A solution of TMSCl (1.7 mL, 0.013 mol) in EtOAc (2 mL) was added dropwise over 45 min with vigorous stirring and the resulting yellow suspension stirred for 2 h at 70°C. After cooling to 10°C with stirring, the suspension was filtered and the solid washed with EtOAc and *t*BuOMe. The yellow powder (2.99 g, 66%) was dried *in vacuo*.

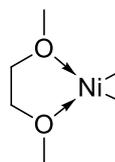
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CD*<sub>2</sub>*Cl*<sub>2</sub>) δ ppm 11.04 (s, 1H, NCHN); 7.10 (s, 4H, aromatics-H); 2.38 (s, 6H, para-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, 12H, ortho-CH<sub>3</sub>).

**Synthesis of triphenylvinyltin**

 Triphenyltin chloride (16.66 g, 43.0 mmol) was dissolved in heptane (66 mL) and heated until 70°C. A solution of vinylmagnesium bromide (1M in THF, 50 mL) was added during 1 hour. The resultant media was taken up to 90°C and stirred under reflux during 3 hours. After the mixture was cooled to room temperature, the reaction was quenched with an aqueous solution of HCl (1M). The aqueous phase was extracted with heptane. The organic phase, after being washed and separated, was filtrated through celite, and then heptane was evaporated under vacuum affording a white oil. The minimum quantity of dry ethanol was added, in order to dissolve the oil, and the media was taken into the fridge (-18°C), in which white crystals were obtained. After filtration and removal of the solvent under vacuum, the final product was obtained with yield of 72% (11,77 g).

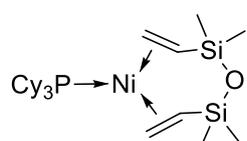
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CDCl*<sub>3</sub>) δ ppm 5.97 (dd, 1H, J=3.0, 20.5 Hz), 6.5 (dd, 1H, J=3.0, 13.7 Hz), 6.84 (dd, 1H, J=13.2, 20.7, Hz), 7.35–7.67 (m, 15H, aromatics).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, *CDCl*<sub>3</sub>) δ ppm 128.54 (C-meta), 129.04 (C-para), 134.95 (CH<sub>2</sub>=CH), 136.98 (C-ortho), 137.33 (C-Sn), 138.15 (CH<sub>2</sub>=CH).

**Complex syntheses****[Ni(H<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)(Cl)<sub>2</sub>] ([Ni(dme)Cl<sub>2</sub>])**

NiCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O (11.3 g, 4,6 mmol) is heated at 130°C under high vacuum during 2h. (EtO)<sub>3</sub>CH (14.1 g, 95.2 mmol, 2eq) and freshly distilled dimethoxyethane (25mL) are then added. The media is stirred 2h30 at reflux (90°C). The suspension is filtered and the remaining solid is washed twice with 20mL of dme and 3 times with 20mL of pentane. The yellow solid is finally dried under high vacuum at 30°C during 5h.

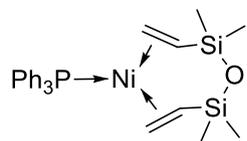
EA: Expected %C : 21.86 %H : 4.59 Obtained %C : 21.81 %H : 4.63

**[Ni(PCy<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O] (C1)**

Divinyltetramethyldisiloxane (0.4 mL, 1.74 mmol) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (200 mg, 0.72 mmol) and PCy<sub>3</sub> (202 mg, 0.72 mmol) in diethyl ether (2mL). The reaction is stirred overnight and then solvent is removed in vacuo. The solid obtained is washed with pentane and dried under vacuum to yield a light yellow powder (0.171 g, 45%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 2.99 (m, 2H, CH=C), 2.68 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=C), 2.07 (m, 3H, CH(Cy)), 1.47 (m, 30H, CH<sub>2</sub>(Cy)), 0.61 (s, 6H, Me), 0.09 (s, 6H, Me).

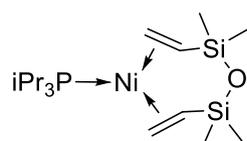
<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 38.0

**[Ni(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O] (C2)**

Divinyltetramethyldisiloxane (0.2 mL, 0.72 mmol) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (101.2 mg, 0.36 mmol) and PPh<sub>3</sub> (95.1 mg, 0.36 mmol) in diethyl ether (2mL). The reaction is stirred overnight and then solvent is removed in vacuo. The yellowish oil obtained is coevaporated twice with pentane (to remove excess of free dvtms) and a yellow solid is obtained from a concentrated solution of the oil in pentane at -34°C (0.137 g, 68%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 7,4 (m, 6H, aromatics), 7.01 (m, 9H, aromatics), 2.99 (m, 2H, CH=C), 2.91 (m, 6H, CH<sub>2</sub>=CH), 0.50 (s, 6H, Me), 0.01 (s, 6H, Me).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 40.5.

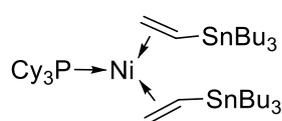
**[Ni(P*i*Pr<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O] (C3)**

Divinyltetramethyldisiloxane (0.4 mL, 1.44 mmol) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (200 mg, 0.72 mmol) and P(*i*Pr)<sub>3</sub> 10% in hexanes (115.36 mg, 0.72 mmol) in diethyl ether (2mL). The reaction is stirred 2h and then solvent is removed in vacuo. The solid obtained is washed with pentane and dried under vacuum to yield a light yellow powder (0.219 g, 75%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 2.68 (m, 6H, CH=CH<sub>2</sub>), 2.03 (sept, J=7.5Hz, 3H, CH(*i*Pr)), 0.97 (dd, J=6.64, 11.77, 18H, CH<sub>3</sub>(*i*Pr)) 0.50 (s, 6H, Me), 0.01 (s, 6H, Me).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $C_7D_8$ )  $\delta$  ppm 50.5.

**[Ni(PCy<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C5)**

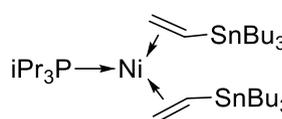


Tributylvinyltin (228.2 mg, 0.72 mmol) in toluene (1 mL) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (100 mg, 0.36 mmol) and PCy<sub>3</sub> (100.95 mg, 0.36 mmol) in toluene (2mL). The reaction is stirred overnight and solvent is then removed in vacuo. The yellowish oil obtained is coevaporated twice with pentane and a yellow oil is obtained.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 3.58 (m, 2H, CH=C), 2.99 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=C), 2.13 (d, 3H, CH(Cy)), 0.87-1.95 (overlapping, Bu + Cy).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 37.9 ( $J_{\text{P-Sn}} = 30.0$  Hz).

**[Ni(P*i*Pr<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C6)**

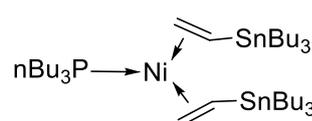


Tributylvinyltin (228.2 mg, 0.72 mmol) in toluene (1 mL) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (100 mg, 0.36 mmol) and P*i*Pr<sub>3</sub> 10% in hexanes (587 mg, 0.36 mmol) in toluene (2mL). The reaction is stirred overnight and then solvent is removed in vacuo. The yellowish oil obtained is coevaporated twice with pentane and a yellow oil is obtained.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 3.53 (m, 2H, CH=C), 2.98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=C), 2.10 (sept, 3H, CH(*i*Pr)), 0.87-1.95 (overlapping, Bu + *i*Pr).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 49.9 ( $J_{\text{P-Sn}} = 29.5$  Hz).

**[Ni(PnBu<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C7)**

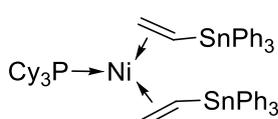


Tributylvinyltin (114 mg, 0.36 mmol) in toluene (1 mL) is added to a red solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (50 mg, 0.18 mmol) and PnBu<sub>3</sub> (114 mg, 0.36 mmol) in toluene (2mL). The reaction is stirred overnight and then solvent is removed in vacuo. The yellowish oil obtained is coevaporated twice with pentane and a yellow oil is obtained.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 3.44 (m, 2H, CH=C), 2.96 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=C), 0.87-1.95 (overlapping, Bu + Bu).

$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 15.7 ( $J_{\text{P-Sn}} = 31.87\text{Hz}$ ).

**[Ni(PCy<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C8)**



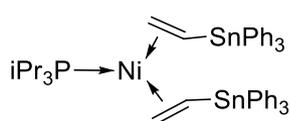
Ni(cod)<sub>2</sub> (100 mg, 0.36 mmol), triphenylvinyltin (271.8 mg, 0.72 mmol) and PCy<sub>3</sub> (101.3 mg, 0.36 mmol) are stirred overnight in toluene (5 mL). A yellow solid precipitated which is filtrated. Then, the solid washed with pentane and dried in vacuo to yield 343.33 mg (87%) of a light yellow powder.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 7.64 (m, 12H, aromatics), 7.18 (m, solvent + aromatics), 4.10 (m, 2H, CH=C) 3.17 (dd, 2H, CH=C), 2.99 (dd, 2H, CH=C) 1.94 (m, 3H, CH(Cy)), 0.78-1.78 (CH<sub>2</sub>(Cy)).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 36.7 ( $J_{\text{P-Sn}} = 32.60\text{Hz}$ ).

Anal. Found (calcd.) for  $C_{62}H_{77}NiPSn_2$ : C, 63.60 (63.72), H, 6.51 (6.36).

### **[Ni(*Pi*Pr<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C9)**



$Ni(cod)_2$  (100.2 mg, 0.36 mmol), triphenylvinyltin (271.5 mg, 0.72 mmol) and *Pi*Pr<sub>3</sub> 10% in hexanes (576.8 mg, 0.36 mmol) are stirred overnight in toluene (5 mL). Toluene is evaporated and a yellow oil is obtained. Addition of 3 mL of pentane allowed a solid to precipitate.

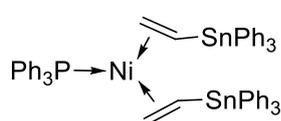
The solid is washed with pentane and dried in vacuo to yield 155.70 mg (44%) of a very fine light yellow powder.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 7.44 (m, 12H, aromatics), 6.96 (m, solvent + aromatics), 3.90 (m, 2H, CH=C) 2.90 (dd, 2H, CH=C), 2.80 (dd, 2H, CH=C) 1.70 (sext, 3H, CH(*i*Pr)), 0.57 (dd, 9H CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 0.44 (dd, 9H CH<sub>3</sub>(*i*Pr)).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 48.5 ( $J_{\text{P-Sn}} = 31.60\text{Hz}$ ).

Anal. Found (calcd.) for  $C_{53}H_{65}NiPSn_2$ : C, 60.33 (60.48), H, 5.81 (5.90)

### **[Ni(PPh<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C10)**



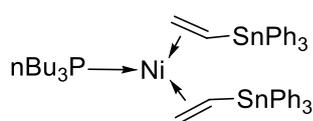
$Ni(cod)_2$  (100 mg 0.36 mmol), triphenylvinyltin (271.4 mg 0.72 mmol) and  $PPh_3$  (94.4 mg, 0.36 mmol) are stirred 2h in toluene (5 mL). Toluene is evaporated and an orange oil is obtained. Addition of 3 mL of pentane allowed a solid to precipitate. The solid is washed with

pentane and dried under reduced pressure to yield 298 mg (98%) of a very fine light yellow powder.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 7.57 (m, 12H, aromatics(Sn)), 7.15 (m, solvent + aromatics (Sn)), 6.92 (m, 15H, aromatics ( $PPh_3$ )), 4.35 (m, 2H, CH=C) 3.38 (dd, 2H, CH=C), 3.18 (dd, 2H, CH=C) 1.70 (sext, 3H, CH(*i*Pr)), 0.57 (dd, 9H CH<sub>3</sub>(*i*Pr)), 0.44 (dd, 9H CH<sub>3</sub>(*i*Pr)).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 39.5 ( $J_{\text{P-Sn}} = 33.42\text{Hz}$ ).

### **[Ni(P*n*Bu<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C11)**



$Ni(cod)_2$  (50 mg 0.18 mmol), triphenylvinyltin (135.7 mg 0.36 mmol) and  $PnBu_3$  (36.4 mg, 0.18 mmol) are stirred overnight in toluene (5 mL). Toluene is evaporated and an orange oil is obtained. The oil is dissolved in 3 mL of pentane and placed at  $-34^\circ\text{C}$ . 73.27

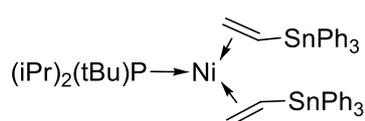
mg (38%) of an orange solid is obtained.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 7.58 (m, 12H, aromatics), 7.15 (m, solvent + aromatics), 3.99 (m, 2H, CH=C) 3.10 (m, 4H, C=CH<sub>2</sub>), 1.38 (m, 6H, CH<sub>2</sub>(Bu)), 1.10 (m, 12H CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>(Bu)), 0.78 (m, 9H CH<sub>3</sub>(Bu)).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 14.4 ( $J_{\text{P-Sn}} = 34.1$  Hz).

EA: Expected %C : 61.52 %H : 6.26 Obtained %C : 61.39 %H : 6.18

**[Ni(P(*t*Bu)(*i*Pr)<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C12)**

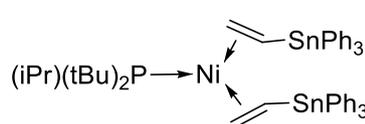


Tert-butyl-diisopropylphosphine (196 mg, 1.09 mmol) and Ni(cod)<sub>2</sub> (200 mg, 1.09 mmol) were dissolved in 15 mL of cyclohexane. A solution of triphenylvinyltin (823 mg, 2.18 mmol), in a minimum quantity of cyclohexane, was added slowly into the first mixture at room temperature. The media was stirred at this temperature for further 30 minutes, and the initial yellow color changed to orange. After solvent removal, around 5 mL of pentane was added. The mixture subjected to hard stirring and solid, with a color between yellow and green, precipitated in the first minutes. The powder was washed twice with cold pentane, dried and an amount of 850 mg was obtained, with a yield of 79%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_7D_8$ )  $\delta$  ppm 0.76–0.93 (m, 21H, (CH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>), 2.08 (s, 2H, PCH), 3.08 (m, 2H CH=C), 3.33 (m, 2H, CH=C), 4.06 (m, 2H, CH=C), 6.99–7.72 (m, 30H, aromatics).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_7D_8$ )  $\delta$  ppm 59,9 ( $J_{\text{P-Sn}} = 30.6$  Hz).

**[Ni(P(*t*Bu)<sub>2</sub>(*i*Pr))(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C13)**

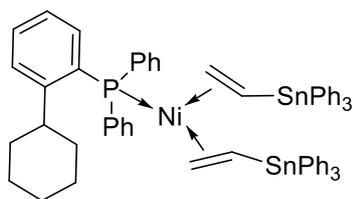


Di-tert-butylisopropylphosphine (**L7**) (50 mg, 0.26 mmol) and Ni(cod)<sub>2</sub> (70 mg, 0.26 mmol) were dissolved in 5 mL of cyclohexane. A solution of triphenylvinyltin (195 mg, 0.52 mmol), in a minimum quantity of cyclohexane, was added slowly into the first mixture at room temperature. The media was stirred at this temperature for further 45 minutes affording an orange color. After solvent removal, around 2 mL of pentane were added. The mixture subjected to hard stirring and a dark green solid precipitated in the first minutes. The green powder was washed twice with cold pentane, dried under vacuum and an amount of 80 mg was obtained, with a yield of 31%.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 0.90–0.99 (m, 18H, (CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>), 1.12–1.21 (m, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.46 (s, 1H, PCH), 3.04 (m, 2H, CH=C), 3.29 (m, 2H, CH=C), 4.29 (m, 2H, CH=C), 7.07–7.76 (m, 30H, aromatics).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm 71,4 ( $J_{\text{P-Sn}} = 30.5$  Hz).

### Synthesis of [(2-cyclohexylphenyl)biphenyl-phosphine]Ni(tpvt)<sub>2</sub> (C16)

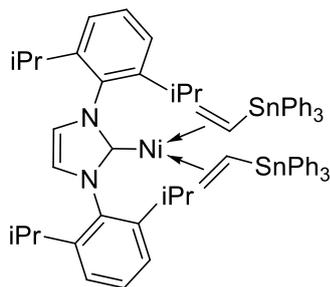


(2-cyclohexylphenyl)biphenylphosphine (376 mg, 1.09 mmol) and Ni(cod)<sub>2</sub> (300 mg, 1.09 mmol) were dissolved in 15 mL of cyclohexane. A solution of triphenylvinyltin (823 mg, 2.18 mmol), in a minimum quantity of cyclohexane (2 mL), was added slowly into the first mixture at room temperature. In the first drops of the solution, this media presented an orange color, and continued with this color after stirred during 30 minutes. It is crucial to start to evaporate the solvent before a dark yellow color being spotted. After solvent removal, a solid was obtained. 5 mL of pentane were added, and the mixture taken into the ultrasonic device to afford a green precipitate. The powder was washed three times with pentane, dried under vacuum and an amount of 990 mg was obtained, with a yield of 78%.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 0.39–1.59 (m, 10H, CH<sub>2</sub>(Cy)), 2.57 (s, 1H, CH(Cy)), 2.97 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>=CH)), 3.30 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>=CH)), 2.97(m, 2H, (CH<sub>2</sub>=CH)), 6.70–7.65 (m, 34H, aromatics).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 40,1 ppm (*J*<sub>P-Sn</sub> = 33.1 Hz).

### [Ni(1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-2-imidazolidinylidene)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (C17)



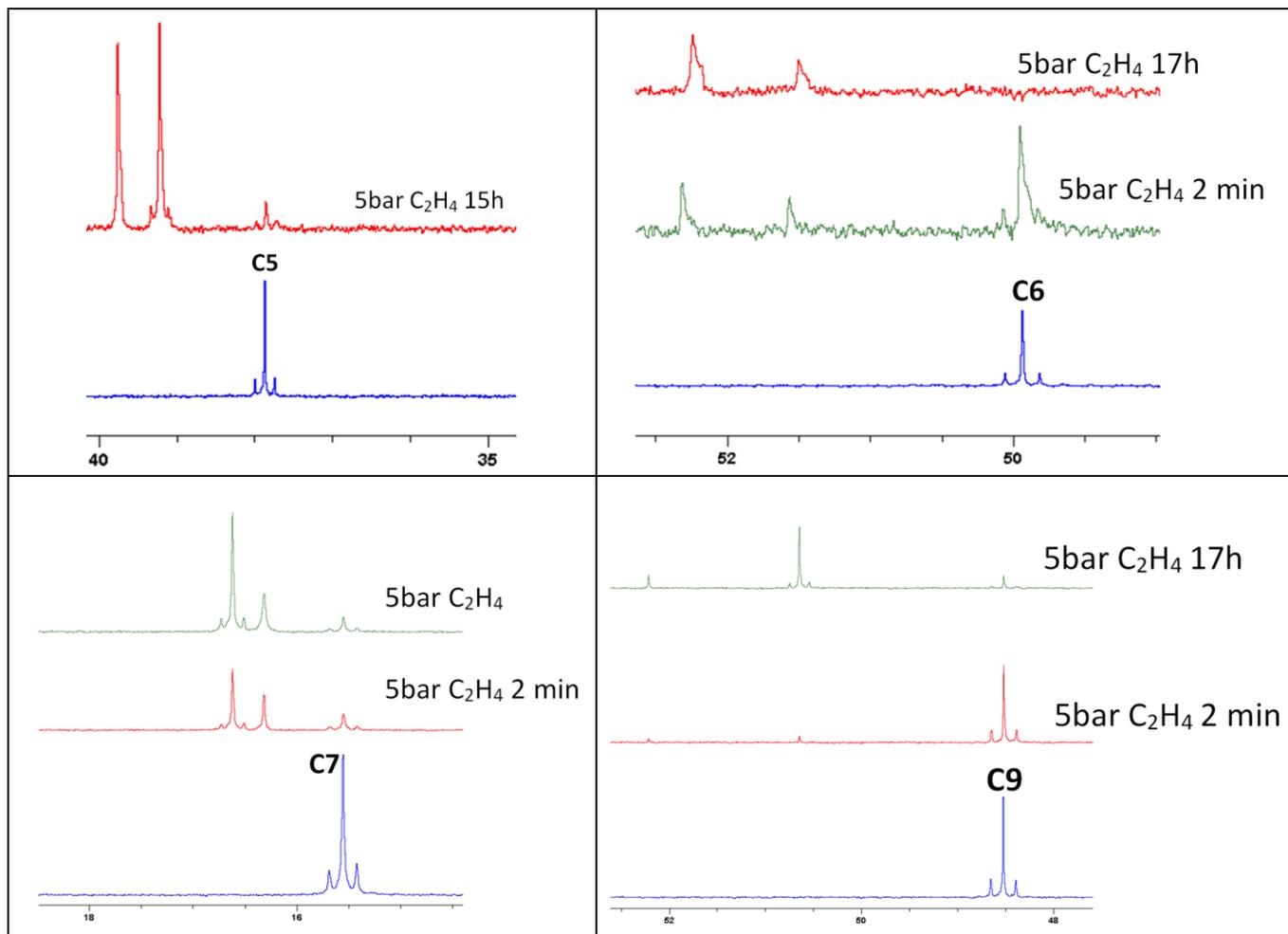
1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-2-imidazolium chloride (**L20·HCl**) (765 mg, 1.80 mmol) and NaOtBu (188 mg, 1.95 mmol) are stirred 1h at RT in THF (4mL). The salt formed is filtered and the solution is added to a solution of Ni(cod)<sub>2</sub> (450 mg, 1.63) in THF (6mL). The dark solution get immediately clear red when a solution of triphenylvinyltin (1.233 mg, 3.27 mmol) in THF (2 mL) is added. The media stirred 2h and then THF is evaporated. The oily product precipitated when 10 mL of pentane is added. The solid is washed with pentane and 892 mg (45%) of a grey solid are obtained.

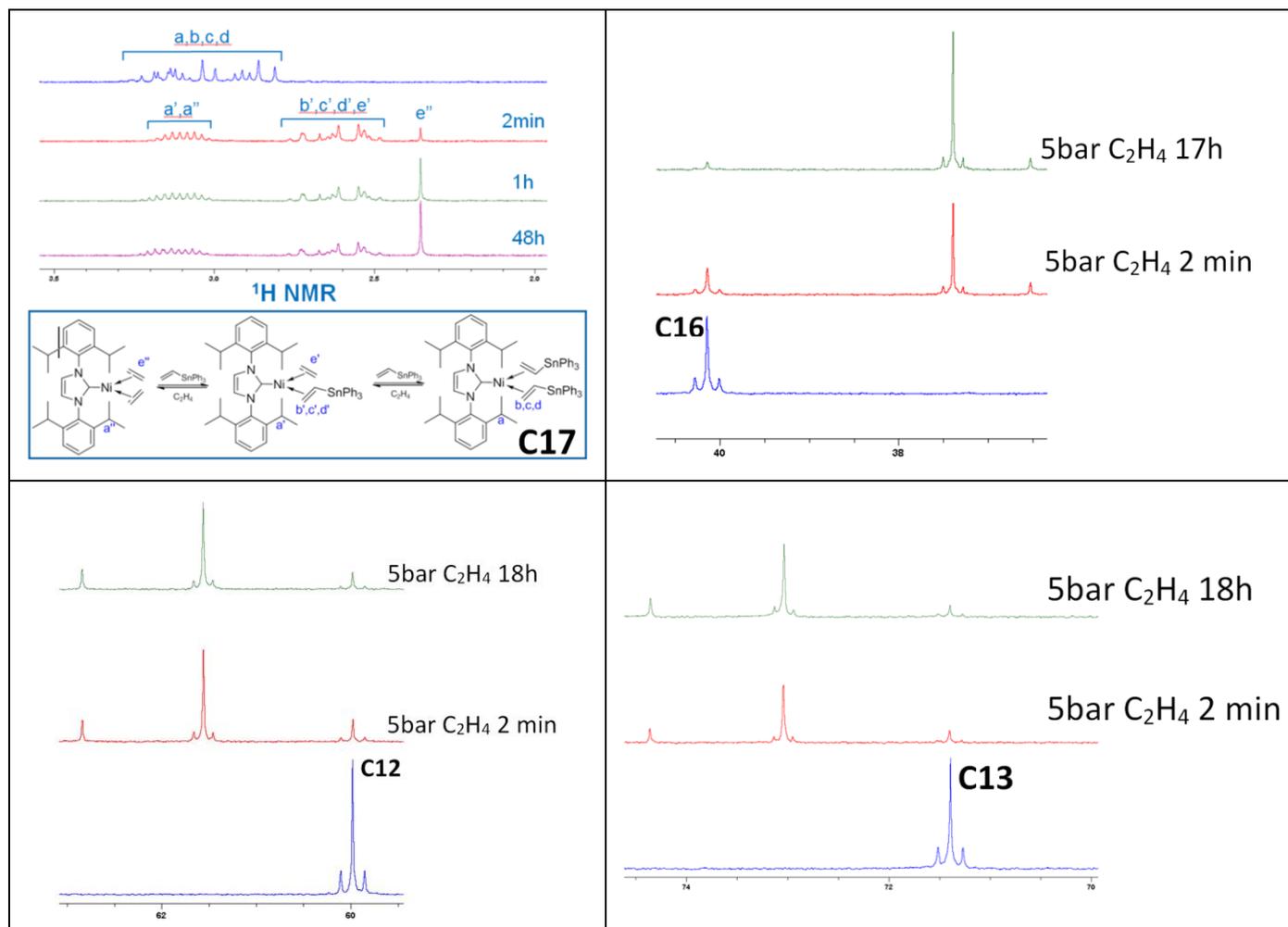
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 7.40-6.80 (m, solvent + aromatics), 6.68 (s, 2H, NCHCHN), 3.31-2.76 (m, 8H, CH(*i*Pr) + CH(vinylSn)), 1.36 (d, *J* = 6.8HZ, 6H, CH<sub>3</sub>) 1.03 (d, *J* = 6.8HZ, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (d, *J* = 6.8HZ, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (d, *J* = 6.8HZ, 6H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 21.59 (CH<sub>3</sub>), 21.99 (CH<sub>3</sub>), 26.04 (CH<sub>3</sub>), 26.38 (CH<sub>3</sub>), 28.46 (CH<sub>3</sub>), 28.60(CH<sub>3</sub>), 51.59 (CH(vinylSn)), 56.88 (CH(vinylSn)), 121.49-141.20 (CH (aromatics)), 204.56 (NCN).

### High pressure ethylene NMR experiments

For NMR experiments, complex were charged dissolved in 0.6 mL of dry, degassed THF-d<sub>8</sub> and charged in high pressure NMR tube in the glove box under argon. The tube was closed and connected outside of the glove box to ethylene supply by the screw cap. The solution was degassed twice by freeze pump and charged with about 5 bars of ethylene.

**Monitoring of olefin substitution by ethylene by NMR  $^{31}\text{P}$  in complexes C5-C7, C9, C12-C13, C16-C17 and C19**



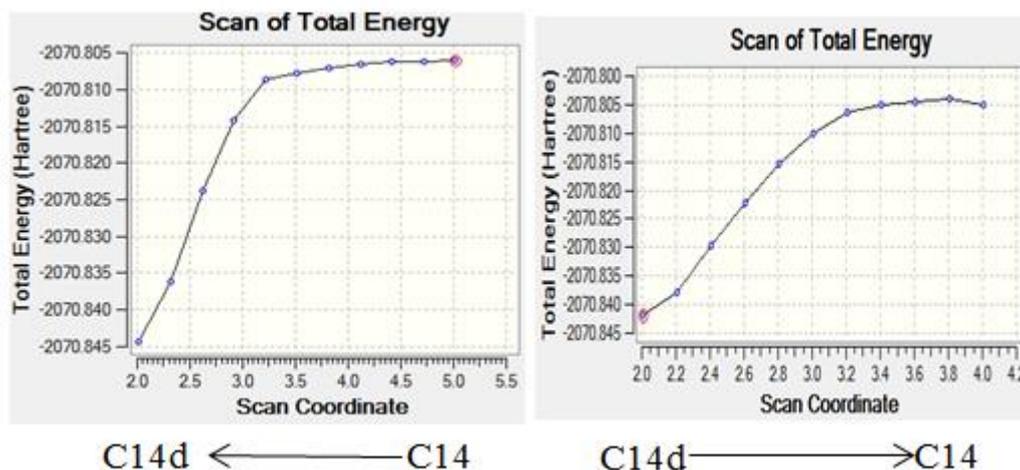
### Catalytic tests in a semi batch reactor

The reactor of 250 mL was dried under vacuum at 100°C for 2 hours and then pressurised to 5 bar of ethylene. The ethylene supply was closed and the reactor was cooled down at room temperature. Ethylene inside the reactor was evacuated, maintaining however a slight over pressure inside the reactor (0.4 bar). The solvent used for catalysis (toluene, 15 mL) was injected and then heated to 45°C under magnetic stirring (1000 rpm). When the temperature inside the reactor was stabilised, stirring was stopped and a solution containing the nickel complex in toluene (10 mL) was injected. Then the reactor was pressurised to 30 bar of ethylene and the pressure maintained by connection to an ethylene supply cylinder (80 bar) positioned on a balance (semi-batch). The reaction started ( $t=0$ ) with magnetic stirring (1000 rpm) and the reaction ran for 3h with a regular monitoring the ethylene uptake by the mass reduction of the ethylene supply cylinder. The reaction was stopped by closing the ethylene supply and cooling the reactor to 20°C (250 rpm). The gas phase was evacuated, stirring was stopped and the reactor was carefully opened. The liquid phase was transferred with a plastic pipette to a glass bottle cooled to 0°C (to minimise butene losses). The liquid phase was quenched with a 10% aq. solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the organic phase was injected directly in GC.

## DFT calculations

Calculations for energies were performed with the Gaussian 09 suite of programs<sup>[29]</sup>. Functionals B3PW91<sup>[15]</sup>, PBE0<sup>[19,20]</sup>, BP86<sup>[17,18]</sup>, M06<sup>[30]</sup>, M06L<sup>[24]</sup> and w-B97X-D<sup>[25]</sup> were used without any change. Basis set Def-2TZVP<sup>[16]</sup> and LanL2DZ<sup>[21-23]</sup> were taken on EMSL website. SMD<sup>[31]</sup> was used as solvent model to take solvent (tetrahydrofurane) effect into account. Stable states were identified as no negative frequency.

*Bond distance scans between C14 and C14d (B3PW91/LanL2DZ; 6-31G\*)*



## References

- [1] D. S. McGuinness, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321.
- [2] B. Bogdanovic, M. Kroner and G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.
- [3] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, C. MacBeath, F. P. Scott, N. J. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 185.
- [4] S. A. Johnson, M. E. Doster, J. Matthews, M. Shoshani, M. Thibodeau, A. Labadie and J. A. Hatnean, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 8135.
- [5] F. Proutiere, E. Lyngvi, M. Aufiero, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics* **2014**, *33*, 6879.
- [6] J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1158.
- [7] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [8] S. Halbert, C. Copéret, C. Raynaud, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2261.
- [9] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry / From Bonding to Catalysis* **2010**, University Science Books.
- [10] a) Jing Zhao, Alan S. Goldman, John F. Hartwig, *Science* **2005**, *307*, 5712; b) I. Göttker-Schnetmann, P. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1804.
- [11] C. E. Brown, S. A. Mitchell and P. A. Hackett in *Chem. Phys. Lett.*, pp. 175–181.
- [12] C. Massera, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, *22*, 2758.
- [13] a) J. P. Day, F. Basolo, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6927; b) F. Basolo, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 65.
- [14] J. A. S. Howell, P. M. Burkinshaw, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 557.
- [15] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [16] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, *38*, 3098.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*.
- [19] M. Ernzerhof and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5029.
- [20] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [21] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
- [22] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [23] P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [24] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [25] J. D. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- [26] S. G. Rull, I. Funes-Ardoiz, C. Maya, F. Maseras, M. R. Fructos, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3733.
- [27] C. Amatore, A. Jutand, *J. Org. Chem.* **1999**, *576*, 254.
- [28] a) S. Kozuch, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, *2*, 795; b) S. Kozuch, S. Shaik, *Accounts of chemical research* **2011**, *44*, 101.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador,

- J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01* **2010**.
- [30] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- [31] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378.



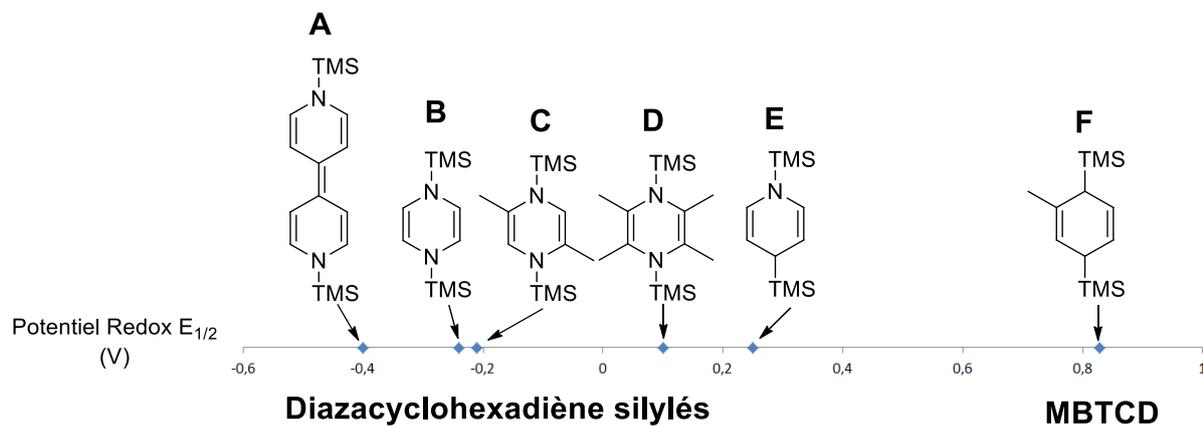
**Chapitre III : Réduction de précurseurs de Ni<sup>II</sup> par voie organique : Etude du chemin réactionnel et développement d'une stratégie d'activation originale pour l'oligomérisation de l'éthylène**



## I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'à partir de complexes isolés de type  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_2]$  il était possible d'accéder aux complexes d'intérêt  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Cependant, nous avons montré que la transformation n'était pas totale et nous n'avons pas pu conclure sur la capacité du complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  à réaliser le couplage oxydant. Afin de nous affranchir de l'utilisation des oléfines stabilisantes, nous souhaitons mettre en œuvre une méthode d'accès directe au complexe d'intérêt par réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Les espèces communément employées pour réduire les métaux de transitions sont généralement des métaux alcalins ou alcalino-terreux, le plus souvent le sodium, le lithium ou le potassium, des amalgames et alliages de ces métaux ou des alkylolithiens. Le principal inconvénient dû à l'utilisation de ces réducteurs est la formation de sels inorganiques au cours de la réduction. Ces derniers peuvent rendre difficile la purification des complexes organométalliques du fait de leur caractère plus au moins innocent vis-à-vis des métaux réduits et peuvent influencer les performances catalytiques du système étudié.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une classe de réducteurs alternatifs et non-métalliques : les diazacyclohexadiène silylés (**A-E**) et l'analogue obtenu à partir du toluène 1-méthyl-3,6-bis(triméthylsilyl)1,4-cyclohexadiène (MBTCD) **F**.<sup>[1]</sup> Mashima et al. ont montré récemment que ce dernier est capable de réduire le  $\text{Ta}^{\text{V}}$  en  $\text{Ta}^{\text{III}}$  afin de former une espèce active pour la trimérisation sélective de l'éthylène via un mécanisme de type métallacyclique.<sup>[2]</sup> Les composés **A-E**, développés ultérieurement, présentent un pouvoir réducteur plus important que le MBTCD (mesuré par voltampérométrie cyclique), ils permettent notamment la réduction des métaux de transition tardifs comme le nickel par exemple (Figure 58).<sup>[3]</sup>



**Figure 58** Famille des réducteurs organiques considérés et leur potentiel redox évalué par Mashima et al.

Les avantages de ces réducteurs sont nombreux. Contrairement aux réducteurs inorganiques, on peut les utiliser en quantité stœchiométrique et non en large excès. Les réactions peuvent également être conduites à température ambiante. De plus, ils ne produisent pas de sels inorganiques qui peuvent rendre la purification des complexes difficile. Les sous-produits de la réduction étant des composés organiques, ils peuvent, a priori, être éliminés aisément par lavage avec des solvants organiques ou sous pression réduite.

Dans ce chapitre, nous avons, dans un premier temps, étudié l'accès aux complexes d'intérêt  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  par réduction de précurseurs  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec la classe de réducteurs développée par Mashima et al.. De plus, nous avons utilisé cette classe de réducteurs pour la synthèse d'un grand nombre de complexes de Ni bas-valents à partir de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Nous avons ensuite étudié la réactivité des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  formés in-situ par réduction organique et nous avons réalisé une étude théorique par DFT sur la capacité du fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  à réaliser le couplage oxydant.

## II. Accès à des complexes de Ni bas-valent par réduction organique de Ni<sup>II</sup>

### 1. Synthèse des réducteurs

La synthèse du réducteur MBTCD (**F**) a été publiée par Laguerre et al. en 1976.<sup>[4]</sup> La synthèse des diazacyclohexadiène silylés a été réalisée pour la première fois par Kaim et al. en 1983.<sup>[5]</sup> Dans ces deux articles, aucune application de réduction de métaux n'a été décrite. Les auteurs se sont intéressés à la synthèse et aux propriétés électroniques des hétérocycles. La synthèse de ces composés se fait à partir de pyrazine substituée ou non en présence de 3 équivalents de chlorure de triméthylsilyle (TMSCl) et de 3 équivalents d'un métal alcalin (Li, K ou Na) (Schéma 1). Le mécanisme décrit par les auteurs est de type radicalaire avec l'abstraction du chlore du TMSCl par le métal pour former un fragment TMS<sup>•</sup>. Ces radicaux vont ensuite réagir avec les azotes d'une pyrazine pour engendrer la désaromatisation du cycle et former les réducteurs **A-F**.

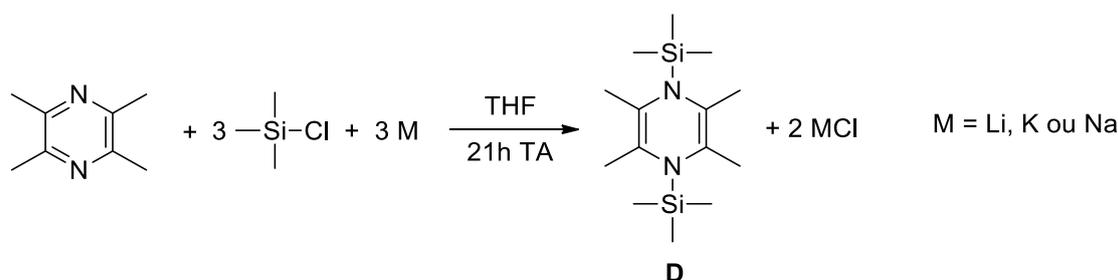


Schéma 26 Synthèse du composé **D**

Ces espèces étant très sensibles notamment à l'eau, nous avons réalisé leur synthèse sous atmosphère inerte. La synthèse des réducteurs **A**, **C** et **D** a été décrite par Kaim en utilisant le potassium comme métal réducteur et il a obtenu des rendements aux alentours de 80% après purification par sublimation.<sup>[5]</sup> Mashima a quant à lui proposé l'utilisation du sodium comme métal réducteur.<sup>[1]</sup> En réalisant la synthèse des réducteurs, avec le sodium des rendements quantitatifs ont été obtenus après analyse du brut réactionnel par RMN <sup>1</sup>H à environ 20h de réaction. Après filtration des sels formés par canule filtrante et évaporation du solvant le réducteur **A** a été purifié par recristallisation dans le toluène et isolé avec un rendement de 77%. Le réducteur **C** a quant à lui été purifié par sublimation et isolé avec un rendement de 62%. En revanche pour **D** nous n'avons jamais réussi à obtenir des rendements supérieurs à 60% après sublimation. Ces composés étant sensibles à l'air et synthétisés en grande quantité (environ 10g), la sublimation ne s'est pas avéré être une méthode de purification de choix. En filtrant les sels sur un filtre Buchner dans des conditions inertes strictes un rendement de 83% a été obtenu avec une pureté supérieure à 99% (mesurée par RMN <sup>1</sup>H) ne nécessitant pas de purification. Finalement, la synthèse du réducteur **F** a été décrite par Laguerre avec du lithium comme métal réducteur. Le sel LiCl formé dans la synthèse a été difficile à séparer puisqu'il est partiellement soluble dans les solvants organiques inertes pour **F**. Plusieurs précipitations successives de LiCl dans le pentane et filtrations ont été nécessaires. De ce fait le rendement final isolé du réducteur

**F** n'a été que de 55%. Les réducteurs **A**, **C**, **D** et **F** ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les rendements isolés obtenus entre nos mains sont indiqués entre parenthèse (Figure 59).

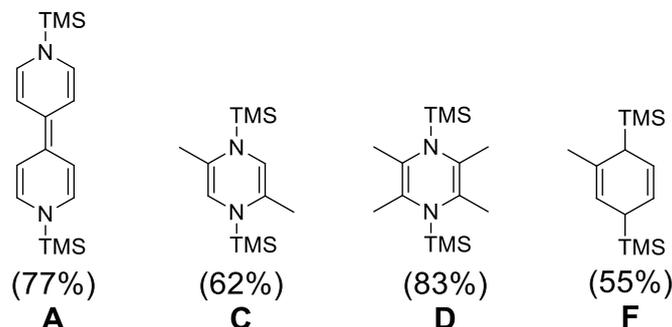


Figure 59 Réducteurs synthésés et rendements des synthèses

## 2. Preuve de concept d'accès à des complexes de $\text{Ni}^0$ par réduction organique de $\text{Ni}^{\text{II}}$ : Cas du complexe $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Mashima et al. ont décrit dernièrement la réduction d'un certain nombre de sels métalliques en particules des métaux correspondants au degré d'oxydation 0. Les métaux étudiés sont le Cu, Fe, Co, Ni, Pd et Pt. Dans tous les cas des précurseurs de ces métaux sous la forme  $\text{MCl}_2$  ont été réduits avec deux équivalent du réducteur **D** dans le THF.<sup>[3]</sup> La réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est décrite dans le Schéma 27. Elle a été caractérisée visuellement en observant la formation de particules dans le milieu réactionnel et par analyse RMN  $^1\text{H}$  du filtrat de la réaction. Dans tous les cas, 50% du réducteur **D** a été transformé en un équivalent de tétraméthylpyrazine (TMP) et deux équivalents de  $\text{TMSCl}$ . Etant donné que **D** est un réducteur à deux électrons, cela atteste bien de la réduction à deux électrons des précurseurs métalliques. Il est à noter que théoriquement, un seul équivalent de **D** devrait être nécessaire, les auteurs ne mentionnent toutefois que l'utilisation de 2 équivalents.

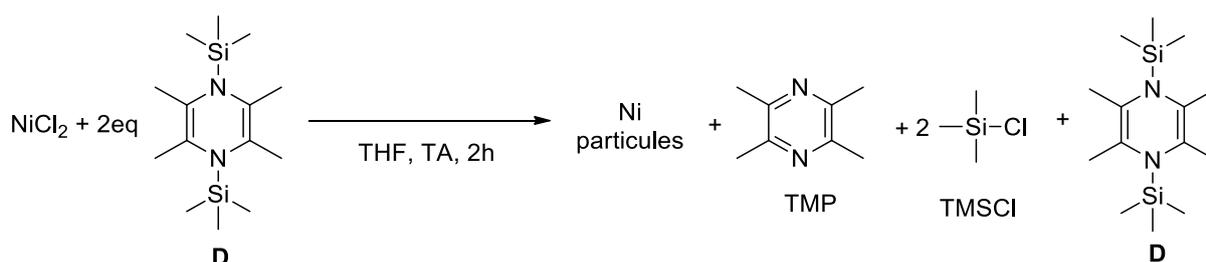
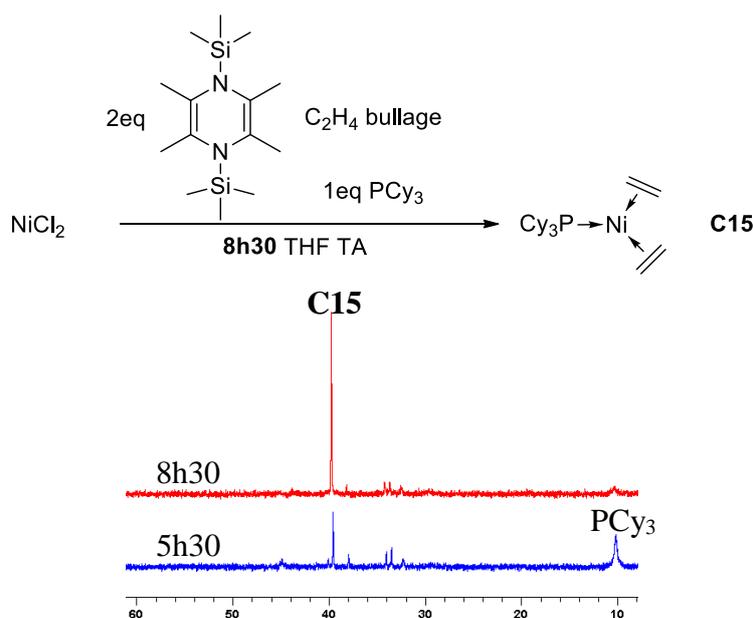


Schéma 27 Réduction de  $\text{NiCl}_2$  par **D**<sup>[3]</sup>

Les sous-produits de la réduction sont la tétraméthylpyrazine (TMP) et le chlorure de trimethylsilyle (TMSCl). L'encombrement stérique de la TMP formée lors de la réduction étant important, son pouvoir coordinant est très faible. Ainsi elle n'interagit pas avec le métal ce qui explique que le  $\text{Ni}^0$  formé est sous forme de particules métalliques. Mashima et al. ont observé 50% de conversion du réducteur (soit 100% de conversion du Ni) au bout de 2h. L'avancement de la réaction est mesuré par RMN  $^1\text{H}$  en comparant l'intensité des signaux correspondants au réducteur **D** avec le TMP formé.

Entre nos mains, nous observons que le temps de réduction du  $\text{NiCl}_2$  est plus long. Après 2h de réaction, nous observons effectivement la formation de particules noires mais la conversion du réducteur **D** mesurée après filtration du milieu réactionnel n'est que de 10%. Une conversion de **D** de 40% est observée après 12h de réaction.

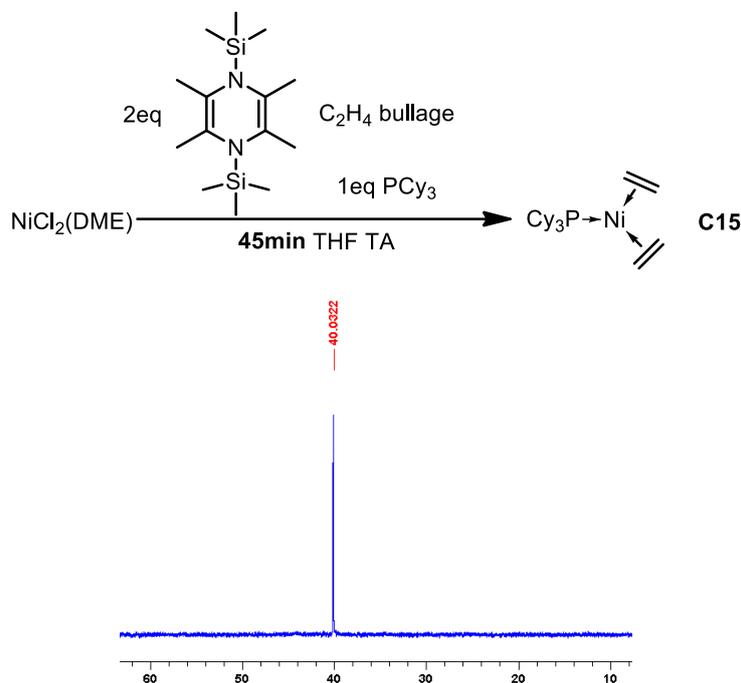
Cette étape de réduction étant réalisée en conditions douces, nous avons considéré l'introduction de ligands pour accéder directement à des complexes organométalliques de  $\text{Ni}^0$ . En réalisant la réduction de  $\text{NiCl}_2$  par le réducteur **D** dans le THF en présence d'un équivalent de  $\text{PCy}_3$ , sous bullage d'éthylène et à température ambiante, nous avons observé après 5h un changement de couleur du milieu réactionnel avec un passage d'une suspension jaune à une solution quasiment homogène orange. Un signal à 38,8 ppm se distingue nettement sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  du brut réactionnel après 5h30, accompagné notamment du signal correspondant à la  $\text{PCy}_3$  libre à 10,5 ppm. Après 8h30, la disparition quasi totale du signal à 10,5 ppm et l'augmentation en intensité du signal à 38,8 ppm montre que la réaction est complète. Par comparaison avec les observations dans le chapitre II on peut conclure que le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  (**C15**) a été formé de manière majoritaire. Une pureté de 51% a été évaluée par RMN  $^{31}\text{P}$  mais les signaux de faibles intensités n'ont pas pu être identifiés (Figure 60).



**Figure 60** Accès au complexe **C15** par réduction de  $\text{NiCl}_2$  avec le réducteur **D** et suivi de la réduction par analyse du brut réactionnel en RMN  $^{31}\text{P}$  après 5h30 et 8h30 de réaction.

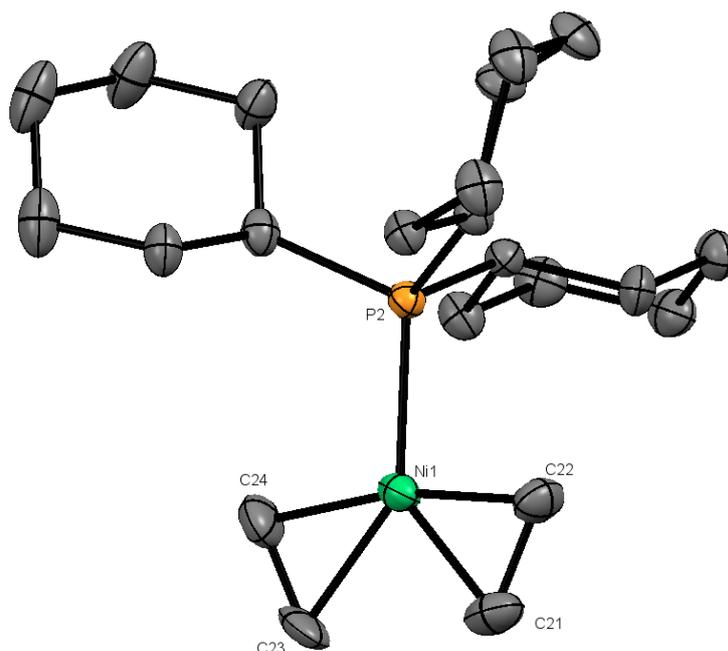
Etant donné que la solubilité de  $\text{NiCl}_2$  dans le THF est extrêmement faible, la vitesse de la réduction pourrait être améliorée en utilisant un autre précurseur de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ . En effet, lorsque cette même réaction est réalisée avec  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$ , davantage soluble dans le THF, nous observons, en présence de  $\text{PCy}_3$  (1eq), l'évolution rapide de la suspension jaune de  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  en une solution quasiment homogène rose puis orange au bout d'environ 45 minutes. En RMN  $^{31}\text{P}$  un unique signal à 40,0 ppm est observé. En comparaison avec les résultats du chapitre II le complexe **C15** a été obtenu avec un rendement de 100% évalué en RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 61). Les

spectres étant réalisés en « no-lock » il n'est pas étonnant d'observer un léger shift par rapport au spectre de la Figure 60 (+ 1,2 ppm).



**Figure 61** Accès au complexe **C15** par réduction de  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  avec le réducteur **D** et analyse du brut réactionnel en RMN  $^{31}\text{P}$  après 45 minutes de réaction

Afin de pouvoir attribuer avec certitude le signal à 40,0 ppm au complexe **C15** nous avons essayé d'isoler le produit formé. Tous nos essais ont été vains puisqu'à température ambiante l'huile obtenue après évaporation du solvant se dégrade très rapidement pour devenir totalement noire en quelques minutes. En évaporant partiellement le THF à basse température nous avons tout de même pu confirmer la coordination de l'éthylène sur le centre métallique par RMN  $^1\text{H}$  avec l'apparition d'un singulet à 2,82 ppm en phase avec la littérature.<sup>[6]</sup> En ajoutant du pentane dans la solution concentrée du complexe **C15** dans le THF, nous avons observé la formation de monocristaux après plusieurs jours à  $-34^\circ\text{C}$  qui ont pu être analysés par DRX. La structure résolue est présentée dans la Figure 62. Elle confirme la structure attendue du complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , se présentant sous forme trigonale. Les distances de liaisons C22-C21 (1.392Å) et C23-C24 (1.389Å) témoignent de la rétrodonation  $d \rightarrow \pi^*$  étant donné que dans l'éthylène libre la distance C-C est de 1.339Å. De plus la mesure des angles P-Ni-Et<sup>1</sup> de  $116.3^\circ$  et P-Ni-Et<sup>2</sup> de  $116.7^\circ$  et Et<sup>1</sup>-Ni-Et<sup>2</sup> de  $127.0^\circ$  (Et<sup>1</sup> et Et<sup>2</sup> le centre des deux molécules d'éthylène coordonnées) nous permet d'affirmer que la structure est effectivement trigonale légèrement déformée. Elle est tout de même moins déformée que dans les complexes **C11** et **C17** (Chapitre II Figures 34 et 40 avec des angles tpvt<sup>1</sup>-Ni-tpvt<sup>2</sup> de  $132.38^\circ$  pour **C11** vs  $131.10^\circ$  pour **C17**). Ceci confirme donc bien que c'est l'encombrement stérique des ligands tpvt qui entraîne la déformation dans ces complexes.



**Figure 62** Vue ORTEP du complexe **C15**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances des liaisons [Å] et angles [°]: Ni-P 2.1873(10), Ni-C22 2.000(4), Ni-C21 1.987(4), Ni-C23 1.985(4), Ni-C24 1.988(4), C22-C21 1.392(6), C23-C24 1.389(6), P-Ni-C22 95.89(12), P-Ni-C21 136.69(13), P-Ni-C23 137.14(15), P-Ni-C24 96.26(13), C21-Ni-C23 86.01(19).

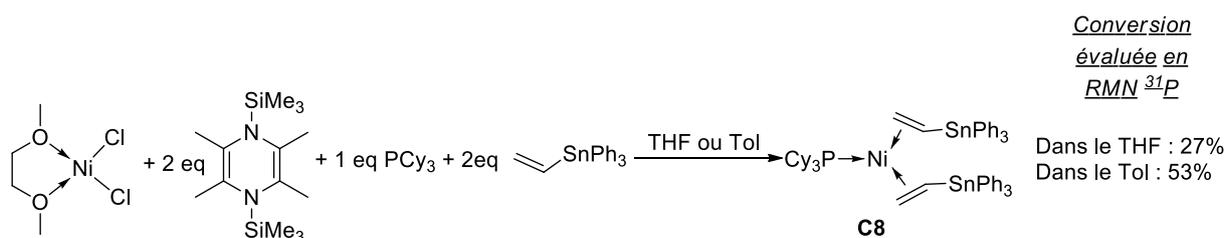
Mashima et al. avaient souligné l'importance du solvant dans la réduction des complexes de titane puisque la nature des complexes formés après réduction est différente en fonction du solvant utilisé.<sup>[1]</sup> Dans le cas du nickel, le complexe de Ni<sup>0</sup> obtenu est identique que le solvant utilisé soit le THF ou le toluène. La réduction dans le THF est plus rapide que dans le toluène. En effet, le complexe **C15** a également été observé par RMN <sup>31</sup>P en effectuant la réduction de [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] en présence d'un équivalent de PCy<sub>3</sub> et bullage d'éthylène. Après 2h de réaction l'avancement de la réaction mesuré par RMN <sup>31</sup>P est quasiment nul mais après 18h la réaction est totale et seul le complexe **C15** est formé.

D'autre part nous avons également pu observer la formation du complexe [Ni(P*i*Pr<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] par réduction de [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] dans le THF en présence d'un équivalent de P*i*Pr<sub>3</sub> et de bullage d'éthylène. Comme pour le complexe **C15**, la conversion est de 100% après 1h de réaction. Le complexe [Ni(P*i*Pr<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] a été caractérisé par RMN <sup>31</sup>P avec un déplacement chimique en phase avec la littérature et avec les observations faites dans le chapitre II.

Enfin, nous avons supposé dans le chapitre précédent que la non-complexation de la phosphine très encombrée P*t*Bu<sub>3</sub> pouvait être due à l'encombrement stérique des composés CH<sub>2</sub>=CHSnPh<sub>3</sub>. Nous avons donc réalisé la réduction de NiCl<sub>2</sub> par le réducteur **D** en présence de P*t*Bu<sub>3</sub> et d'éthylène dans le THF. Malheureusement, aucun produit n'a été observé en RMN <sup>31</sup>P, seul le signal correspondant à la phosphine libre est observé (62,2 ppm) et le milieu réactionnel se dégrade rapidement. Cette méthode ne permet donc pas non plus de coordonner P*t*Bu<sub>3</sub> sur le nickel. L'encombrement stérique apporté par les trois substituants *t*Bu doit certainement rendre la structure [Ni(P*t*Bu<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] trop instable pour qu'elle puisse être formée.

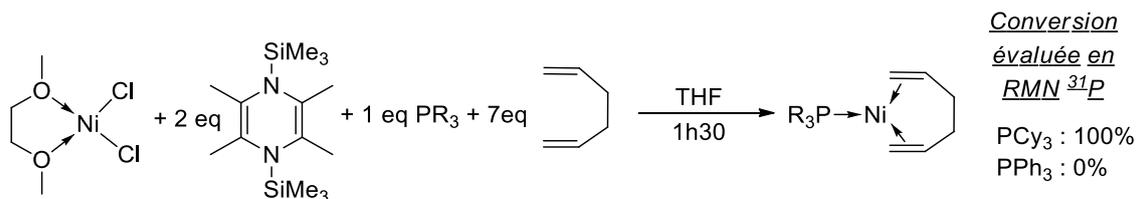
### 3. Généralisation de la voie l'accès à des complexes de Ni<sup>0</sup> par réduction organique de complexes de Ni<sup>II</sup>

Fort de l'efficacité de cette approche pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , nous avons étudié l'étendue du spectre de cette méthode de synthèse de complexes de Ni<sup>0</sup>. Dans un premier temps, nous avons considéré l'utilisation de l'oléfine tpvt pour accéder à des complexes de type  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{tpvt})_2]$  dont la synthèse est décrite dans la littérature par substitution de ligand dans le  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  pour  $\text{PR}_3 = \text{P}i\text{Pr}_3$  et  $\text{PCy}_3$  et que nous avons décrit dans le chapitre II.<sup>[6]</sup> La réduction de  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  avec deux équivalents du réducteur **D** en présence d'un équivalent de  $\text{PCy}_3$  et de deux équivalents du ligands tpvt dans le THF conduit au complexe attendu **C8**, identifié par l'analyse des bruts réactionnels par RMN <sup>31</sup>P avec une pureté de 27% après 4h de réaction. Parmi les autres signaux en RMN <sup>31</sup>P un seul signal a pu être identifié. Il correspond à la phosphine libre (28%). En laissant la réaction sous agitation durant 2h supplémentaires la dégradation du Ni en Ni noir est observée visuellement. En effectuant la réduction dans le toluène nous avons pu atteindre une conversion de 57% en complexe **C8** (mesurée par RMN <sup>31</sup>P) mais du fait des nombreux sous-produits formés le complexe **C8** n'a pas pu être isolé proprement (Schéma 28).



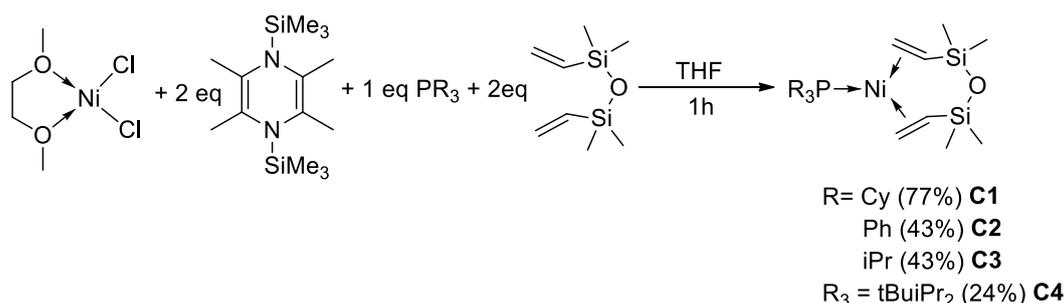
**Schéma 28** Accès au complexe **C8** par réduction par réduction organique de Ni<sup>II</sup> avec le composé **D**

Nous avons ensuite considéré l'utilisation du ligand hexadiène-1,5 pour accéder à des complexes  $[\text{Ni}(\text{PR}_3)(\text{hexadiène})]$ . Les complexes avec  $\text{PR}_3 = \text{PCy}_3$ ,  $\text{P}(i\text{Pr})_3$  et  $\text{PPh}_3$  sont décrits dans la littérature avec différentes méthodes de synthèse.<sup>[7]</sup> La réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  avec deux équivalents de **D** en présence d'un équivalent de  $\text{PCy}_3$  et un excès d'héxadiène-1,5 (7 eq) mène à un unique signal en RMN <sup>31</sup>P à 40,1 ppm après 1h30 de réaction. Le complexe n'a malheureusement pas pu être isolé car après évaporation du solvant l'huile obtenue s'est dégradée instantanément à température ambiante comme nous l'avons observé dans la synthèse du complexe **C15**. Lorsque la réduction est effectuée en remplaçant  $\text{PCy}_3$  par  $\text{PPh}_3$  on observe une dégradation très rapide du milieu réactionnel et une suspension noire est obtenue après 15 minutes de réaction.



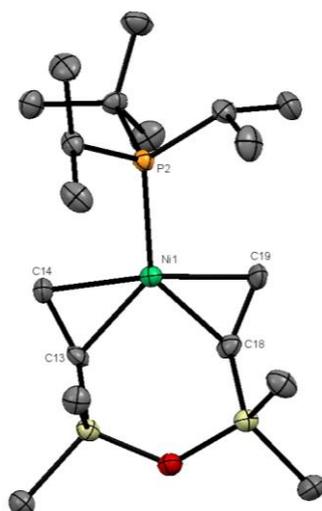
**Schéma 29** Synthèse de complexe de type [Ni(PR<sub>3</sub>)(hexadiène)] par réduction organique de Ni<sup>II</sup> avec le composé **D**

Nous nous sommes ensuite intéressés à la dioléfine dtvms. Nous avons étudié la réduction de [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] par le réducteur **D** en présence d'un équivalent de phosphine et de deux équivalents de dtvms (Schéma 30). Nous avons pu observer au bout d'environ 1h une transformation quantitative et très propre en RMN <sup>31</sup>P pour toutes les phosphines considérées. Après filtration des traces de sels insolubles restant et évaporation sous vide du solvant, les complexes **C1-C4** ont été obtenus par précipitation dans le pentane. Les complexes ont finalement été lavés avec du pentane froid et ont tous été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P et <sup>13</sup>C. Le complexe **C2** a également été caractérisé par analyse élémentaire. Les rendements isolés sont indiqués entre parenthèse. Etant donné que les conversions mesurées sont dans tous les cas de 100% les rendements isolés dépendent de la solubilité des complexes dans le solvant de lavage.



**Schéma 30** Synthèse des complexes **C1-C4** par réduction organique de Ni<sup>II</sup> avec le composé **D**

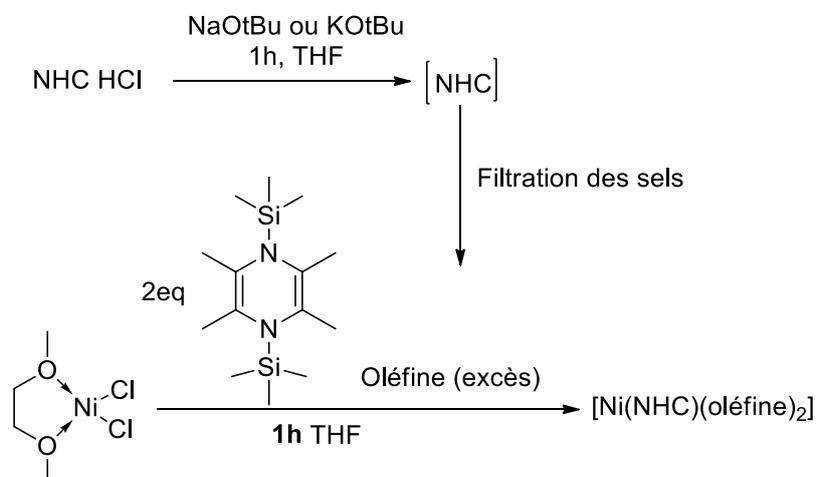
De plus la structure du complexe **C4** qui n'est pas décrite dans la littérature a pu être résolue en analysant des monocristaux obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF concentrée (Figure 63). La structure obtenue est trigonale légèrement déformée avec des angles P-Ni-L<sup>1</sup> 116.93° et P-Ni-L<sup>2</sup> 113.68° (avec L<sup>1</sup> et L<sup>2</sup> des points situés au centre des doubles liaisons coordonnées).



**Figure 63** Vue ORTEP du complexe **C4**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distances des liaisons [Å] et angles [°] : Ni-P 2.2284(10), Ni-C14 2.010(3), Ni-C13 2.018(3) Ni-C19 2.008(3), Ni-C18 2.030(3), C13-C14 1.402(4), C18-C19 1.404(4), P-Ni-C13 133.98(9) , P-Ni-C14 93.36(9), P-Ni-C19 96.585(10), P-Ni-C18 137.27(9).

Afin d'élargir la méthode de synthèse à différents ligands nous nous sommes intéressés aux ligands NHC. Comme nous l'avons montré dans le Chapitre I il existe différentes méthodes de synthèse des complexes de Ni<sup>0</sup> de type [Ni(NHC)(oléfine)<sub>2</sub>]. Nous nous sommes focalisés sur des complexes de ce type qui ont déjà été décrits mais qui ont été synthétisés par substitution de ligands à partir de Ni<sup>0</sup>. Les complexes suivants ont été considérés dans le périmètre de notre étude : [Ni(NHCMes)(DMFU)<sub>2</sub>]<sup>[8]</sup> (DMFU = dimethylfumarate), [Ni(NHCMes)(hexadiène)]<sup>[9]</sup>, [Ni(NHCIPr)(hexadiène)]<sup>[9]</sup> et [Ni(NHCIPr)(styrène)]<sub>2</sub><sup>[10]</sup>.

Les ligands NHC peuvent être mis en œuvre selon deux méthodes. La première consiste en la déprotonation *in situ* du sel d'imidazolium suivie d'une filtration puis de la mise en contact directe avec le sel de nickel (Schéma 31). Cette méthode a été mise en œuvre avec les ligands NHCIPr·HCl (**L20·HCl**) et NHCMe<sub>3</sub>·HCl (**L23·HCl**) et les différentes oléfines considérées mais dans tous les cas les milieux réactionnels deviennent très foncés voire complètement noirs et aucun complexe n'a pu être isolé.



**Schéma 31** Mise en œuvre des ligands NHC par déprotonation *in-situ* pour la synthèse de complexes [Ni(NHC)(oléfine)<sub>2</sub>]

La deuxième mise en œuvre des ligands NHC est de les isoler après déprotonation. En utilisant la base NaOtBu (1,1 éq.) dans le THF, nous avons pu accéder proprement au ligand NHCIPr (**L20**). Il a été isolé par extraction avec du toluène chaud (60°C) suivi d'une filtration sur célite avec un rendement de 76%. Il a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (Schéma 32). En revanche le ligand NHCMe (**L23**) n'a pas pu être isolé de la même manière.

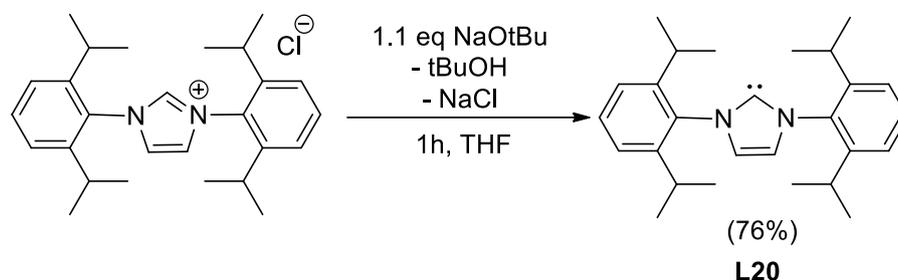


Schéma 32 Synthèse du ligand NHCIPr **L20** à partir de **L20**•HCl

A  $-20^\circ\text{C}$  dans le THF le ligand **L20** a été ajouté à un mélange contenant  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$ , le réducteur **D** (2 eq) et le styrène (12,8 eq). Après 1h à  $-20^\circ\text{C}$ , le mélange réactionnel orange foncé obtenu est laissé pendant 1h à température ambiante. Après évaporation du solvant, du pentane est ajouté au résidu duquel le complexe précipite. Il est finalement lavé avec du pentane froid et isolé avec un rendement de 44%. Il a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en comparaison avec la littérature (Schéma 33).<sup>[9]</sup>

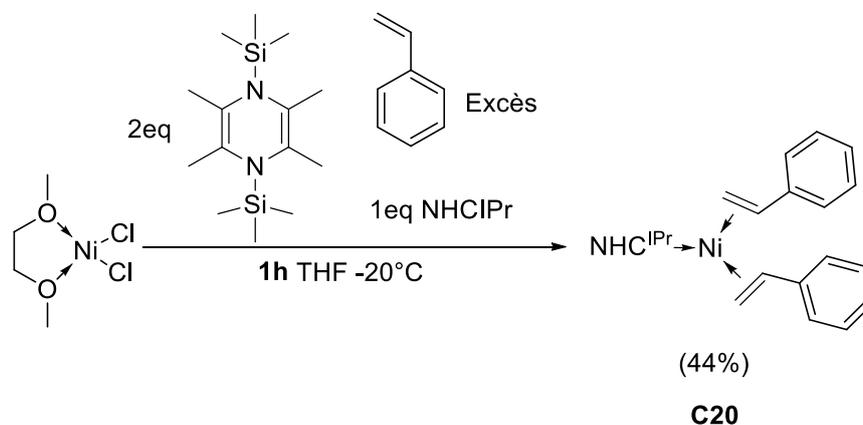


Schéma 33 Synthèse du complexe **C20** de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec le composé **D**

Finalement nous nous sommes intéressés à la synthèse du précurseur de  $\text{Ni}^0$  le plus utilisé : le  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ . Aujourd'hui il existe deux principales méthodes de synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ . La première, décrite par Wilke et al., consiste à réduire le précurseur de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , avec du triéthylaluminium (TEA) ou d' $\text{EtAlCl}_2$  (EADC) en présence de 1,5-cyclooctadiène et de butadiène.<sup>[11]</sup> Un brevet de Phillips a montré que des rendements très acceptables (92 %) pouvaient être obtenus sans utiliser de butadiène.<sup>[12]</sup> La deuxième méthode décrite permet également de s'affranchir de l'utilisation de butadiène en utilisant l'hydruure de diisobutylaluminium (DIBAL) comme réducteur.<sup>[13]</sup> Dans les deux cas, les sels d'aluminium

formés après la réduction doivent être éliminés du milieu réactionnel et cela peut être une opération délicate au vu de la sensibilité du complexe  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ . En ajoutant une solution de deux équivalents du réducteur **D** et de 20 équivalents de 1,5-cyclooctadiène dans une suspension de  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  dans le THF, le avec le complexe  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  est obtenu. Dans tous les cas (même avec un plus large excès de 1,5-cyclooctadiène) une solution jaune avec des particules noires est obtenue. Ainsi, il semblerait que la réduction du Ni par **D** soit plus rapide que la coordination du 1,5-cyclooctadiène. Afin de limiter la formation de Ni noir, nous avons réalisé la synthèse à basse température ( $-20^\circ\text{C}$ ). Après filtration des particules noires et évaporation du solvant le complexe cristallise en une nuit à  $-34^\circ\text{C}$  dans le toluène. Les cristaux jaunes obtenus sans trace de Ni noir (voir image Schéma 34) sont finalement lavés à froid avec du pentane et le rendement de la réaction est de 54%. Ce rendement pourrait potentiellement être amélioré en optimisant les conditions de cristallisation (Schéma 34). Cette nouvelle méthode de synthèse permet donc de s'affranchir de l'utilisation d'un réducteur de type alkyl-aluminium.

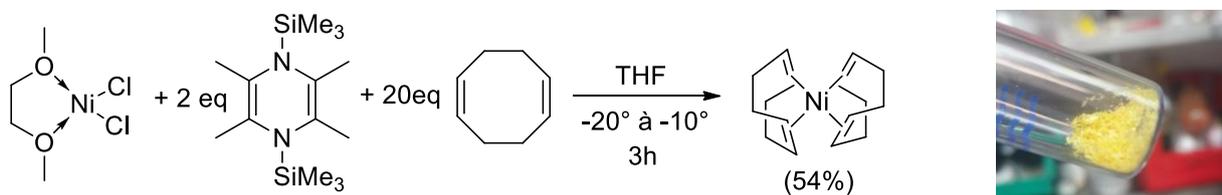


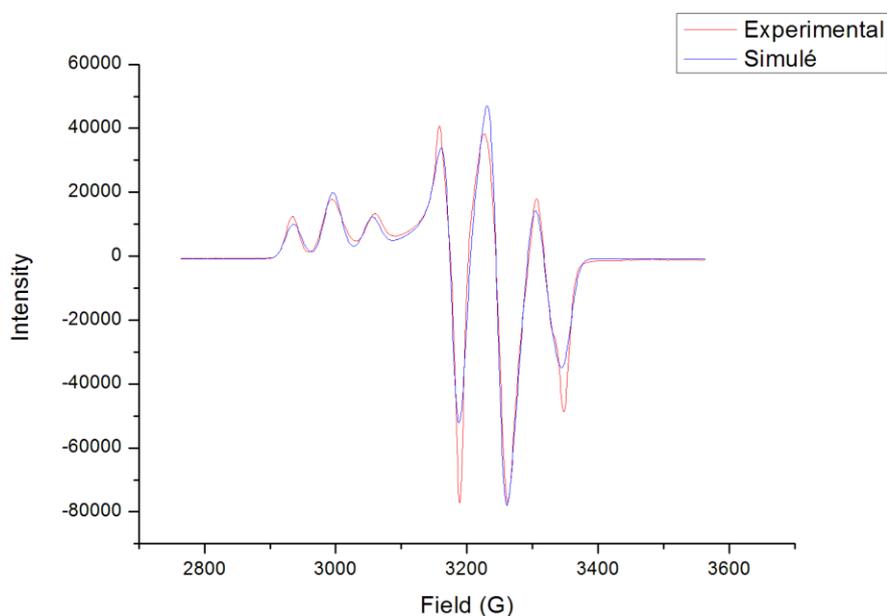
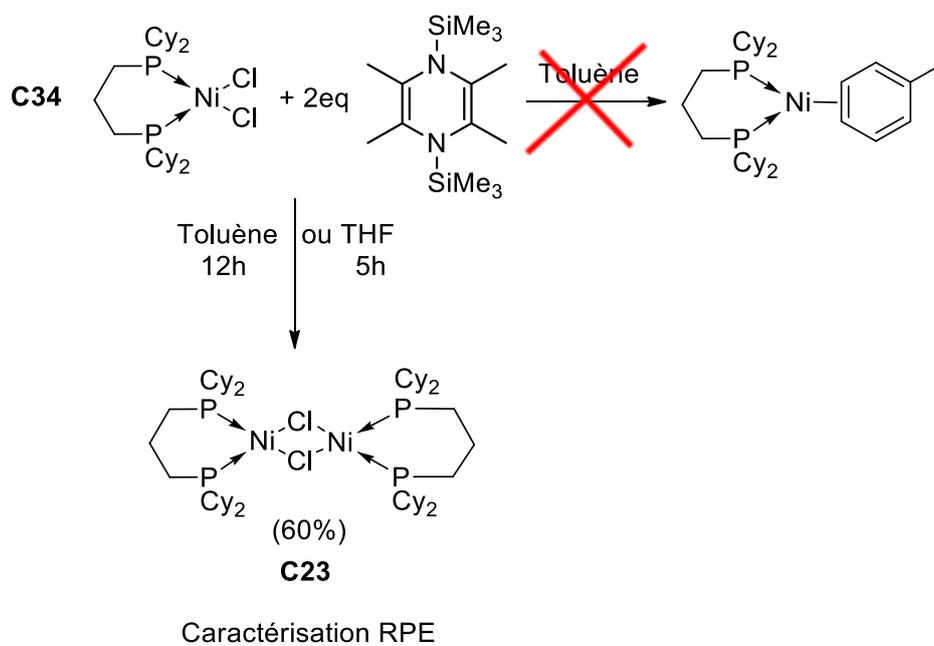
Schéma 34 Synthèse de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  par réduction organique de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  avec le composé **D**

#### 4. Opportunité d'accès à des complexes de $\text{Ni}^{\text{I}}$ par réduction organique de $\text{Ni}^{\text{II}}$ . Compréhension des effets de ligand

Après avoir étudié la réduction des précurseurs de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{NiCl}_2$  et  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  par le réducteur organique **D** nous nous sommes intéressés à la réduction de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  coordonnés par des phosphines aux propriétés variés. En considérant un certain nombre de phosphines différentes nous nous sommes intéressés à l'impact de la denticité, des propriétés stériques et électroniques des ligands lors de la réduction de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

Pour commencer nous avons étudié le ligand 1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)propyl (dcpp) (**L10**). La synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{Cl})_2]$  (**C34**) a été publiée dernièrement par Mézailles et al. en substituant le ligand dme dans  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  par le ligand dcpp.<sup>[14]</sup> Lorsque la réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}_2]$  (**C34**) est effectuée avec le réducteur organique **D** (2 eq., Figure 64) dans le toluène, nous avons observé un changement d'aspect du milieu réactionnel au bout de 12h à température ambiante. En effet, la suspension de couleur rouge brique est devenue une solution jaune claire quasiment homogène. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la solution ne présente aucun signal. Le solide rouge pâle obtenu après évaporation du solvant a été lavé avec du pentane froid et analysé par RPE. Dans sa thèse, A. Ohleier a décrit la synthèse (par réduction avec KC8) du complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$   $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]_2$  et sa caractérisation par DRX et RPE.<sup>[15]</sup> Le spectre RPE à  $-78^\circ\text{C}$  du complexe obtenu par réduction organique de **C34** est cohérent avec celui décrit par A. Ohleier. Des résultats identiques ont été obtenus dans le THF (temps de réaction plus court), le rendement de la réaction est alors de 60%. De plus, en laissant

durer la réaction 48h, aucun changement n'a été observé, aucune particule de Ni noir ne s'est formée. La réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}_2]$  (**C34**) par le réducteur **D** nous mène donc au complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$   $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]$  (**C23**) et non au complexe de  $\text{Ni}^0$   $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{Toluène})]$  ou  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  en présence d'éthylène comme nous aurions pu l'attendre (Figure 64). Ainsi, de manière surprenante, cette approche originale conduit à la préparation de complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  avec de bons rendements.



**Figure 64** Réduction du complexe **C34** par le réducteur **D** et spectre RPE du complexe isolé **C23**

Pour expliquer ce résultat nous avons émis deux hypothèses. La première est que la réduction de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  par le réducteur organique **D** s'arrête à un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  qui est fortement stabilisé

grâce à la géométrie et aux propriétés électroniques du ligand dcpp. La deuxième est que la réduction va jusqu'au  $\text{Ni}^0$  mais lorsque ce dernier est formé il réagit instantanément avec le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  pour former le dimère de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  par comproportionation. Dans les deux cas il semblerait que ce soit la stabilité du dimère de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  qui empêche d'accéder au  $\text{Ni}^0$  avec ce ligand.

Afin de comprendre quel est le paramètre qui permet de s'arrêter au  $\text{Ni}^{\text{I}}$  nous avons étudié la réduction de différents complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  coordonné par des phosphines monodentes et bidentes aux propriétés stériques et électroniques différentes. Ainsi, nous avons étudié dans les mêmes conditions opératoires la réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**C30**). Avec le réducteur organique **D** et en présence d'éthylène, nous avons observé visuellement la réduction avec le passage d'une solution violette à une solution jaune–orange au bout de 3h. La solution obtenue est analysée par RMN  $^{31}\text{P}$ . Sur le spectre deux signaux sont majoritairement observés. Un premier singulet à 40,0 ppm (35%) et un deuxième à 10,7 ppm (50%). Les 15% restant correspondent à la somme de plusieurs petits signaux. Nous avons montré précédemment que le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  **C15** a un déplacement chimique de 40 ppm. De plus la phosphine libre  $\text{PCy}_3$  a un déplacement chimique d'environ 10 ppm. Cela signifie qu'en présence d'éthylène et de deux équivalents du réducteur **D** le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2]$  (**C30**) est réduit en  $\text{Ni}^0$  (Figure 65). Ceci est une première indication que l'effet chélate du ligand dcpp (**L10**) est probablement à l'origine de la réduction du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  au  $\text{Ni}^{\text{I}}$ .

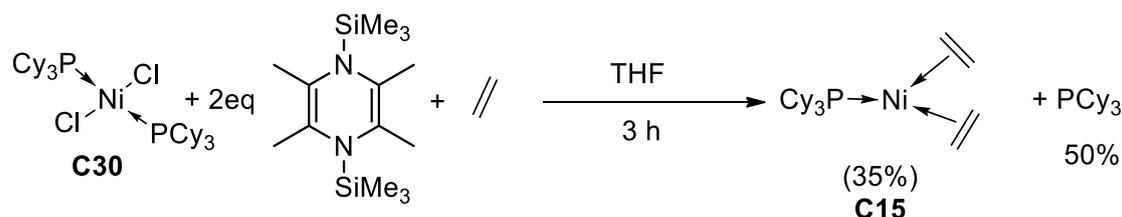


Figure 65 Réduction du complexe **C30** par le réducteur organique **D**

Nous nous sommes ensuite intéressés au complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  qui possède un ligand 1,3-Bis(dicyclohexylphosphino)ethyl (dcpe) (**L10**)  $[\text{Ni}(\text{dcpe})\text{Cl}_2]$  (**C28**). Les propriétés stériques et électroniques du ligand dcpe (**L10**) sont proches du ligand dcpp (**L11**). En réalisant la réduction en présence d'éthylène avec le réducteur **D**, un changement d'aspect visuel est observé après 12h de réaction dans le THF. Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  de la solution ne présente aucun signal. Cela atteste de la présence d'une espèce paramagnétique. Ainsi, dans le cas du ligand dcpe, le complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  n'est pas réduit en  $\text{Ni}^0$  et même si on ne peut pas l'affirmer avec certitude il semblerait que comme dans le cas du ligand dcpp le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est réduit en  $\text{Ni}^{\text{I}}$  (Schéma 35). Une analyse DRX de monocristaux nous aurait permis de le confirmer.

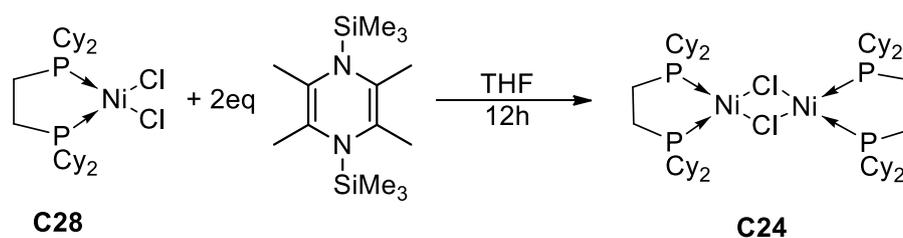


Schéma 35 Réduction du complexe **C28** par le réducteur organique **D** pour accéder au complexe **C24**

Afin d'étudier l'influence des propriétés électroniques, nous avons réalisé la réduction d'un complexe de Ni<sup>II</sup> possédant un ligand bidenté comme les ligand dcpp et dcpe mais avec des propriétés stériques et électroniques différentes : le complexe [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] (**C26**) (dppe=1,3-Bis(diphénylphosphino)ethyl ; **L9**). Jones et al. ont décrit dernièrement les déplacements chimiques en RMN <sup>31</sup>P de différents complexes de Ni<sup>0</sup> coordonnés par les ligands dppe et PPh<sub>3</sub>.<sup>[16]</sup> Ainsi nous avons décidé de réaliser la réduction du complexe **C26** en présence de deux équivalents de triphénylphosphine (PPh<sub>3</sub>) afin de potentiellement stabiliser le Ni<sup>0</sup> sous la forme [Ni(dppe)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Après 3h de réaction dans le THF l'aspect visuel du milieu réactionnel a changé et une solution jaune est obtenue. Cette dernière est analysée par RMN <sup>31</sup>P et deux singulets d'intensité 40% et 60% sont observés. Le signal d'intensité 40% à 44,2 ppm est attribué au complexe [Ni(dppe)<sub>2</sub>] par comparaison avec la littérature. Le signal d'intensité 60% à 32,2 ppm pourrait correspondre au complexe [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] mais il est décrit dans la littérature avec un déplacement chimique de 25,5 ppm. Ainsi, même si nous ne pouvons pas attribuer avec certitude un des signaux en RMN <sup>31</sup>P il semblerait tout de même que le complexe [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] ait bien été réduit jusqu'au Ni<sup>0</sup> (Schéma 36).

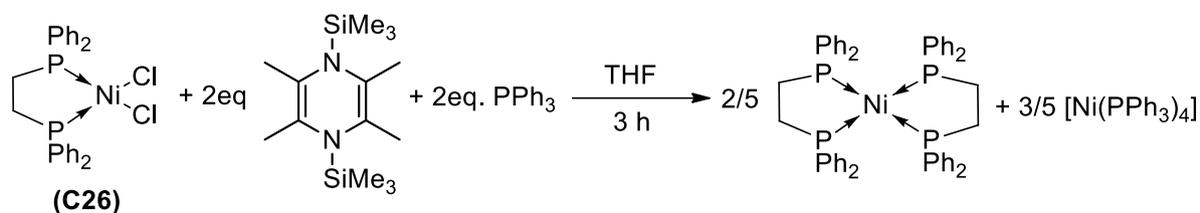
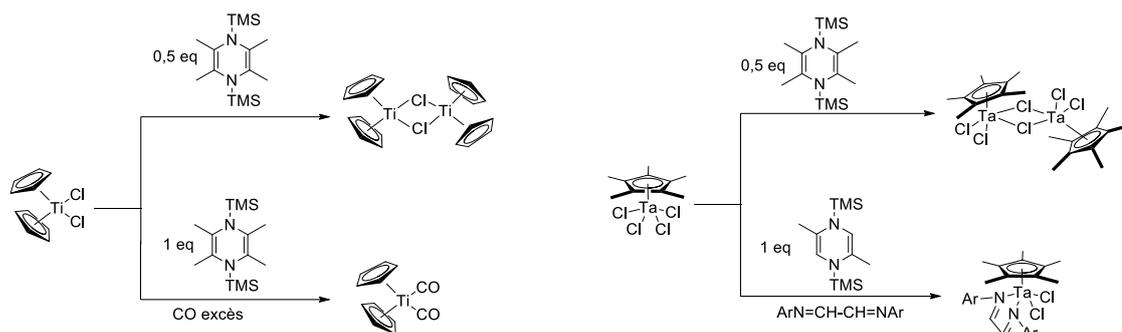


Schéma 36 Réduction du complexe **C26** par le réducteur organique **D**

Nous avons donc montré qu'en présence de deux équivalents du réducteur **D**, les complexes de Ni<sup>II</sup> [Ni(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] et [Ni(dppe)Cl<sub>2</sub>] sont réduits en Ni<sup>0</sup>. En revanche avec les ligands dcpp ou dcpe, la réduction des complexes de Ni<sup>II</sup> en présence de deux équivalents du réducteur **D** s'arrête au Ni<sup>I</sup>. Les complexes isolés sont des dimères de Ni<sup>I</sup> qui ont pu être caractérisés par DRX et RPE. Les ligands dppe et dcpe ayant des angles de chélation quasiment identiques,<sup>[17]</sup> ce paramètre ne semble pas être différentiel. Ainsi, il semblerait que c'est la combinaison des effets stériques (fortement encombré et bidenté) et électroniques (fortement donneur) des ligands dcpp et dcpe qui fait que les dimères de Ni<sup>I</sup> ne puissent pas être réduits en Ni<sup>0</sup>.

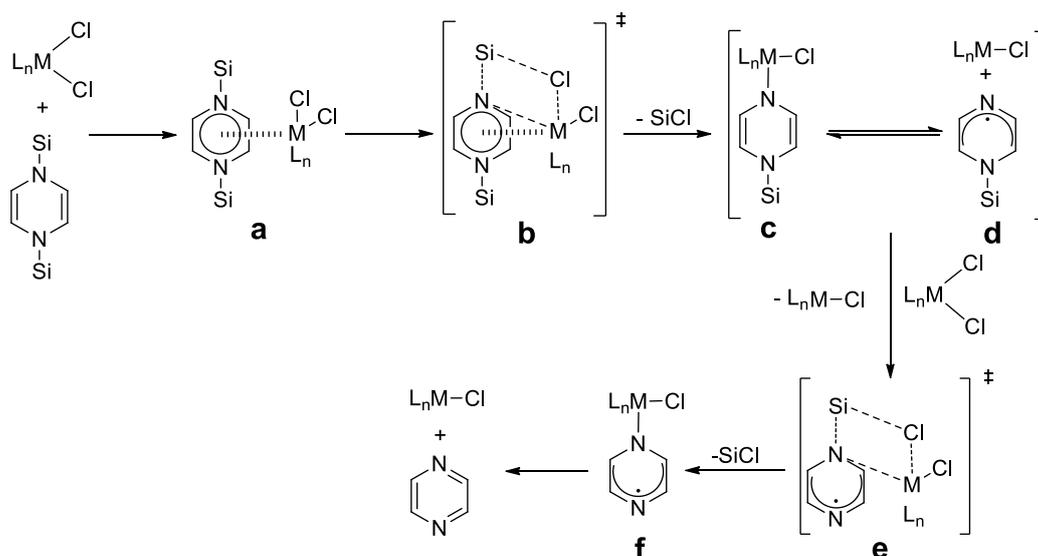
### III. Eléments de compréhension du mécanisme de réduction

Dans un de leurs articles sur l'étude de la réduction de métaux de transition par les diazacyclohexadiène silylés, Mashima et al. ont montré qu'ils pouvaient contrôler la réduction en adaptant le nombre d'équivalents de réducteur par rapport au métal. En effet les diazacyclohexadiène silylés étant des réducteurs à deux électrons, en en mettant en jeu un équivalent par rapport au métal ils le réduisent du degré  $n$  à  $n-2$ . En se plaçant à 0,5 équivalents de réducteur, le métal est réduit du degré  $n$  à  $n-1$ . Ceci a été montré pour des métaux du groupe 4 et 5 (Ti et Ta) (Figure 66).<sup>[1]</sup>



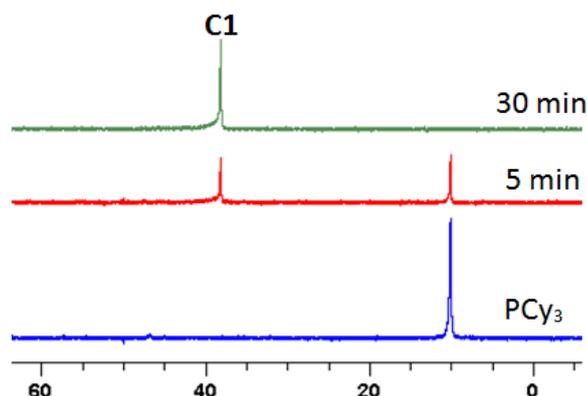
**Figure 66** Réduction de complexes de Ti et Ta à un et deux électrons contrôlé par le nombre d'équivalent de réducteur

Par une étude DFT ils ont proposé le mécanisme réactionnel présenté dans le Schéma 37. La première étape est l'interaction entre le centre métallique et le réducteur pour former l'intermédiaire **(a)**. L'intermédiaire **(c)** est ensuite formé en passant par un état de transition **(b)** aromatique possédant une liaisons N-Si allongée. Du fait de la stabilisation du radical **(d)** par délocalisation de l'électron célibataire dans le cycle à 6, les intermédiaires **(c)** et **(d)** sont en équilibre. L'intermédiaire **(d)** peut ensuite réagir avec  $[ML_nCl_2]$  via l'état de transition **(e)** (similaire à **(b)**) pour produire **(f)** avec la libération de  $TMSCl$ . L'aromatisation de **(f)** conduit à la formation d'une deuxième espèce du métal réduit et de  $TMP$ .



**Schéma 37** Mécanisme proposé pour la réduction par la famille des diazacyclohexadiène silylés en considérant 0,5 eq du réducteur par rapport au métal; Si désigne  $SiMe_3$

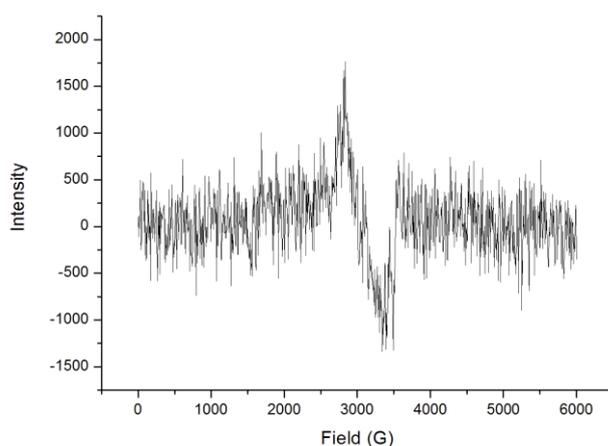
Dans le cas du nickel, le complexe  $[Ni(dme)Cl_2]$  peut être réduit en  $Ni^0$  avec deux équivalents de réducteur **D**. Nous avons suivi la réduction par RMN  $^{31}P$  en présence de deux équivalents de **D**, d'un équivalent de tricyclohexylphosphine ( $PCy_3$ ) et d'un excès de  $dvtms$  (2 eq) dans le Toluène- $d_8$  (Figure 67). Après 5 minutes de réaction environ la moitié du nickel est réduit en  $Ni^0$  (**C1**). Après 30 minutes tout le  $Ni^{II}$  est réduit en  $Ni^0$ .



**Figure 67** Suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  de la réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  par 2 équivalents de **D** en présence de  $\text{PCy}_3$  et  $\text{dvtms}$  dans le toluène- $\text{d}_8$

Par RMN  $^1\text{H}$  nous avons observé l'apparition de nouveaux signaux correspondants aux protons vinyliques témoignant à la coordination du ligand  $\text{dvtms}$  et la conversion de 57% du réducteur **D** en  $\text{TMP}$  et  $\text{TMSCl}$ . Il est à noter que l'incertitude sur l'évaluation de la conversion est relativement importante du fait de l'important chevauchement des signaux correspondants aux protons du ligand  $\text{PCy}_3$  avec ceux de **D** et  $\text{TMP}$ . Des résultats identiques ont été obtenus en remplaçant  $\text{PCy}_3$  par la  $\text{PPh}_3$  et également en remplaçant le complexe  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  par  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Br}_2]$ . Nous avons ainsi montré que comme attendu seul un équivalent de **D** sur les deux engagés a été consommé pour réduire quantitativement le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^0$ .

La Figure 68 représente le spectre RPE du milieu réactionnel en cours de réduction lorsque le complexe  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  est réduit en présence de 2 équivalents du réducteur **D**, d'un équivalent de  $\text{PCy}_3$  et d'éthylène. Le spectre présente un signal mal défini et de très faible intensité. Il semble témoigner de la présence en faible quantité d'une espèce paramagnétique qui pourrait être du  $\text{Ni}^{\text{I}}$ . Le spectre obtenu ne permet cependant pas de l'affirmer avec certitude.

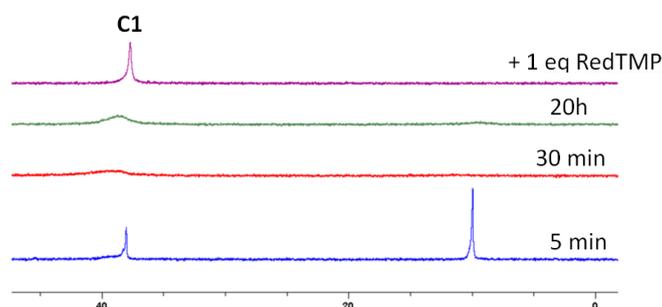


**Figure 68** Spectre RPE en cours de réduction du système  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et 2 équivalents du réducteur **D**

Dans les mêmes conditions nous avons ensuite réalisé la réduction en présence d'un seul équivalent du réducteur **D**. La réduction a été suivie par RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 69). Après 5 minutes

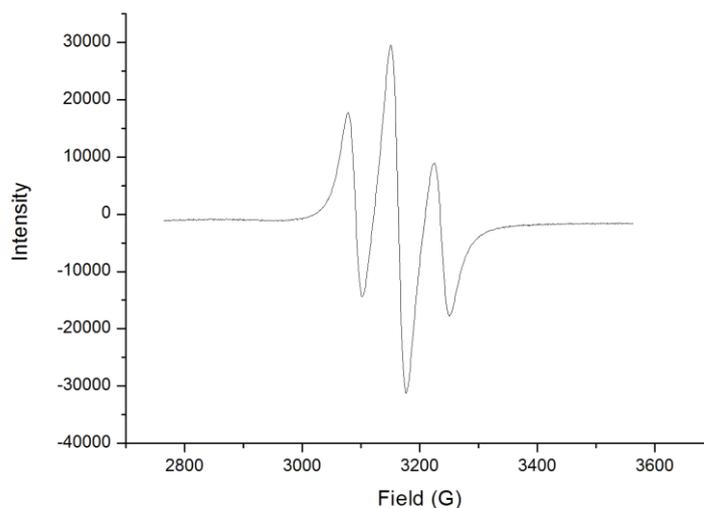
de réaction, le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  est réduit partiellement en  $\text{Ni}^0$  (**C1**). Cependant après 30 minutes il semblerait qu'une espèce paramagnétique persistante soit formée. Après 20h on observe des signaux larges à environ 10 et 37 ppm.

Après l'ajout d'un deuxième équivalent de réducteur **D** le seul complexe présent est le complexe de  $\text{Ni}^0$  (**C1**).



**Figure 69** Suivi par RMN  $^{31}\text{P}$  de la réduction du complexe  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  à 1 équivalent de **D** en présence de  $\text{PCy}_3$  et dtvms

Ce système a également été analysé par RPE et nous avons obtenu après 5h de réduction un signal très intense et très bien défini. Ceci atteste de la présence d'une espèce paramagnétique dans le milieu réactionnel et confirme l'observation faite par RMN  $^{31}\text{P}$  (Figure 70).



**Figure 70** Spectre RPE en cours de réduction du système  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et un équivalent du réducteur **D**

Le réducteur **D** étant un réducteur à deux électrons, un équivalent devrait être suffisant pour réduire le  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en  $\text{Ni}^0$ . Nous avons montré que lorsque 2 équivalents du réducteur **D** sont engagés seule la moitié (57% évalué en RMN  $^1\text{H}$ ) du réducteur **D** est convertie en TMP.

Cependant lorsqu'un seul équivalent du réducteur **D** est mis en jeu on note que du  $\text{Ni}^0$  est formé dans un premier temps mais qu'il est rapidement converti en une espèce paramagnétique qui pourrait être du  $\text{Ni}^{\text{I}}$ . Il est donc probable que le complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  observé soit formé par comproportionation ( $\text{Ni}^{\text{II}} + \text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{\text{I}}$ ). De plus le  $\text{Ni}^{\text{I}}$  est persistant en solution et n'est pas réduit en  $\text{Ni}^0$  même après un temps long (20h). Ce n'est qu'après l'ajout d'un deuxième

équivalent de réducteur **D** que le complexe de Ni<sup>0</sup> est formé quantitativement. Ainsi contrairement à ce qu'a montré Mashima et al. pour le Ti et le Ta, pour réduire à 2 électrons du Ni<sup>II</sup>, il est nécessaire d'être en présence d'un excès de **D**.

Ce résultat peut être expliqué à travers le mécanisme de réduction proposé par Mashima. En effet, il a montré qu'une étape clé du mécanisme de réduction réside dans l'interaction entre le métal électro-déficient et un réducteur riche en électrons. Or, le nickel est moins électro-déficient que les métaux des groupes 4 et 5 comme le Ti et le Ta. L'interaction du nickel avec le réducteur est donc moins favorisée et un excès du réducteur est nécessaire pour effectuer la réduction complète du Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>0</sup>.

Dans le paragraphe II.4 nous avons montré que dans le cas des complexes de Ni<sup>II</sup> possédant les ligands dcpp et dcpe (**C34** et **C28**) avec 2 équivalents de **D** la réduction conduit à des complexes de Ni<sup>I</sup>. Pour ces exemples, les propriétés stériques et électroniques des ligands mis en œuvre peuvent expliquer ce résultat. En effet, le fort effet donneur apporté par les substituants cyclohexyle enrichit le Ni en électrons. De plus l'effet chélate et les substituants cyclohexyle engendrent un encombrement stérique important. La combinaison de ces effets inhibe l'interaction entre le centre métallique de Ni<sup>I</sup> et le réducteur. La réactivité des complexes de Ni<sup>I</sup> vis-à-vis du réducteur **D** est ainsi limitée.

#### **IV. Développement de la réduction organique de Ni<sup>II</sup> pour l'activation originale du Ni pour l'oligomérisation de l'éthylène**

Après avoir montré qu'il était possible de former l'espèce [Ni(PR<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], nous avons étudié sa réactivité sous 30 bars d'éthylène et à 45°C. Nous avons utilisé un réacteur de type Grignard en mode semi-batch (alimentation en éthylène sous contrôle de pression).

Nous avons réalisé un premier test en plaçant dans le réacteur une solution d'un mélange PCy<sub>3</sub> (1 éq) + réducteur **D** (2 éq) dans le toluène puis nous avons introduit la solution de [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>]. La pression d'éthylène imposée est constante à 30 bar et la température est maintenue à 45°C. Après 3h dans ces conditions, la phase liquide est extraite à 20°C puis neutralisée dans une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% et analysée par GC. On identifie la présence exclusive de butènes. L'activité est cependant faible (TON=15,2). A partir de ce résultat, nous avons réalisé une première série de tests en faisant varier les paramètres suivants : la température, la nature du précurseur de nickel et la nature du réducteur (Tableau 5).

Lorsque le test est réalisé sans réducteur ou avec un autre réducteur (**A**, **C** ou **F**), la conversion de l'éthylène est nulle (Entrée 2-5). C'est donc bien une espèce de nickel réduite qui est active. En l'absence de phosphine, la phase liquide en fin de test est noire et aucun produit n'est formé (Entrée 6). Cela signifie donc que c'est une espèce de nickel stabilisée par un ligand donneur qui est responsable de la catalyse et que les particules de Ni<sup>0</sup> ne sont pas actives. Lorsque le test est réalisé à 75°C, la phase liquide extraite est noire et aucun produit n'est observé (Entrée 7). A cette température, les complexes sont certainement dégradés en particules métalliques. Enfin, nous avons montré précédemment que la réduction était très lente au départ de NiCl<sub>2</sub>. Ceci a

été confirmé ici en utilisant  $\text{NiCl}_2$ , comme précurseur, aucun produit de transformation de l'éthylène n'est observé (Entrée 8).

**Tableau 5** Influence de la température, la nature de précurseur de nickel et la nature du réducteur

Entrée	PR <sub>3</sub>	Précurseur	Réducteur	Température	Sélectivité C <sub>4</sub> <sup>[a]</sup>	Sélectivité 1-C <sub>4</sub> <sup>[b]</sup>	TON	Aspect en fin de test
1	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	D	45°C	100	12	15,2	Jaune
2	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	/	45°C	/	/	/	Jaune
3	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	F	45°C	/	/	/	Jaune
4	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	A	45°C	/	/	/	Rouge
5	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	C	45°C	/	/	/	Jaune
6	/	NiCl <sub>2</sub> dme	D	45°C	/	/	/	Noir
7	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub> dme	D	75°C	/	/	/	Noir
8	PCy <sub>3</sub>	NiCl <sub>2</sub>	D	45°C	/	/	/	Jaune

**Conditions** : Ni<sup>II</sup> (100 μmol) + 1 eq PR<sub>3</sub> + 2 eq Réducteur, 30 mL de Toluène 45°C, 30 bars, 3h, neutralisation de la phase liquide par sol. aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%; <sup>[a]</sup> %massique par rapport à tous les produits; <sup>[b]</sup> %massique de butène-1 par rapport à tous les C<sub>4</sub>.

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du ligand et du solvant. Les résultats sont compilés dans le Tableau 6. Avec des alkyl-phosphines (Entrées 1-3) l'isomérisation du butène-1 en butènes-2 cis et trans est importante avec une sélectivité en butène-1 d'environ 12% dans la coupe C<sub>4</sub>. En revanche, dans le cas de l'aryl-phosphine PPh<sub>3</sub> (Entrée 4) l'isomérisation est limitée. En présence de 1 ou 2 équivalents de triphénylphosphine, des butènes sont obtenus sélectivement avec environ 64-69% de butène-1 (Entrées 4 et 5). De façon surprenante, l'activité est légèrement supérieure dans le THF par rapport au toluène et l'isomérisation du butène-1 en butènes-2 est favorisée (Entrée 4 et 6). Avec une phosphine très encombrée comme P(*t*Bu)<sub>3</sub> (Entrée 7), le résultat est identique au test sans phosphine (Tableau 5, Entrée 4), aucun produit n'est formé et la phase liquide recueillie est noire. Ce résultat était attendu puisque nous avons montré que la phosphine P*t*Bu<sub>3</sub> ne se coordine pas au Ni<sup>0</sup>.

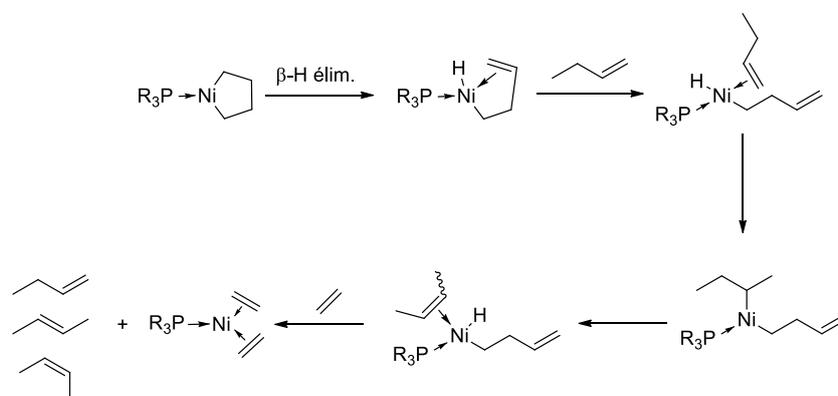
**Tableau 6** Influence de la phosphine et du solvant

Entrée	PR <sub>3</sub>	Solvant	Sélectivité C <sub>4</sub> <sup>[a]</sup>	Sélectivité 1- C <sub>4</sub> <sup>[b]</sup>	TON	Aspect en fin de test
1	P( <i>t</i> Bu)( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	Tol	100	11	28,3	Jaune
2	PCy <sub>3</sub>	Tol	100	12	15,2	Jaune
3	P( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub>	Tol	100	13	11	Jaune
4	PPh <sub>3</sub>	Tol	100	64	12,9	Jaune
5	2eq PPh <sub>3</sub>	Tol	100	69	11,5	Jaune
6	PPh <sub>3</sub>	THF	100	45	15,9	Jaune
7	P <i>t</i> Bu <sub>3</sub>	Tol	/	/	/	Noir

**Conditions :** [Ni (*dme*)Cl<sub>2</sub>] (100 μmol) + PR<sub>3</sub> + 2 eq Réducteur (D), 30 mL de solvant, 45°C, 30 bars, 3h, neutralisation de la phase liquide par sol. aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% ; <sup>[a]</sup> %massique par rapport à tous les produits ; <sup>[b]</sup> %massique de butène-1 par rapport à tous les C<sub>4</sub>.

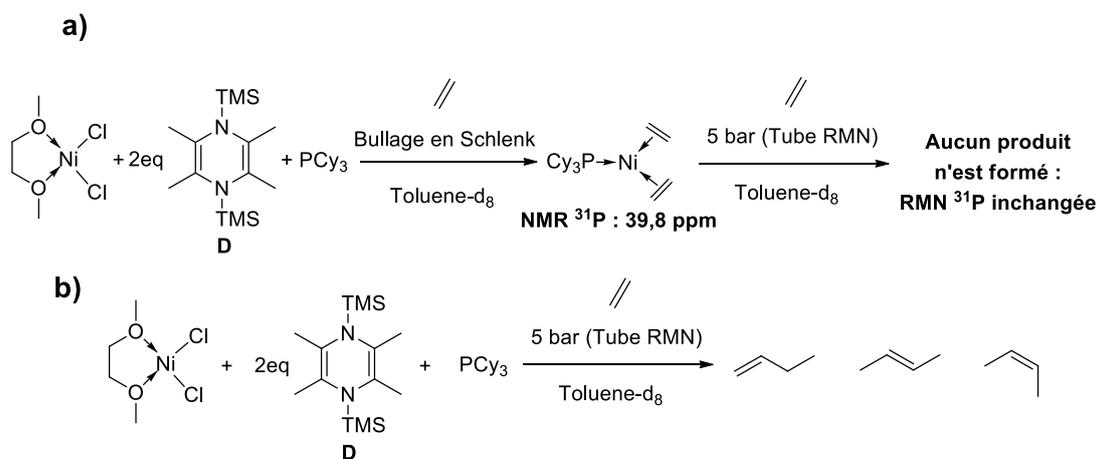
D'autre part nous avons également étudié les ligands NHC. Comme nous l'avons décrit précédemment il existe deux méthodes de mise en œuvre de ces ligands. Soit en les introduisant directement après déprotonation soit en les isolants. A partir du ligand NHCIPr (**L20**) nous avons essayé les deux méthodes à différentes températures et dans tous les cas aucun produit d'oligomérisation n'a été formé. D'autre part avec le ligand NHCMe (**L23**), en introduisant le ligand en solution directement après avoir filtré les sels issus de la déprotonation nous avons observé la formation d'oligomères. L'activité est supérieure à celle observée dans le cas des phosphine (TON = 79,8) mais la sélectivité est moins bonne puisque 30,4% d'hexènes sont produits. Parmi les hexènes le produit majoritaire est l'hexène-2-trans (55,9% dans la coupe C6).

Ainsi, en présence de PCy<sub>3</sub>, P*i*Pr<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> ou P(*t*Bu)(*i*Pr)<sub>2</sub>, des butènes sont produits sélectivement à partir d'éthylène. Cependant, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre dans une approche par mécanisme métallacyclique on observe l'isomérisation du butène-1 en butène-2. En général l'isomérisation est attribuée à la présence d'une espèce nickel hydruure. Grubbs et al. avaient soumis l'idée qu'à partir du nickellacycle tricoordiné (donc sous coordiné), une étape de β-H élimination pouvait avoir lieu pour former une espèce nickel hydruure tétracoordinée qui pourrait être responsable de l'isomérisation (Schéma 38).

**Schéma 38** Mécanisme d'isomérisation proposé avec un Ni<sup>II</sup>

De plus, des études ont montré que des particules de  $\text{Ni}^{0[18]}$  ou des complexes de  $\text{Ni}^{I[19]}$  pouvaient être responsables de l'isomérisation. Or, comme nous l'avons mentionné précédemment, il se pourrait que lors de la réduction de  $\text{Ni}^{II}$  en  $\text{Ni}^0$  une espèce de  $\text{Ni}^I$  soit formée. De faibles quantités de  $\text{Ni}^0$  non stabilisées par des ligands qui se retrouvent sous forme de particules agrégées peuvent également être responsables de l'isomérisation.

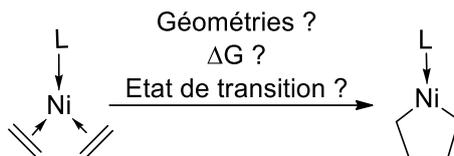
Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation des butènes, nous avons suivi la réaction de réduction de  $\text{Ni}^{II}$  par le réducteur **D** en présence d'un équivalent de  $\text{PCy}_3$  et d'éthylène par RMN  $^{31}\text{P}$ . Dans un premier temps le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  est synthétisé (non isolé, caractérisé par RMN  $^{31}\text{P}$ ).  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  en solution dans le toluène est ensuite introduit dans un tube RMN qui est mis sous pression d'éthylène (5 bars). Aucun produit n'est identifié après 48h ni après 2h de chauffage à  $45^\circ\text{C}$  (Figure 71a). Cela signifie donc que l'espèce  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  pourrait en fait ne pas responsable de la formation des butènes. Dans une autre expérience, nous avons placé le mélange  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2] + \text{PCy}_3$  (1 éq.) + Réducteur (**D**) (2 éq.) directement dans le tube RMN sous pression d'éthylène (5 bars). Au bout de 2 h, la formation de butène-1 et de butènes-2 est observée en RMN  $^1\text{H}$ . Les spectres RMN ne sont pas bien définis on peut donc penser que des espèces transitoires paramagnétiques soient présentes (Figure 71b). Cela signifie donc que les butènes sont formés dans les premiers instants de la réduction et que l'espèce  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  serait dans un puit thermodynamique. L'espèce active pourrait donc être une espèce transitoire formée en cours de réduction.



**Figure 71** (a) Etude du complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  sous 5 bars d'éthylène en RMN (b) Etude du mélange  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2] + \text{PCy}_3 + \text{Réducteur D}$  sous 5 bars d'éthylène en RMN

## V. Approche théorique du couplage oxydant

Comme nous l'avons mentionné dans l'étude bibliographique, l'étape clé du mécanisme métallacyclique est le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène. Grubbs et al. ont montré expérimentalement que cette étape était réalisable sur le fragment  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$  puisqu'ils ont pu caractériser par RMN le métallacycle en présence d'éthylène. Nous avons mené une étude théorique par DFT sur la capacité du fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  à réaliser cette étape (Figure 72).



**Figure 72** Couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment [NiL]

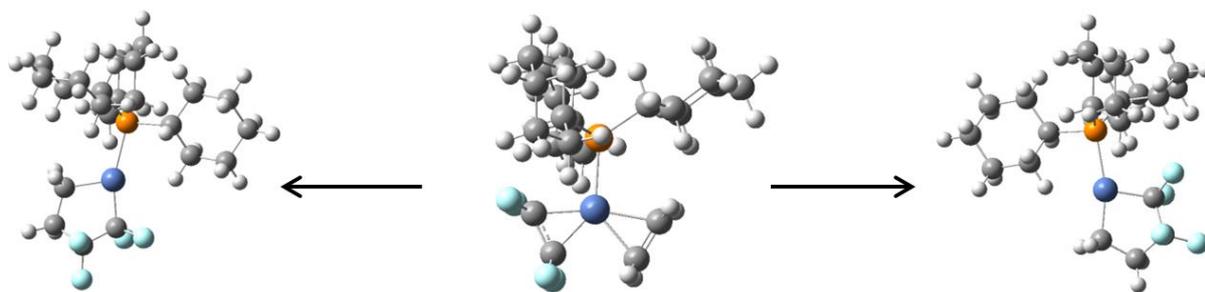
L'étude théorique a été réalisée par calculs DFT en utilisant le logiciel Gaussian 09. Dans un premier temps, nous avons entrepris une étude thermodynamique par optimisation de géométrie et calculs d'énergies des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  en utilisant la fonctionnelle B3PW91. La base 6-31g\* a été utilisée pour les atomes C,H,P et N et la base LanL2DZ pour l'atome de Ni qui ne prend en compte que les électrons de valence du métal, les électrons de cœur étant générés par des ECPs (effective core potential).

L'objectif de cette étude est de faire un « pré-screening » de ligands. La stratégie est

- d'optimiser les structures des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$
- de calculer l'énergie de ces complexes et en déduire la variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) de la réaction de couplage oxydant  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  en fonction du ligand L considéré.
- d'identifier la structure de l'état de transition et de calculer son niveau d'énergie

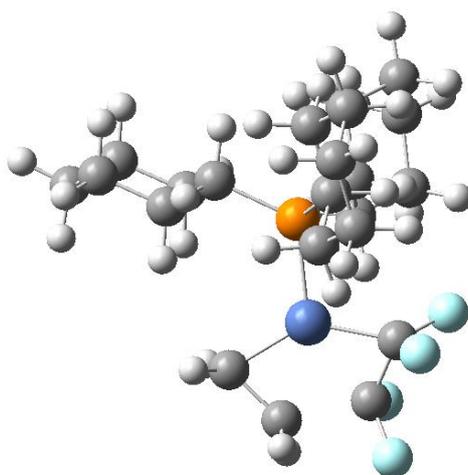
## 1. Validation de la méthode de calcul

Etant donné la diversité des méthodes de calculs des résultats différents peuvent être obtenus en fonction du couple bases/fonctionnelle utilisé. Il est donc nécessaire dans un premier temps de valider la méthode de calcul en rationalisant des résultats expérimentaux proches du problème étudié. Ainsi, afin de valider notre méthode de calcul nous avons décidé de nous appuyer sur les résultats expérimentaux obtenus par Ogoshi et al. sur le couplage oxydant d'une molécule d'éthylène avec une molécule de tétrafluoroéthylène décrits dans le chapitre I.<sup>[20]</sup> Nous avons dans un premier temps évalué le  $\Delta G$  de formation du nickellacycle  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)]$  à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_2\text{F}_4)]$ . Deux nickellacycles différents peuvent être formés (Figure 73) et dans les deux cas le couplage oxydant est un processus exergonique. Les  $\Delta G$  de formation des deux différents nickellacycles sont assez proches (-18.4 vs -16.9 kcal/mol), il est donc difficile de trancher si l'un est formé préférentiellement par rapport à l'autre (Figure 73).



**Figure 73**  $\Delta G$  de formation de nickellacycles par couplage  $C_2H_4-C_2F_4$

Nous avons ensuite essayé d'identifier et de localiser l'état de transition (ET) de cette étape. Des scans en allongeant la distance  $H_2C-CF_2$  ont été effectués à partir des deux différents nickellacycles mais la courbe représentant l'énergie du système en fonction de la distance C-C ne présente pas de maximum dans les deux cas. Nous avons alors réalisé un calcul de scan à partir de la structure  $[Ni(PCy_3)(C_2H_4)(C_2F_4)]$  en diminuant la distance C-C et nous avons pu observer un maximum d'énergie. La structure correspondant au maximum d'énergie a ensuite été optimisée en ET et le résultat est représenté dans la Figure 74. Comme attendu la fréquence correspondant à l'élongation de la liaison C-C formée est la seule qui est négative. Le niveau d'énergie de cet ET est de 17,0 kcal/mol au-dessus du complexe  $[Ni(PCy_3)(C_2H_4)(C_2F_4)]$ .



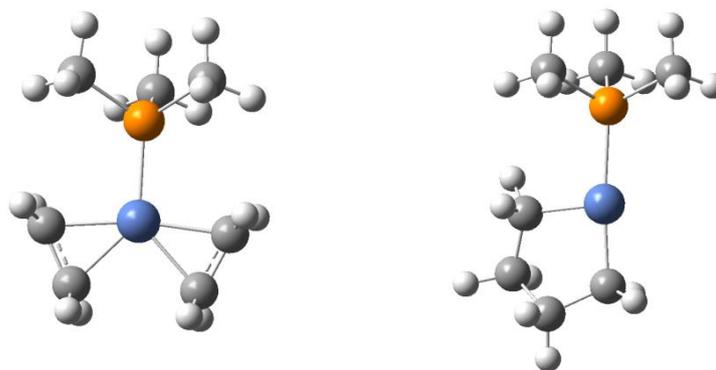
**Figure 74** Structure optimisée de l'ET entre  $[Ni(PCy_3)(C_2H_4)(C_2F_4)]$  et  $[Ni(PCy_3)(CF_2)_2(CH_2)_2]$

Ainsi, Ogoshi et al. ont montré expérimentalement que le fragment  $[NiL]$  pouvait permettre le couplage oxydant d'une molécule d'éthylène avec une molécule de tétrafluoroéthylène. A travers notre étude DFT nous avons pu rationaliser ce résultat et donc valider notre méthode de calcul puisque nous avons montré que le couplage d'une molécule d'éthylène avec une molécule de tétrafluoroéthylène est un processus exergonique ( $\Delta G = -18,3$  kcal/mol) et le niveau d'énergie de l'état de transition est raisonnable ( $\Delta G^\ddagger = 17,0$  kcal/mol).

## 2. Evaluation du $\Delta G$ du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène

Avec la méthode de calcul décrite (Fonctionnelle : B3PW91 ; Bases : 6-31G\*/LanL2DZ pour Ni) nous avons étudié le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{NiL}]$ . Nous avons dans un premier temps optimisé les structures des complexes  $[\text{Ni(L)}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni(L)}(\text{CH}_2)_4]$  avec une grande variété de ligands L.

Dans la Figure 75 sont représentées les structures optimisées des complexes  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$ . Le complexe  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  possède une structure trigonale plane alors que le complexe  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$  montre une structure entre T et trigonale (Figure 75) ; des structures similaires ont été obtenues avec tous les autres ligands étudiés.



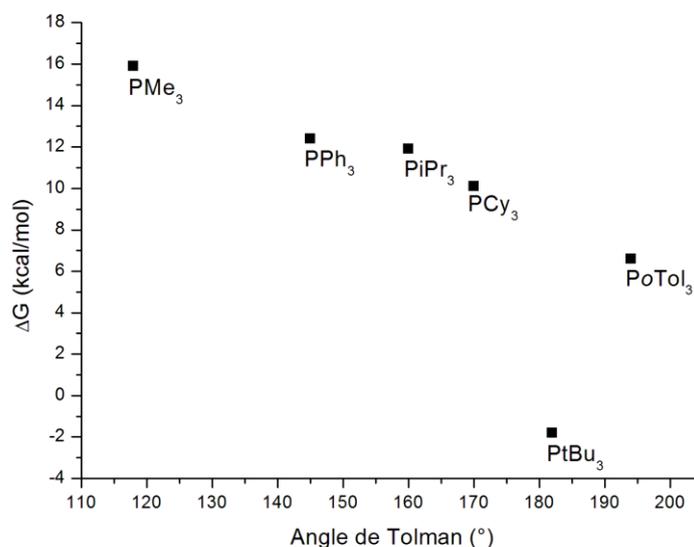
**Figure 75** Structures optimisées des complexes  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$

La variation d'énergie libre est représentée en fonction de la nature du ligand L (Tableau 7). Le premier point important est qu'avec ces phosphines (**L1-L6**), le processus de formation du nickellacycle est endergonique sauf avec la tri-tert-butylphosphine (**L2**).

**Tableau 7**  $\Delta G$  calculé par optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni(L)}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni(L)}(\text{CH}_2)_4]$  pour L=L1-L6

PR <sub>3</sub>	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
P(oTol) <sub>3</sub> ( <b>L1</b> )	6,6
P(tBu) <sub>3</sub> ( <b>L2</b> )	-1,8
PCy <sub>3</sub> ( <b>L3</b> )	10,1
P( <i>i</i> Pr) <sub>3</sub> ( <b>L4</b> )	11,9
PPh <sub>3</sub> ( <b>L5</b> )	12,4
PMe <sub>3</sub> ( <b>L6</b> )	15,9

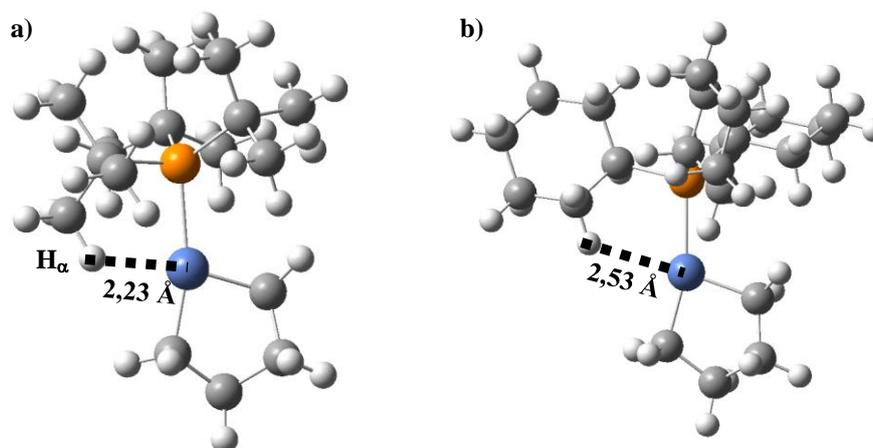
En représentant la valeur calculée du  $\Delta G$  en fonction de l'encombrement stérique de chaque ligand (représenté par l'angle de cône<sup>[21]</sup>), nous remarquons que plus l'encombrement de la phosphine est important, plus le  $\Delta G$  est faible (Figure 75). Ainsi, les propriétés stériques du ligand sont un paramètre clé de la stabilisation du nickellacycle.



**Figure 76**  $\Delta G$  du couplage oxydant en fonction de l'encombrement stérique du ligand PR<sub>3</sub> (L1-L6)

De manière surprenante, la valeur du  $\Delta G$  avec **L2** (PtBu<sub>3</sub>) est nettement inférieure aux autres  $\Delta G$  calculés. En comparant les structures des nickellacycles avec PtBu<sub>3</sub> et PCy<sub>3</sub>, dans le complexe coordonné par le ligand PtBu<sub>3</sub> la distance Ni-H du côté « libre » du T est plus courte de 0,3 Å que dans le cas du complexe coordonné par PtBu<sub>3</sub> (Figure 77).

De plus, dans le complexe [Ni(PtBu<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] la liaison C-H<sub>α</sub> est la plus longue de toutes les liaisons C-H du groupement *t*Bu avec une longueur de 1.104 Å. La longueur moyenne des autres liaisons C-H étant de 1.095 Å. La moyenne des angles P-C-CH<sub>3</sub> est de 111.21° et l'angle P-C-CH<sub>3</sub> possédant la liaison C-H<sub>α</sub> est le plus petit de tous et mesure 105.49°. Tous ces éléments nous font converger vers une interaction agostique entre l'hydrogène situé sur un groupement *t*Bu et le centre métallique, permettant de stabiliser l'espèce métallacyclique et abaissant « considérablement » son niveau d'énergie.



**Figure 77** Liaison Ni-H dans les complexes (a) [Ni(PtBu<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] et (b) [Ni(PCy<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Le complexe  $[\text{Ni}(\text{PtBu}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  est donc très intéressant puisqu'il semble permettre la formation du métallacycle plus facilement mais nous avons montré qu'expérimentalement il était impossible de coordiner la phosphine  $\text{PtBu}_3$  sur du  $\text{Ni}^0$ . Nous avons alors considéré dans un second temps d'autres phosphines possédant un ou plusieurs groupements tert-butyle mais avec un angle de cône moins important. Nous nous sommes donc intéressés aux phosphines mixtes  $\text{P}(\text{tBu})_2(\text{iPr})$  (**L8**) et  $\text{P}(\text{tBu})(\text{iPr})_2$  (**L7**) décrites notamment par Schoenebeck et al.<sup>[22]</sup> Les calculs des  $\Delta G$  avec ces phosphines sont présentés dans le Tableau 8.

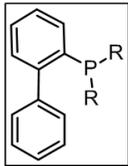
**Tableau 8**  $\Delta G$  calculé par optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  avec  $\text{L} = \text{L2}, \text{L4}, \text{L7}$  et **L8**

$\text{PR}_3$	Angle de cône	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
$\text{P}(\text{tBu})_3$ ( <b>L2</b> )	182°	-1,8
$\text{P}(\text{tBu})_2(\text{iPr})$ ( <b>L7</b> )	175°	-0,9
$\text{P}(\text{tBu})(\text{iPr})_2$ ( <b>L8</b> )	167°	3,8
$\text{P}(\text{iPr})_3$ ( <b>L4</b> )	160°	11,9

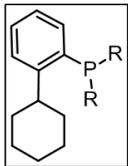
Les résultats obtenus montrent que le  $\Delta G$  calculé avec les phosphines mixtes est bien plus faible que ceux calculés précédemment. Comme pour la phosphine  $\text{PtBu}_3$ , nous avons observé des interactions agostique entre une liaison C-H d'un des groupement  $\text{tBu}$  des phosphines et le centre métallique dans les structures  $[\text{Ni}(\text{L7})(\text{CH}_2)_4]$  et  $[\text{Ni}(\text{L8})(\text{CH}_2)_4]$ . En effet dans ces deux structures la liaison C-H la plus longue est celle qui pointe vers le métal. Dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L7})(\text{C}_4\text{H}_8)]$  la liaison  $\text{Ni-H}_\alpha$  est de 2.328 Å et de 2.676 Å dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L8})(\text{C}_4\text{H}_8)]$ . Ceci peut être expliqué par l'angle de cône des phosphines qui est plus important pour **L7** que **L8**.

Nous avons ensuite élargi la gamme des phosphines en considérant des phosphines très encombrées telles que les phosphines de Buchwald. Les  $\Delta G$  sont calculés comme précédemment et les résultats sont présentés dans le Tableau 9.

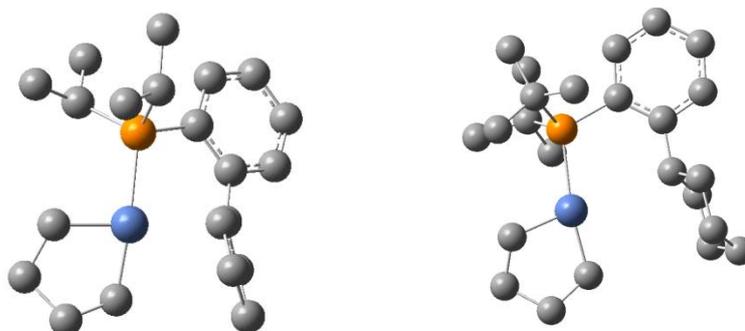
**Tableau 9**  $\Delta G$  calculé par optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  avec  $\text{L} = \text{L12-L19}$

$\text{PR}_3$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$	
R = tBu (L9)	-0,7	
R = Cy (L10)	14,6	
R = iPr (L11)	16,9	
R = Ph (L12)	5,8	

$\text{PR}_3$	$\Delta G(\text{kcal/mol})$	
R = tBu (L13)	4,7	
R = Cy (L14)	10	
R = iPr (L15)	17,3	
R = Ph (L16)	8,3	

Les structures optimisées semblent indiquer que le substituant bis-aryle du ligand **L13** (Figure 78 (a)) est en interaction avec le centre métallique mais la valeur du  $\Delta G$  calculée est supérieure à celle calculée dans le cas de la phosphine **L17** de la Figure 78(b). Le substituant bis-aryle ne permet donc pas de stabiliser le nickellacycle pour abaisser la valeur du  $\Delta G$ . De plus, en comparaison avec les phosphines évaluées précédemment (**L1-L8**), les  $\Delta G$  calculés ici ne sont pas significativement inférieurs malgré l'augmentation de l'encombrement stérique.



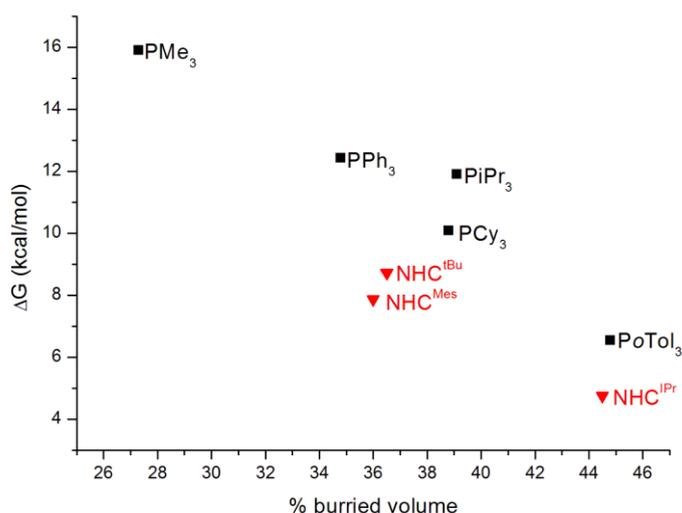
**Figure 78** Structures optimisées des complexes  $[\text{Ni}(\text{L13})(\text{CH}_2)_4]$  et  $[\text{Ni}(\text{L17})(\text{CH}_2)_4]$

Enfin, nous avons étudié les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC). En effet, comme il a été mentionné dans la partie bibliographie, leur pouvoir  $\sigma$ -donneur important,  $\pi$ -accepteur faible et leur encombrement stérique modulable pourraient être différenciant par rapport aux phosphines. Les  $\Delta G$  calculés sont présentés dans le Tableau 10.

**Tableau 10**  $\Delta G$  calculé par optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  avec L= NHC

NHC <sup>R</sup>	$\Delta G(\text{kcal/mol})$
R = IPr ( <b>L20</b> )	4,8
R = Ad ( <b>L21</b> )	5,5
R = <i>t</i> Bu ( <b>L22</b> )	7,9
R = Mes ( <b>L23</b> )	8,7
R = Ph ( <b>L24</b> )	12,7

Avec les ligands NHC considérés, le processus de formation reste endergonique. Les valeurs de  $\Delta G$  sont tout de même légèrement inférieures à celles calculées avec les phosphines. Le pouvoir  $\sigma$ -donneur plus important des ligands NHC pourrait être responsable de cette légère diminution. En considérant le « % buried volume »<sup>[23]</sup> comme descripteur de l'encombrement stérique des ligands L, comme dans le cas des phosphines, plus l'encombrement stérique du NHC est important, plus le  $\Delta G$  de formation du nickellacycle est faible (Figure 79).

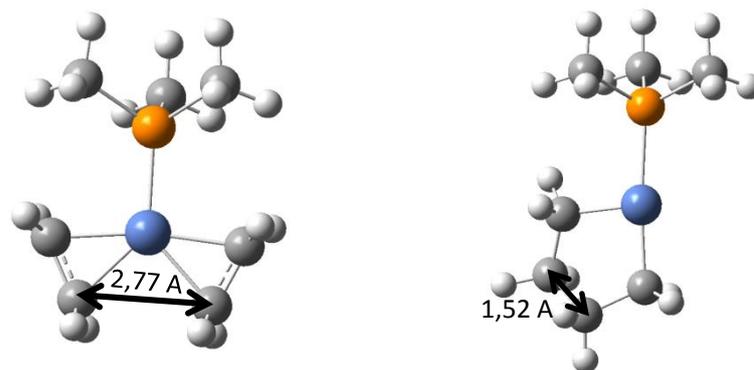


**Figure 79**  $\Delta G$  calculé par optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  en fonction de l'encombrement stérique du ligand L

Ces calculs DFT nous ont donc permis d'avoir une idée des géométries des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$ . De plus, nous avons pu évaluer la valeur du  $\Delta G$  de l'étape de couplage oxydant pour un certain nombre de ligands L (**L1-L24**). La nature du ligand L a une grande importance dans cette étape puisque les valeurs de  $\Delta G$  calculées sont différentes en fonction des familles de ligands étudiées. Cette étude théorique reste préliminaire. Elle repose sur la thermodynamique du système et ne permet pas de conclure quant à la faisabilité du couplage oxydant par le fragment  $[\text{NiL}]$ . En effet, c'est l'identification de l'état de transition et son énergie qui nous permettra de conclure.

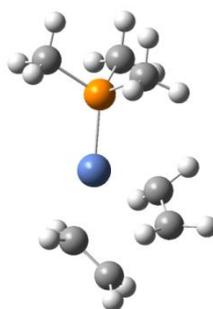
### 3. Identification de l'état de transition dans la réaction de couplage oxydant

Notre stratégie pour trouver l'ET de l'étape du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène est la même que celle pour le couplage éthylène-tétrafluoroéthylène. Nous avons réalisé un calcul de scan en faisant varier la distance entre les deux atomes de carbone de la liaison C-C créée lors du couplage oxydant. Nous avons considéré deux types de scans. Le premier, en diminuant la distance C-C à partir de  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et le deuxième en augmentant la distance C-C dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$ . En utilisant la fonctionnelle B3PW91, la base 6-31g\* pour les atomes C,H et P et la base LanL2DZ pour l'atome de Ni, nous avons réalisé les deux types de calculs de scan à partir des complexes  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$ . La distance C-C dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  étant de 2,77 Å et de 1,52 Å dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  nous avons fait les scans avec 10 pas de 0,125 Å (Figure 80).



**Figure 80** Distances de la liaison C-C considérée dans les complexes  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$

Dans le scan à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , en diminuant la distance C-C, la courbe représentant la distance C-C en fonction de l'énergie du système ne présente aucun maximum. L'ET n'a donc pas pu être identifié de cette manière. En revanche, en réalisant le scan à partir de  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$  et en augmentant la distance C-C, nous avons observé un maximum d'énergie. La structure correspondant à ce maximum a ensuite été optimisée vers un ET et la structure obtenue est représentée dans la Figure 81.



**Figure 81** Structure optimisée de l'ET « late » entre  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]$

Le niveau d'énergie de cet ET est de 70 kcal/mol au-dessus du complexe  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Sa structure est très étonnante puisqu'il semblerait qu'une des molécules d'éthylène soit diradicalaire. L'autre molécule d'éthylène étant restée plane, on peut penser que cet ET est en fait une espèce de  $\text{Ni}^1$  radicalaire (Figure 82). Ceci permet d'expliquer que l'ET soit si haut en énergie.



**Figure 82** Structure radicalaire proposée de l'ET

Après avoir validé une méthode de calcul en rationalisant le résultat de couplage éthylène-tétrafluoroéthylène d'Ogooshi et al., nous avons montré que le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{NiL}]$  est toujours un processus endergonique mis à part dans le cas où  $L = \text{PtBu}_3$ . De plus, l'état de transition de cette étape a été localisé à 70 kcal/mol au-dessus du complexe  $[\text{Ni(L)(C}_2\text{H}_4)_2]$  dans le cas où  $L = \text{PMe}_3$ . Etant donné qu'expérimentalement nous n'avons pas observé de couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{NiL}]$  cette étude théorique est en accord avec l'expérience.

## VI. Conclusion

Nous avons mis au point une nouvelle voie d'accès directe et originale à des complexes de  $\text{Ni}^0$  à partir de précurseurs halogénés de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  et d'un réducteur organique. Le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  a été caractérisé par RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  en mélange avec le réducteur **D** et le TMP et sa structure a été résolue par DRX. Le large spectre de cette méthode a été démontré avec différentes combinaisons de ligands phosphorés, alcènes ou encore NHC (Figure 83).

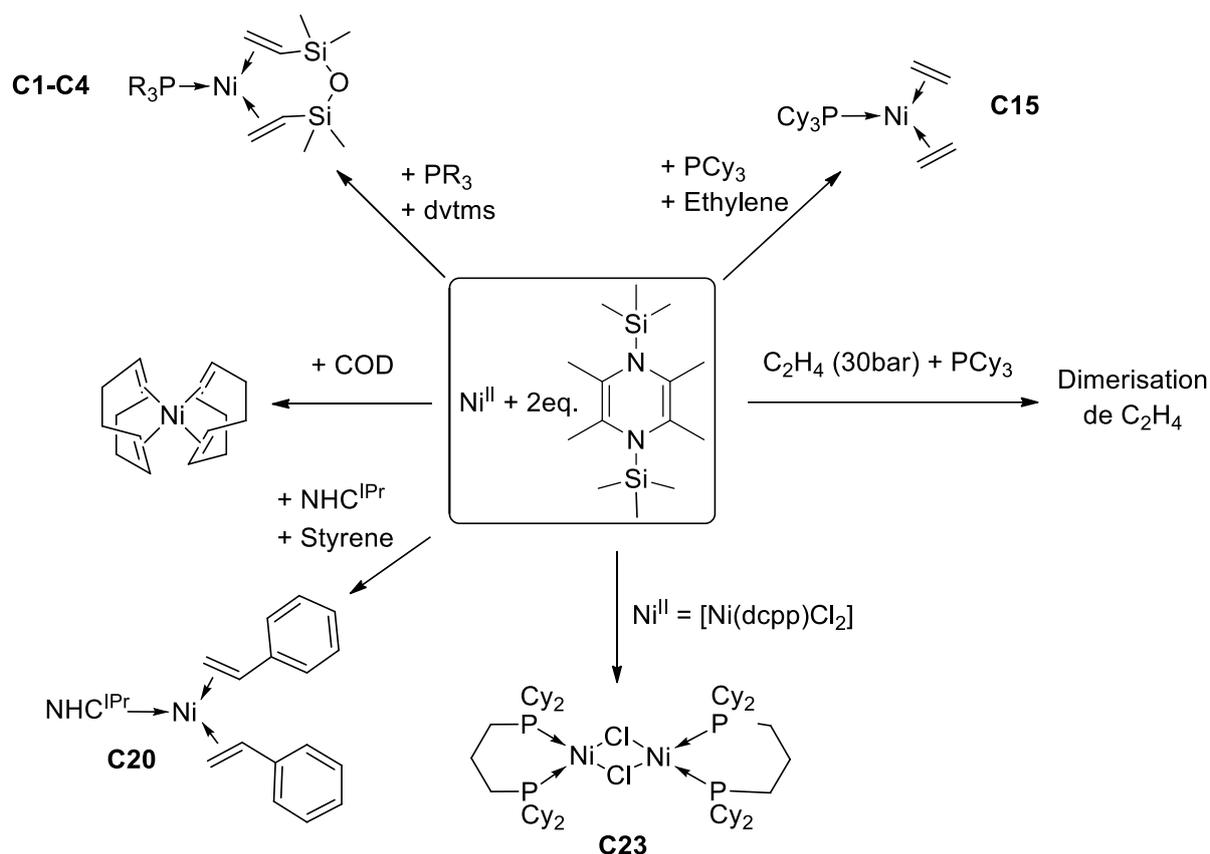


Figure 83 Bilan des complexes de  $\text{Ni}^0$  synthétisés par la réduction douce de  $\text{Ni}^{\text{II}}$

Grâce à des expériences en spectroscopie RMN et RPE et en appui sur le mécanisme de réduction proposé par Mashima et al., nous avons pu expliquer le fait que dans le cas du  $\text{Ni}^{\text{II}}$  un excès de réducteur est nécessaire pour le réduire en  $\text{Ni}^0$ . En effet, il semblerait que pour favoriser l'interaction Métal-réducteur, qui est clé dans le mécanisme de réduction, il est nécessaire d'être en excès de réducteur.

Nous avons également mis en évidence que cette méthode peut être utilisée pour accéder à des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ . Les complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$   $[\text{Ni}(\text{dcpp})\text{Cl}]_2$  et  $[\text{Ni}(\text{dcpe})(\text{Cl})]_2$  ont ainsi été isolés et caractérisés. Il semblerait que ce soit les propriétés stériques et électroniques des ligands  $\text{dcpp}$  et  $\text{dcpe}$  qui inhibent l'interaction  $\text{Ni}$ -réducteur et empêchent donc la réduction en  $\text{Ni}^0$ .

Dans l'étude bibliographique (Chapitre I) nous avons rappelé que Grubbs et al ont montré que du  $\text{Ni}^0$  ( $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ) était capable de catalyser la dimérisation de l'éthylène suivant un

mécanisme métallacyclique et qu'un nickellacycle pouvait être formé à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .

De notre côté, nous avons montré que les mélanges  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , réducteur organique et  $\text{PR}_3$  conduisent à la transformation sélective de l'éthylène en butènes sans l'addition de co-catalyseur à base d'aluminium, servant souvent comme agent alkylant. L'espèce  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ , quand elle est préformée, n'est pas responsable de l'activité. Une espèce intermédiaire générée lors de la réduction doit être impliquée, et nous faisons l'hypothèse qu'il s'agit d'une espèce de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ .

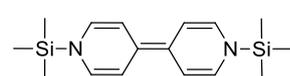
Pour finir, nous avons réalisé, par calculs DFT, l'optimisation de géométrie des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  pour un grand nombre de ligands L différents. Le  $\Delta G$  calculé à partir de ces géométries optimisées pour  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  montre que cette réaction n'est pas favorisée thermodynamiquement. Cependant, le ligand L, en particulier son encombrement stérique, a un impact fort sur cette étape clé. La localisation de l'ET de la réaction  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \rightarrow [\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]$  a été calculée pour le ligand  $\text{PMe}_3$ . Cette étude montre que cette étape est impossible à réaliser puisque le niveau d'énergie de ce dernier est à 70 kcal/mol au-dessus du complexe  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Ceci permet de rationaliser le fait que le couplage oxydant n'est pas observé expérimentalement sur le complexe  $[\text{Ni}(\text{PCy}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Les résultats obtenus par Grubbs sont donc surprenants et difficiles à expliquer.

## VII. Partie expérimentale

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-MBraun). Deuterated solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3Å molecular sieves. NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$ ) were measured on a Bruker 300MHz spectrometer at 25°C. RPE spectra were recorded on a Bruker Elexsys E500 by Lionel Rechinat (LCC Toulouse). GC analyses were performed on a GC Agilent 6850 Series II equipped with a PONA column. Elemental analyses were performed by Stephen Boyer (London Metropolitan University). All reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

### Reducing agent synthesis

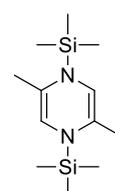
#### 1,1'-bis(triméthylsilyl)-1,1'-dihydro-4,4'-bipyridine (A)

 Sodium (0.79 g, 34.4 mmol) is added to a THF (50mL) solution of 4,4'-bipyridine (1.56 g, 10.0 mmol) and TMSCl (4 mL, 31.5 mmol). The suspension is stirred during 16h30. The media is filtered and volatils are evaported. Product is purified by recrystallisation in toluene. The red crsytals are finally washed with pentane (3x5mL) (2.35 g, 77 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm -0.08 (s, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 5.80 (dd,  $J_1 = 8.2\text{Hz}$ ,  $J_2 = 25.7\text{Hz}$ , 8H,  $(\text{HC}=\text{CH})$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  ppm -1.43 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 110.09 (C-C=C-N), 110.15(C-C=C-N), 127.05 (C-C=C-N)

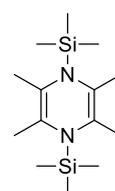
#### 2,5-dimétyl-1,4-bis(triméthylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadiene (C)

 Sodium (1.8 g, 78.3 mmol) is added to a solution of 2,5-diméthylpyrazine (2.57 g, 23.8 mmol) and TMSCl (8 mL, 61.5 mmol) in THF (50 mL). The suspension is stirred during 22h. Volatiles are evaporated at 30°C and an orange liquid is obtained (3.77 g, 62 %).

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  ppm 0.19 (s, 19H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 1.60 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)\text{C}$ ), 5.01 (HC)

$^{13}\text{C-NMR}$  (75MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  ppm -1.61 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 108.00 ( $(\text{CH}_3)\text{C}$ ), 126.97 (NC)

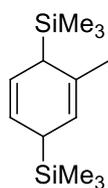
#### 2,3,5,6-tetramétyl-1,4-bis(triméthylsilyl)-1,4-diaza-2,5-cyclohexadiene (D)

 Sodium (3 g, 130.5 mmol) is added to a THF (150mL) solution of 2,3,5,6-tetraméthylpyrazine (4.2 g, 30.8 mmol) and TMSCl (12 mL, 94.5 mmol) and the suspension is stirred at room temperature during 21h. After filtration of the media, volatiles are evaporated to afford 7.23g (83%) of a white powder.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  ppm 0.14 (s, 18H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 1.66 (s, 12H,  $(\text{CH}_3)\text{C}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm  $\delta$  -0.90 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 18.09 ( $(\text{CH}_3)\text{C}$ ), 126.13 (NC).

### (2-methyl-1,4- bis(trimethylsilyl)-)-2,5-cyclohexadiene (F)



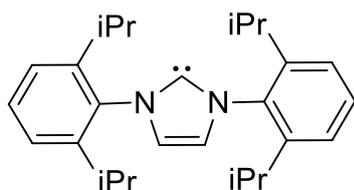
In a round bottomed flask containing 75mL of THF is added toluene (5 mL, 0.047 mol), TMSCl (23mL, 0.18 mol) and lithium (granula, 1g, 0.15mol) at  $0^\circ\text{C}$ . After 46h stirring at RT, media is filtered and volatiles are evaporated. At  $0^\circ\text{C}$ , 20 mL of pentane is added and the precipitated LiCl is removed by filtration. This operation is repeated twice. Finally 6.16g (55%) of colorless oil is obtained.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ )  $\delta$  ppm 0.017 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 0.078 (s, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 1.66 (s, 3H,  $(\text{CH}_3)\text{C}$ ), 5-6.7 (m, 3H, HC).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{CD}_3\text{Cl}$ )  $\delta$  ppm -3.32 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), -1.71 ( $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ), 24.66 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 30.76 (CSi), 35.89 (CSi), 117.47 (CH), 122.38 (CH), 125.78 (CH), 132.36 (CCH3).

### Ligand syntheses

#### NHCIPr (L20)



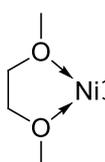
NHCNHCIPr•HCl (2.61 g, 6.14 mmol) is stirred in 35mL THF during 15 minutes. NaOtBu (650 mg, 6.76 mmol, 1.1 eq) is added in one portion. After 2h stirring at RT, THF is evaporated and product is extracted twice with 10mL warm toluene and filtrated over celite. Toluene is evaporated and free NHC is obtained as a light beige solid (1.82g, 76%).

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 1.15 (d(6.9Hz), 12H,  $\text{CH}_3$ , iPr), 1.25 (d(6.9Hz), 12H,  $\text{CH}_3$ , iPr), 2.93 (hept(6.9Hz), 4H, CH, iPr), 6.12 (d(7.7Hz), 4H, CHarom), 6.59 (s, 2H, CHimid), 7.1-7.3 (m, 6H, CHarom).

$^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 23.64, 24.80 ( $\text{CH}_3$ , iPr), 28.81 (CH, iPr), 121.60 (CH, imid), 123.71 (CH, meta), 129.04 (CH, para), 139.03 (C, ipso), 146.35 (C, ortho), 220.66 (Ccarb).

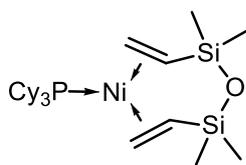
### Complexes syntheses

#### [Ni( $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ )(Cl) $_2$ ] ([Ni(dme)Cl $_2$ ])



NiCl $_2$ •6H $_2$ O (11.3 g, 4,6 mmol) is heated at  $130^\circ\text{C}$  under high vacuum during 2h. (EtO) $_3$ CH (14.1 g, 95.2 mmol, 2eq) and freshly distilled dimethoxyethane (25mL) are then added. The media is stirred 2h30 at reflux ( $90^\circ\text{C}$ ). The suspension is filtered and the remaining solid is washed twice with 20mL of dme and 3 times with 20mL of pentane. The yellow solid is finally dried under high vacuum at  $30^\circ\text{C}$  during 5h.

EA: Expected %C : 21.86 %H : 4.59 Obtained %C : 21.81 %H : 4.63

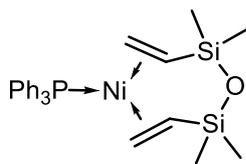
**[Ni(PCy<sub>3</sub>)((H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)] (C1)**

A solution containing PCy<sub>3</sub> (192 mg, 0.68 mmol, 1eq), reducing agent **(D)** (386 mg, 1.36 mmol, 2eq) and dvtms (254 mg, 1.36 mmol, 2eq) in 10 mL THF is cannulated into a solution of [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (150 mg, 0.68 mmol) in 5mL THF. The media is stirred 1h at 20°C. The clear yellow solution is filtered and the volatiles are evaporated. The adding of 2mL of pentane led to the precipitation of the complex. The solid is finally washed with cold pentane (3x2mL). The product is obtained as a yellow powder (278 mg, 77%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 2.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 2.63 (m, 4H, CH<sub>2</sub>=CH), 2.07 (m, 3H, CH(Cy)), 1.47 (m, 30H, CH<sub>2</sub>(Cy)), 0.61 (s, 6H, Me), 0.09 (s, 6H, Me).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 38.0.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 58.9 (CH, dvtms, J<sub>C-P</sub>=7.1Hz), 55.7 (CH<sub>2</sub>, dvtms, J<sub>C-P</sub>=4.9Hz), 36.6 (CH, PCy, J<sub>C-P</sub>=15.6Hz), 30.9 (CH<sub>2</sub>, PCy), 28.2 (CH<sub>2</sub>, PCy J<sub>C-P</sub>=9.7Hz), 27.1 (CH<sub>2</sub>, PCy), 2.4 (Me, dvtms J<sub>C-P</sub>=1.8Hz), -0.1 (Me, dvtms).

**[Ni(PPh<sub>3</sub>)((H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)] (C2)**

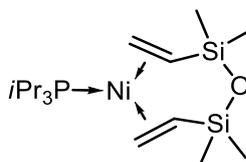
A solution containing PPh<sub>3</sub> (179 mg, 0.68 mmol, 1eq), reducing agent **(D)** (386 mg, 1.36 mmol, 2eq) and dvtms (254 mg, 1.36 mmol, 2eq) in 10 mL THF is cannulated into a solution of [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (150 mg, 0.68 mmol) in 5 mL de THF. The media is stirred 1h at 20°C. The clear yellow solution is filtered and the volatiles are evaporated. The adding of 2mL of pentane led to the precipitation of the complex. The solid is finally washed with cold pentane (3x2mL). The product is obtained as a yellow powder (161 mg, 43%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 7.4 (m, 6H, aromatics), 7.01 (m, 9H, aromatics), 3.11 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 2.94 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 2.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=CH), 0.50 (s, 6H, Me), 0.01 (s, 6H, Me).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 40.5.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 136.5 (C PPh, J<sub>C-P</sub>=35.5Hz), 133.8 (CH PPh, J<sub>C-P</sub>=11.7Hz), 129.5 (CH PPh, J<sub>C-P</sub>=1.75Hz), 128.5 (C PPh, J<sub>C-P</sub>=9.0Hz), 63.8 (CH, dvtms, J<sub>C-P</sub>=2.40Hz), 62.6 (CH<sub>2</sub>, dvtms, J<sub>C-P</sub>=7.3Hz), 2.1(CH<sub>3</sub>, dvtms J<sub>C-P</sub>=1.8Hz), -0.4 (CH<sub>3</sub>, dvtms).

EA: Expected %C : 61.55 %H : 6.56 Obtained %C : 61.48 %H : 6.44

**[Ni(PiPr<sub>3</sub>)((H<sub>2</sub>C=CHSiMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O)] (C3)**

A solution containing PiPr<sub>3</sub> (109 mg, 0.68 mmol, 1eq), reducing agent **(D)** (386 mg, 1.36 mmol, 2 eq) and dvtms (254 mg, 0.68 mmol, 2 eq) in 10 mL THF is cannulated into a solution of [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (150 mg, 0.68 mmol) in 5mL THF. The media is stirred 1h at 20°C. The clear yellow

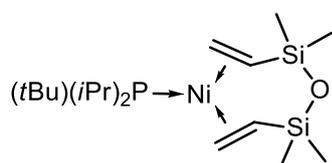
solution is filtered and the volatiles are evaporated. The adding of 2 mL of pentane at  $-20^{\circ}\text{C}$  led to the precipitation of the complex. The solid is finally washed with cold pentane (3x2 mL). The product is obtained as a yellow powder (65.6 mg, 24%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 2.93 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.61 (m, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.03 (sept,  $J=7.5\text{Hz}$ , 3H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 0.97 (dd,  $J=6.64, 11.77$ , 18H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr})$ ) 0.50 (s, 6H, Me), 0.01 (s, 6H, Me).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 50.5.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 58.5 (CH, dvtms,  $J_{\text{C-P}}=6.9\text{Hz}$ ), 55.1 ( $\text{CH}_2$ , dvtms,  $J_{\text{C-P}}=4.4\text{Hz}$ ), 26.3 (CH,  $Pi\text{Pr}$ ,  $J_{\text{C-P}}=16.2\text{Hz}$ ), 20.1 ( $\text{CH}_3$ ,  $Pi\text{Pr}$ ,  $J_{\text{C-P}}=1.9\text{Hz}$ ), 2.4 (Me, dvtms  $J_{\text{C-P}}=1.8\text{Hz}$ ), 0.0 (Me, dvtms).

#### [Ni(P(*t*Bu)(*i*Pr) $_2$ )(H $_2$ C=CHSiMe $_2$ ) $_2$ O)] (C4)



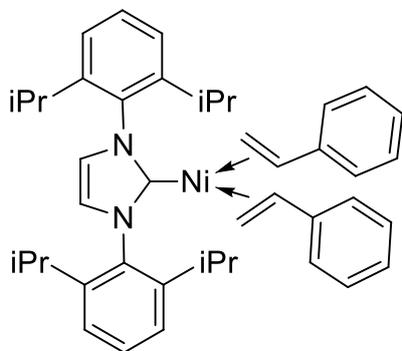
A solution containing  $\text{P}(t\text{Bu})(i\text{Pr})_2$  (119 mg, 0.68 mmol, 1 eq), reducing agent **(D)** (386 mg, 1.36 mmol, 2 eq) and dvtms (254 mg, 0.68 mmol, 2 eq) in 10 mL THF is cannulated into a solution of  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  (150 mg, 0.68 mmol) in 5 mL THF. The media is stirred 1 h at  $20^{\circ}\text{C}$ . The clear yellow solution is filtered and the volatiles are evaporated. The adding of 2 mL of pentane at  $-20^{\circ}\text{C}$  led to the precipitation of the complex. The solid is finally washed with cold pentane (3x2 mL). The product is obtained as a yellow powder (124 mg, 43%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 2.68 (m, 6H,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 2.20 (sept, 2H,  $\text{CH}(i\text{Pr})$ ), 1.04 (m, 21H,  $\text{CH}_3(i\text{Pr}+t\text{Bu})$ ) 0.58 (s, 6H, Si-Me), 0.05 (s, 6H, Si-Me).

$^{31}\text{P-NMR}$  (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 50.5.

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 58.2 (CH, dvtms), 53.9 ( $\text{CH}_2$ , dvtms), 33.6 (C, *t*Bu,  $J_{\text{C-P}}=13.2\text{Hz}$ ), 30.6 ( $\text{CH}_3$ , *t*Bu,  $J_{\text{C-P}}=4.9\text{Hz}$ ), 25.5 (CH, *i*Pr,  $J_{\text{C-P}}=12.7\text{Hz}$ ), 22.4 ( $\text{CH}_3$ , *i*Pr,  $J_{\text{C-P}}=6.4\text{Hz}$ ), 19.2 ( $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 2.9 (Me, dvtms  $J_{\text{C-P}}=1.8\text{Hz}$ ), 0.4 (Me, dvtms).

#### [Ni(NHCiPr)(CH $_2$ =CHPh) $_2$ ] (C20)



A solution of NHCiPr (**L20**) (319 mg, 0.82 mmol, 1.2 eq) in 5 mL THF is cannulated in a suspension of  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  (150 mg, 0.68 mmol, 1 eq), reducing agent **D** (386 mg, 1.36 mmol, 2 eq) and styrene (1 mL, 8.73 mmol, 12.8 eq) in 10 mL THF at  $-20^{\circ}\text{C}$ . The media is stirred 1 h at  $-20^{\circ}\text{C}$  and then 1 h at  $20^{\circ}\text{C}$ . The solution is filtered and volatiles are evaporated. Adding of 2 mL of pentane led to the precipitation of the complex. The suspension is placed 18 h at  $-34^{\circ}\text{C}$  and then filtered. Finally the complex is washed 3 times with 2 mL pentane at  $-20^{\circ}\text{C}$ . The complex is obtained as a yellow solid (198.1 mg, 44%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 0.98 (d(6.8Hz), 3H,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 1.00 (d(6.8Hz), 3H,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 1.11 (d(6.8Hz), 3H,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 1.37 (d(6.8Hz), 3H,  $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 2.67 (d(9.4 Hz), 2H, CHolef), 2.75 (d(12.7 Hz), 2H, CHolef), 2.88 (hept(6.8Hz), 2H, CH, *i*Pr), 3.26 (dd(9.4Hz, 12.7 Hz), 2H, CHolef), 3.38 (hept(6.8Hz), 2H, CH, *i*Pr), 6.12 (d(7.7Hz), 4H, CHarom), 6.69 (s, 2H, CHimid), 6.9-7.5 (m, 12H, CHarom).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 22.13, 22.80, 25.45, 27.06, 28.42, 29.05 ( $\text{CH}_3$ , *i*Pr), 49.90, 72.99 (CH, *i*Pr), 123.36, 124.09, 124.26, 124.46, 124.52, 126.58, 128.75, 129.83, 137.74, 146.05, 146.83, 146.89 (CHarom+imid), 204.1 (Ccarb).

### [Ni(cod)<sub>2</sub>]



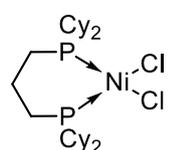
A solution containing cod (5mL, 40.77 mmol, 60eq) and reducing agent **D** (385 mg, 1.36 mmol, 2 eq) in 10mL THF is cannulated into  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  (150 mg, 0.68 mmol) in 5 mL THF at  $-20^\circ\text{C}$ . The media is stirred until the temperature get to  $-10^\circ\text{C}$  (3h). The suspension is then filtered and volatiles are evaporated.

The orange oily solid is triturated 2 times with 2 mL of pentane and the yellow solid is dissolved in 2 mL of toluene and let overnight at  $-34^\circ\text{C}$  to allow the formation of yellow crystals that were finally washed twice with cold pentane (101.7 mg, 54%).

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 4.30 (s, 8H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 2.076 (s, 16H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 89.73 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 30.86 ( $\text{CH}_2$ ).

### [Ni(dcpp)(Cl)<sub>2</sub>] (C34)



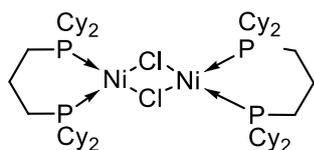
The dcpp ligand (**L11**) (1.09 g, 2.5 mmol, 1eq) is added at RT to a THF suspension (30mL) of  $[\text{Ni}(\text{dme})\text{Cl}_2]$  (549 mg, 2.5 mmol, 1 eq). The reaction mixture is stirred overnight at RT and an orange solid fall out of the solution. The supernatant is filtered away, the product is washed twice with  $\text{Et}_2\text{O}$  and twice

with pentane and dried under vacuum. The complex is gathered as an orange powder in 94% yield (1.33g).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm 1.21-1.31 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  Cy), 1.36 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  Cy), 1.54 (m, 8H,  $\text{CH}_2$  Cy), 1.70-1.1.91 (m, 16H,  $\text{CH}_2$  propyl +  $\text{CH}_2$  Cy), 2.34 (d(12.5Hz), CH or  $\text{CH}_2$   $\alpha\text{P}$ ), 3.00 (t(12.5Hz), , 4H, CH or  $\text{CH}_2$   $\alpha\text{P}$ ).

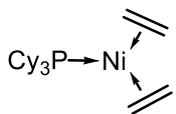
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm 16.8 21.0 26.5 27.4 28.0 29.7 32.0 ( $\text{CH}_2$  Cy +  $\text{CH}_2$ ), 38.0 (CH Cy  $\alpha\text{P}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  ppm 19.6.

**[Ni(dcpp)Cl]<sub>2</sub> (C23)**

A solution containing reducing agent **D** (150 mg, 0.53 mmol, 2.4 eq) in 4 mL THF is added to a suspension of [Ni(dcpp)Cl]<sub>2</sub> (126.0 mg, 0.22 mmol) in 4 mL THF. The mixture is stirred 6 h at 20°C. The clear yellow solution obtained is filtered and volatiles are evaporated. The pale red solid obtained is then washed 3 times with 4 mL pentane (82.8 mg, 70%).

X-Band RPE at 20°C :  $g=2.14$ ,  $\mu_B$ ,  $A_{iso}(^{31}\text{P}, n=2) = 74$  G.

**[Ni(PCy<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (C15)**

A solution containing PCy<sub>3</sub> (191 mg, 0.68 mmol, 1 eq) and reducing agent **D** (386 mg, 1.34 mmol, 2 eq) in 10 mL THF is cannulated into a suspension of [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (150 mg, 0.68 mmol) in 5 mL THF under 1 atm of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (bubbling into the solution). The reaction mixture is stirred during 1 h at RT. A clear yellow solution is obtained and analysed by <sup>31</sup>P NMR (no lock). The complex **C15** was observed in the crude with a 100% yield. THF was evaporated and the oily residue was dissolved in 3 mL of pentane. Placing the solution at -34°C led to the formation of crystals suitable for XRD analysis.

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, no lock)  $\delta$  ppm 39.1.

**High pressure ethylene NMR experiments**

For NMR experiment, in the glove box under argon, [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (3 mg, 0.01 mmol), PCy<sub>3</sub> (3.81 mg, 0.01 mmol) and **D** (7.72 mg, 0.02 mmol) was mixed in 0.8 mL dry and degassed Toluène-d<sub>8</sub>. The mixture was then immediately charged in a high pressure NMR. The tube was closed and connected outside of the glove box to ethylene supply by the screw cap. The ethylene pressure was set at 5 bars and the line was purged 5 times (vacuum / ethylene) to get rid of residual oxygen. Then the screw cap was opened to pressurise the tube, which was then closed, disconnected and vigorously shaken. All these operations were repeated twice to ensure saturation of ethylene in the tube.

**Catalytic tests in a semi batch reactor**

The reactor of 250 mL was dried under vacuum at 100°C for 2 hours and then pressurised to 5 bar of ethylene. The ethylene supply was closed and the reactor was cooled down at room temperature. Ethylene inside the reactor was evacuated, maintaining however a slight over pressure inside the reactor (0.4 bar). The solvent used for catalysis (toluene or THF, 15 mL) was injected and then heated to 45°C under magnetic stirring (1000 rpm). When the temperature inside the reactor was stabilised, stirring was stopped and a solution containing PR<sub>3</sub> and reductant in 5 mL of toluene was injected. Afterwards the solution containing the nickel precursor in toluene (10 mL) was injected. Then the reactor was pressurised to 30 bar of ethylene and the pressure maintained by connection to an ethylene supply cylinder (80 bar)

positioned on a balance (semi-batch). The reaction started ( $t=0$ ) with magnetic stirring (1000 rpm) and the reaction ran for 3h with a regular monitoring the ethylene uptake by the mass reduction of the ethylene supply cylinder. The reaction was stopped by closing the ethylene supply and cooling the reactor to 20°C (250 rpm). The gas phase was evacuated, stirring was stopped and the reactor was carefully opened. The liquid phase was transferred with a plastic pipette to a glass bottle cooled to 0°C (to minimise butene losses). The liquid phase was quenched with a 10% aq. solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the organic phase was injected directly in GC.

### **DFT calculations**

Calculations for energies were performed with the Gaussian 09 suit of programs<sup>[24]</sup>. Functional B3PW91 was used without any change. Basis set LanL2DZ<sup>[25]</sup> were taken on EMSL website. Stable states were identified as no negative frequency and transition state as only one. Irc calculations were realized to ensure that the transition state connects the two minima considered.

## Références

- [1] T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, K. Kawakita, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161.
- [2] R. Arteaga-Muller, H. Tsurugi, T. Saito, M. Yanagawa, S. Oda, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5370.
- [3] T. Yurino, Y. Ueda, Y. Shimizu, S. Tanaka, H. Nishiyama, H. Tsurugi, K. Sato, K. Mashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14437.
- [4] M. Laguerre, J. Dunogues, R. Calas, N. Duffaut, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 49.
- [5] Wolfgang Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 707.
- [6] S. A. Johnson, M. E. Doster, J. Matthews, M. Shoshani, M. Thibodeau, A. Labadie and J. A. Hatnean, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 8135.
- [7] a) B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, S. Stobbe, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, K. Seevogel, R. Goddard, C. Krüger **1980**, *191*, 449; b) J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806.
- [8] N. D. Clement, K. J. Cavell, L.-I. Ooi, *Organometallics* **2006**, *25*, 4155.
- [9] J. Wu, J. W. Faller, N. Hazari, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2012**, *31*, 806.
- [10] M. J. Iglesias, J. F. Blandez, M. R. Fructos, A. Prieto, E. Álvarez, T. R. Belderrain, M. C. Nicasio, *Organometallics* **2012**, *31*, 6312.
- [11] B. Bogdanovic, M. Kroner and G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1.
- [12] Phillips Petroleum Company, *US5130458* **1992**.
- [13] *e-Eros Encyclopedia of reagents for organic Synthesis* **2015**, 1.
- [14] E. Nicolas, A. Ohleier, F. D'Accriscio, A.-F. Pécharman, M. Demange, P. Ribagnac, J. Ballester, C. Gosmini, N. Mézailles, *Chemistry* **2015**, *21*, 7690.
- [15] A. Ohleier **2017**, *Thèse*.
- [16] M. D. Le Page, B. O. Patrick, S. J. Rettig, B. R. James, *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *431*, 276.
- [17] F. Zhang, J. Jia, S. Dong, W. Wang, C.-H. Tung, *Organometallics* **2016**, *35*, 1151.
- [18] I.C. Hisatsune, *J. Catal.* **425-427**, *75*, 1982.
- [19] G. Bontempelli, S. Daniele, G. Schiavon, M. Fiorani, *Transit. Metal. Chem.* **1987**, *12*, 292.
- [20] a) M. Ohashi, T. Kawashima, T. Taniguchi, K. Kikushima, S. Ogoshi, *Organometallics* **2015**, *34*, 1604; b) M. Ohashi, H. Shirataki, K. Kikushima, S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6496.
- [21] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [22] F. Proutiere, E. Lyngvi, M. Aufiero, I. A. Sanhueza, F. Schoenebeck, *Organometallics* **2014**, *33*, 6879.
- [23] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador,

J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01* **2010**.

- [25] a) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys* **1985**, 82, 299; b) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270; c) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys* **1985**, 82, 284.

# **Chapitre IV : Développement de catalyseurs à base de Ni<sup>I</sup> cationique pour la transformation de l'éthylène**



## I. Introduction

A travers les études menées dans les chapitres II et III, nous avons montré que le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  est une étape difficilement accessible. D'après une étude théorique mentionnée dans le chapitre I, il semblerait que la barrière énergétique à franchir dans l'étape de couplage oxydant soit plus faible pour le couple  $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{III}}$  que pour le couple  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$ .<sup>[1]</sup>

Afin d'étudier la réactivité du  $\text{Ni}^{\text{I}}$  via un mécanisme métallacyclique, il est nécessaire de générer une espèce possédant au moins deux sites de coordination vacants afin de pouvoir coordonner deux molécules d'éthylène. Cela signifie qu'il est nécessaire de générer une espèce cationique sous-coordinée et ne possédant que des ligands de type L :  $[\text{NiL}_n]^+$ . Comme pour l'étude des complexes de  $\text{Ni}^0$ , nous avons décidé de nous intéresser à des ligands L à fort pouvoir  $\sigma$ -donneurs à savoir les phosphines et les ligands NHC.

Comme il a été mentionné dans le chapitre I, différentes méthodes permettent d'accéder à des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques, à savoir, l'oxydation mono-électronique de complexes de  $\text{Ni}^0$  ou encore l'abstraction d'halogénure sur des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  de type  $[\text{NiL}_n\text{X}]$ . Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la deuxième voie d'accès (Schéma 39).



**Schéma 39** Accès à des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques par abstraction d'halogénure

Différents types d'abstracteurs d'halogénure peuvent être utilisés. Les sels de sodium de type  $\text{Na}(\text{BAR}^{\text{F}_4})$  et les sels d'argent de type  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{OTf}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$ ) permettent l'abstraction d'halogénure sur des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{NiL}_n\text{X}_2]$  pour former des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  di-cationiques.<sup>[2]</sup> D'autre part, les sels d'argent ont également permis l'abstraction d'halogénure sur un complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{NiL}_n\text{RX}]$  pour former un complexe mono-cationique de type  $[\text{NiL}_n\text{R}]^+$ .<sup>[3]</sup> En revanche, l'abstraction d'halogénure par le sel  $\text{Na}(\text{BAR}^{\text{F}_4})$  a été testée sur un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ . Elle n'a pas eu lieu dans le THF et n'a été que partielle dans l' $\text{Et}_2\text{O}$ . L'abstraction d'halogénure sur ce même complexe est totale avec le sel de thallium  $\text{TlPF}_6$  et elle a conduit au complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{THF})]^+$  caractérisé par DRX.<sup>[4]</sup>

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$ , leur activation par les abstracteurs d'halogénure et leur réactivité sous pression d'éthylène. Une étude mécanistique a été réalisée par RMN et spectrométrie de masse. Cette étude est complétée par une rationalisation des résultats expérimentaux par DFT.

## II. Synthèse de complexes de Ni<sup>I</sup> de type [NiL<sub>n</sub>X]

Comme nous l'avons montré dans notre étude bibliographique, différentes méthodes de synthèse des complexes de Ni<sup>I</sup> sont décrites dans la littérature. Ils peuvent être obtenus par réduction de Ni<sup>II</sup> avec des sels inorganiques (Zn, Na, K ...) ou par comproportionation de Ni<sup>II</sup> avec du Ni<sup>0</sup>. Dans le chapitre III, nous avons montré qu'il était également possible d'accéder à des complexes de Ni<sup>I</sup> par réduction organique. Etant donné que nous souhaitons étudier les ligands donneurs, nous avons synthétisé un complexe possédant un ligand de type phosphine et un autre possédant un ligand NHC.

La synthèse du premier complexe de Ni<sup>I</sup> que nous avons réalisée a été décrite dans le chapitre III et reprise dans le Schéma 40. Comme nous l'avons décrit, ce complexe étant paramagnétique, il a été caractérisé par RPE.

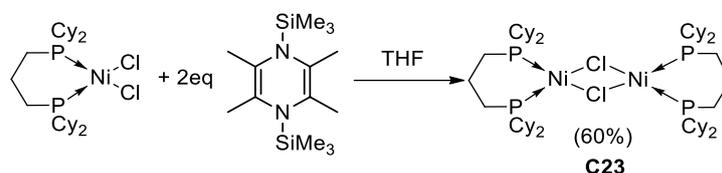


Schéma 40 Synthèse du complexe [NidcppCl]<sub>2</sub> C23

Sigman et al. ont décrit la synthèse par comproportionation d'un complexe de Ni<sup>I</sup> coordonné par un ligand NHC.<sup>[5]</sup> De la même manière, nous avons observé la comproportionation du Ni<sup>0</sup> et Ni<sup>II</sup> en présence du ligand NHC<sup>iPr</sup>. Le complexe a été isolé par précipitation à froid dans le pentane avec un rendement isolé de 46%. Étonnamment, ce complexe est diamagnétique et a donc pu être caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Il n'a cependant pas pu être caractérisé en HRMS avec une ionisation ESI. En effet, dans le toluène aucun signal n'a pu être identifié et dans le DCM le signal majoritaire est le ligand protoné [NHC<sup>iPr</sup>H]<sup>+</sup> (Schéma 41).

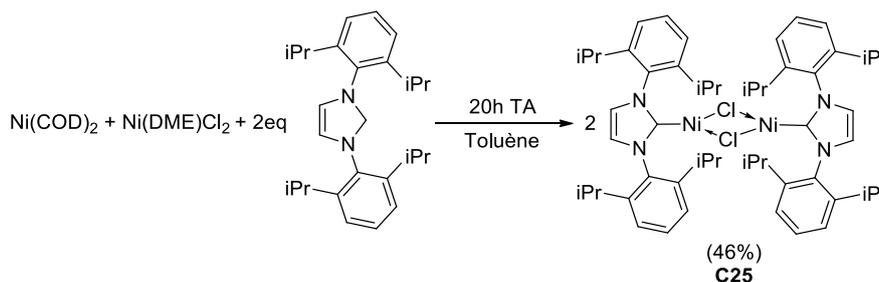
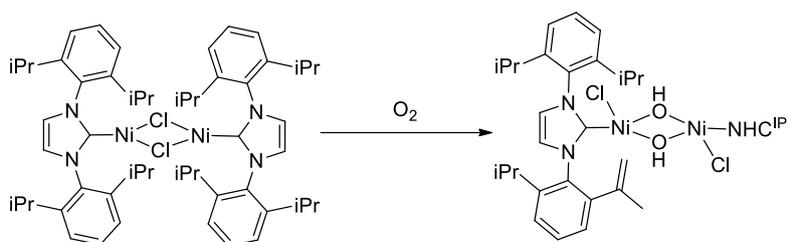


Schéma 41 Synthèse du complexe [NiNHC<sup>iPr</sup>Cl]<sub>2</sub> C25

Nous avons observé qu'au contact de l'air, ce complexe vert devient très rapidement violet. Dans leur article, Sigman et al. ont montré que le complexe violet est la forme oxydée du complexe C25.<sup>[5]</sup> Ils ont montré que la forme oxydée est un dimère avec des groupements hydroxydes pontants. Plus étonnamment, ils ont observé en parallèle de l'oxydation la déshydrogénation d'une des liaisons CH-CH<sub>3</sub> d'un des groupements *iPr* du ligand NHC.

Schéma 42 Oxydation du complexe **C25** par  $O_2$ 

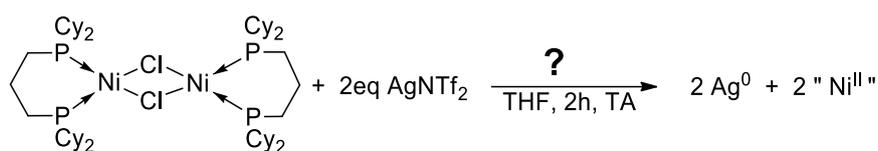
Ces deux complexes de  $Ni^I$  (**C23** et **C25**) se présentent sous forme dimérique, un site vacant étant comblé par les doublets non liants de l'ion chlorure, devenant ainsi pontant.

### III. Accès aux complexes de $Ni^I$ cationiques par abstraction d'halogénure

#### 1. Cationisation des complexes de $Ni^I$

Nous avons ensuite étudié la cationisation des complexes **C23** et **C25**. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, plusieurs agents cationisants sont décrits dans la littérature. Nous avons décidé d'étudier, dans ce chapitre, un sel d'argent :  $AgNTf_2$  et un sel de thallium :  $TlPF_6$ .

Dans un premier temps, nous avons étudié l'activation du complexe  $[Ni(dcpp)Cl]_2$  par  $AgNTf_2$  ( $Ag/Ni = 1/1$ ). Après 2h de réaction dans le THF, une solution orange/rouge accompagnée d'un solide noir est obtenue. Après filtration du solide, la solution est analysée en RMN  $^{31}P$  et des signaux non identifiés sont observés : un singulet de faible intensité à 31,9 ppm et un doublet dédoublé de très faible intensité à 28,0 ppm. L'argent ayant des propriétés oxydantes, il se pourrait que le solide noir observé soit de l'argent réduit par l'oxydation du  $Ni^I$  en  $Ni^{II}$ , attestant ainsi d'une dégradation du complexe de  $Ni^I$  cationique (Schéma 43).

Schéma 43 Possible oxydation du complexe **C23** en  $Ni^{II}$  par l'argent

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'abstraction d'halogénure dans les complexes **C23** et **C25** par le sel de thallium  $TlPF_6$ . Nous avons réalisé la réaction d'activation dans le THF pour les complexes **C23** et **C25** en mettant une quantité stœchiométrique de sel de thallium par rapport au Ni ( $Ni/Tl = 1/1$ ). Après 2h de réaction, le milieu réactionnel passe d'une solution rouge à une suspension jaune dans le cas du complexe **C23**. Aucun signal en RMN  $^{31}P$  n'est observé. Pour le complexe **C25** la solution verte est devenue jaune et en RMN  $^1H$  les signaux larges observés ne nous ont pas permis d'identifier l'espèce formée. De plus, aucun signal correspondant au ligand ou au contre-anion  $PF_6^-$  n'a été observé en RMN  $^{31}P$ , nous suggérant la présence d'une espèce paramagnétique. Les différentes tentatives de cristallisation nous permettant de déterminer la structure par diffraction RX ont jusqu'ici été vaines. En revanche,

comme elles sont cationiques, une technique de choix qui nous permettrait de les observer est la spectrométrie de masse (SM).

## 2. Observation des complexes cationiques par SM

Le spectromètre de masse utilisé en interne à IFPEN possède un analyseur de masse hybride de type piège ionique et FT-ICR. L'analyseur de type Piège Ionique (Ion Trap) est un analyseur de faible résolution mais il permet de réaliser des processus de Dissociation Induite par Collision (CID). Le deuxième est un analyseur à résonance cyclotronique ionique (FT-ICR). Le signal obtenu est analysé par transformée de Fourier et permet d'obtenir un spectre de masse avec une résolution de l'ordre de  $10^6$ . Il permet donc la caractérisation d'ions par « Spectrométrie de Masse haute Résolution » (HRMS). Dans cette étude, la source d'ionisation utilisée est de type electrospray (ESI).

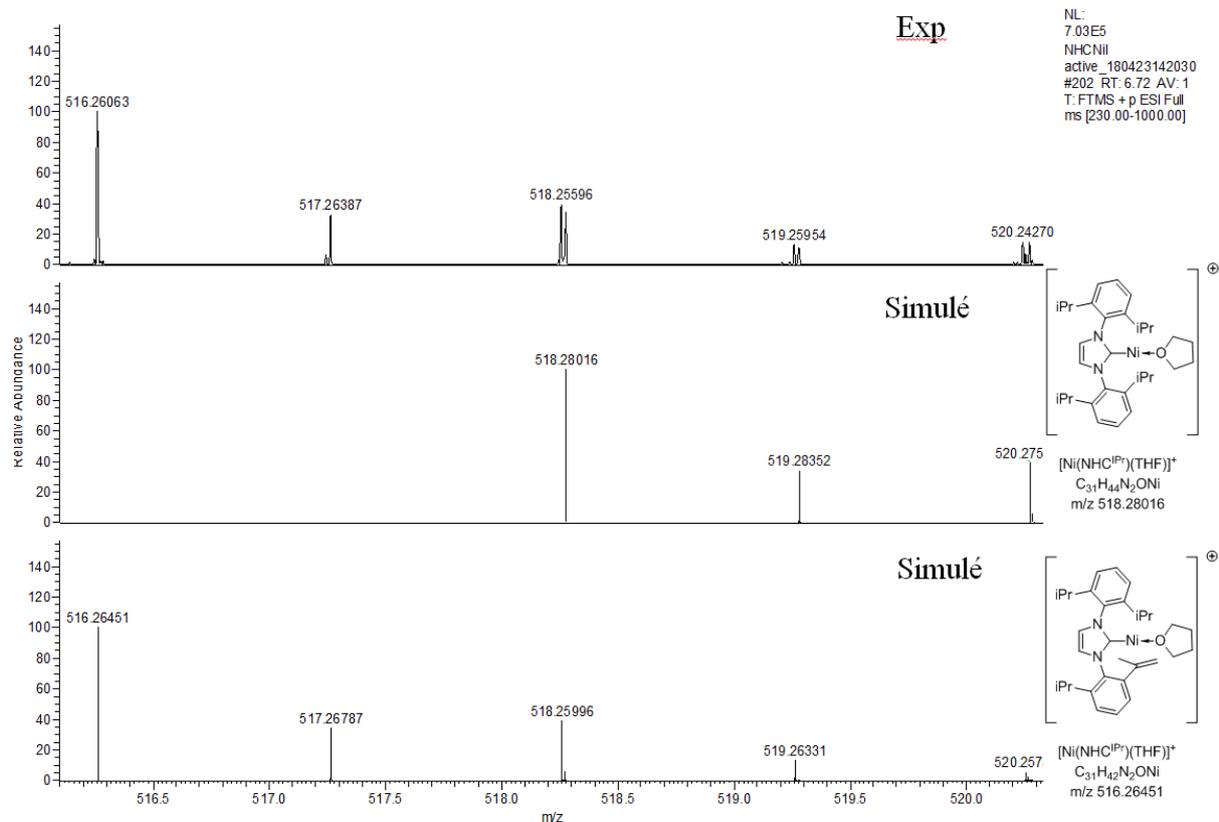
En analysant des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{PP})\text{X}_2]$  dans un mélange de solvants Toluène-DCM les ions majoritaires observés sont de type  $[\text{Ni}(\text{PP})\text{X}]^+$  (voir Chapitre V). Ainsi un des processus d'ionisation de complexes organométalliques de type  $[\text{Ni}(\text{PP})\text{X}_2]$  est l'abstraction d'halogénure dans la source ESI. En réalisant l'ionisation des mêmes complexes dans un mélange de solvants Toluène-ACN on observe majoritairement les ions  $[\text{Ni}(\text{PP})(\text{ACN})\text{X}]^+$  formés par coordination d'acétonitrile sur le centre métallique après abstraction de l'halogénure dans le processus d'ionisation.

Les complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  **C23** et **C25** ont été analysés par ionisation ESI dans l'acétonitrile qui permet d'avoir une meilleure ionisation avec un courant de spray plus stable. Les ions résultants de l'abstraction d'halogénure dans la source d'ionisation n'ont pas été observés. Cela signifie que dans le processus d'ionisation par ESI des complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  **C23** et **C25**, il n'y a pas d'abstraction d'halogénure comme nous l'avons observé pour les complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (Chapitre V). Etant donné qu'ils sont sous forme dimérique, on peut penser que l'énergie d'ionisation par abstraction d'halogénure est trop importante et l'ion  $[\text{NiL}_n]^+$  n'est pas observé pour cette raison.

Afin de caractériser les espèces formées lors de la réaction du complexe **C25** avec le sel de thallium, nous avons réalisé l'activation en boîte à gants pendant 2h dans le THF. Les sels formés ont été filtrés et la solution obtenue a été diluée dans de l'acétonitrile pour potentiellement stabiliser l'espèce cationique formée et améliorer le courant de spray dans l'ionisation. Plusieurs ions ont été observés dans le spectre et notamment les ions de  $m/z$  516 et 518. En comparant les massifs isotopiques de ces ions avec les massifs simulés des ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{THF})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{THF})-2\text{H}]^+$ , nous mesurons des écarts relatifs de 7,5 ppm et de 8,3 ppm, respectivement, nous permettant de confirmer que l'espèce  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{THF})]^+$  correspond bien à l'ion de  $m/z$  518 (Figure 84). Après abstraction d'halogénure dans un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)\text{Br}]$  par  $\text{TIPF}_6$  dans le THF, Whittlesey et al. ont pu isoler et caractériser par DRX le complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique équivalent :  $[\text{Ni}(\text{NHC})(\text{PPh}_3)(\text{THF})]^+$ .<sup>[4]</sup>

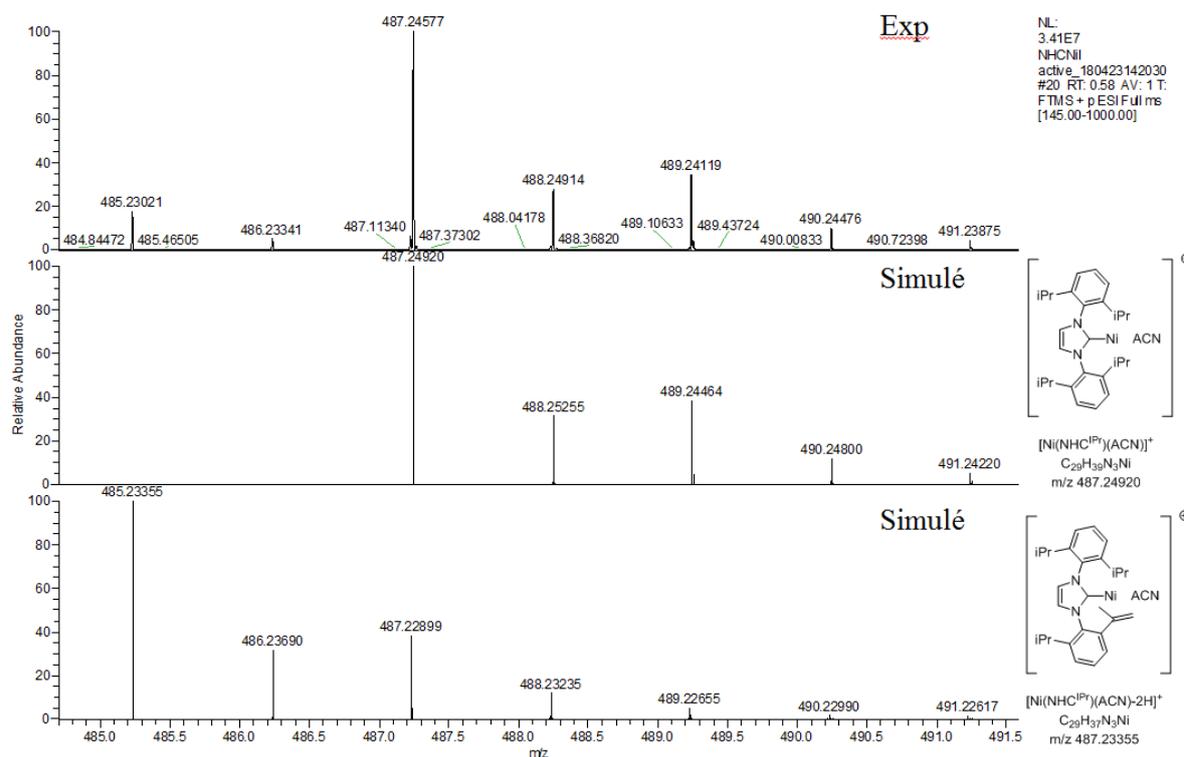
L'ionisation ESI étant réalisée à l'air, on peut penser que l'ion de  $m/z$  516 corresponde au complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{THF})-2\text{H}]^+$ . Comme nous l'avons décrit dans la partie synthèse

(Chapitre IV Partie II), la déshydrogénation d'une des liaisons HC-CH<sub>3</sub> du ligand NHC<sup>iPr</sup> a déjà été observée en présence d'O<sub>2</sub>.



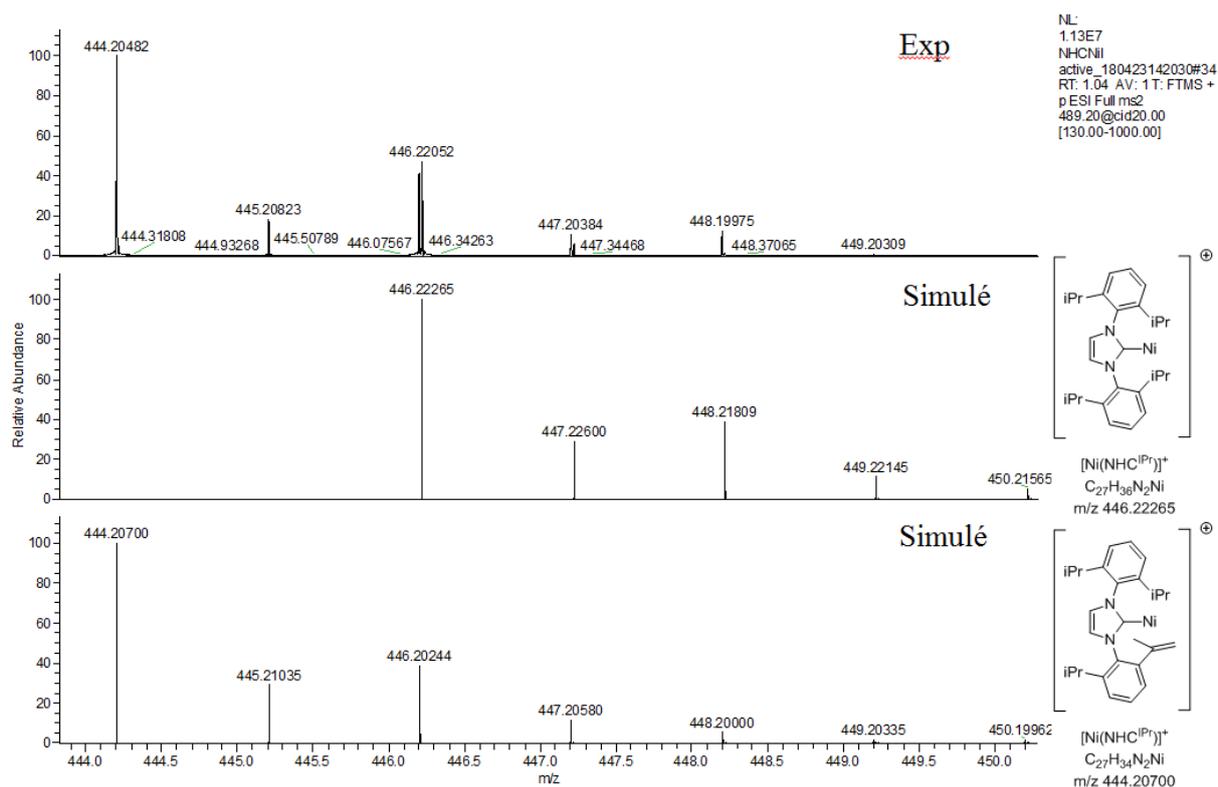
**Figure 84** Massifs isotopiques des ions m/z 518.28 et 516.26 et comparaison avec les massifs simulés pour les ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{THF})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{THF})-2\text{H}]^+$

Les signaux majoritaires du spectre de masse obtenu après activation du complexe **C25** par le sel de thallium et dilution de la solution avec de l'acétonitrile sont les ions de m/z 487 et 485. La comparaison entre les massifs isotopiques observés (m/z 487 et 485) et les massifs simulés des ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})(\text{ACN})-2\text{H}]^+$  est représentée dans la Figure 85. Les écarts relatifs sont de 7,0 ppm et 6,9 ppm, respectivement, validant l'identification des structures. L'excès d'un ligand de type L tel que l'acétonitrile permet la substitution du THF, nous suggérant que le THF ne devrait pas nuire à la réactivité du complexe cationique.



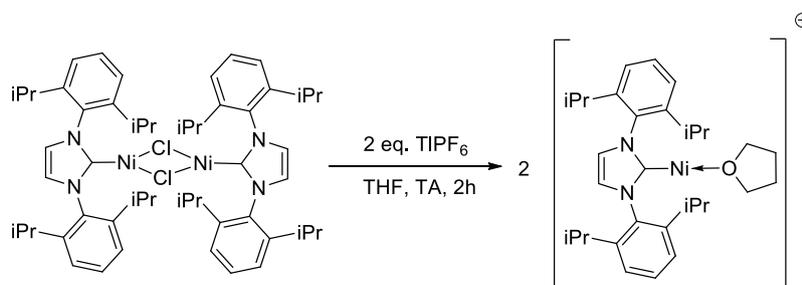
**Figure 85** Massifs isotopiques des ions  $m/z$  485.30 et 487.24 et comparaison avec les massifs simulés pour les ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{ACN}-2\text{H})]^+$

En soumettant les ions de  $m/z$  487 et 485 à un processus CID, nous avons observé la formation des ions de  $m/z$  446 et 444 majoritairement. Les écarts relatifs entre les masses mesurées en HRMS et celles simulées des ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})-2\text{H}]^+$  sont de 4,9 ppm et de 4,8 ppm (Figure 86), confirmant leur présence et nous montrant que le processus CID conduit à la dissociation de l'acétonitrile pour former l'ion  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})]^+$ .



**Figure 86** Massifs isotopiques des ions  $m/z$  444.20 et 446.22 et comparaison avec les massifs simulés pour les ions  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{iPr}})]^+$ .

Nous avons ainsi montré par spectrométrie de masse, la possibilité d'accéder au complexe  $[\text{NiNHC}^{\text{iPr}}]^+$ , une espèce cationique sous-coordinée stabilisée par une molécule de THF, après activation du complexe neutre de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  **C25** par le sel de thallium  $\text{TIPF}_6$  (Schéma 44).



**Schéma 44** Abstraction d'halogénure par  $\text{TIPF}_6$  sur **C25**

L'activation du complexe **C23** n'a pas pu être étudiée par MS. D'autre part, l'activation par le sel d'argent  $\text{AgNTf}_2$  des complexes **C23** et **C25** n'a pas non plus été étudiée en SM.

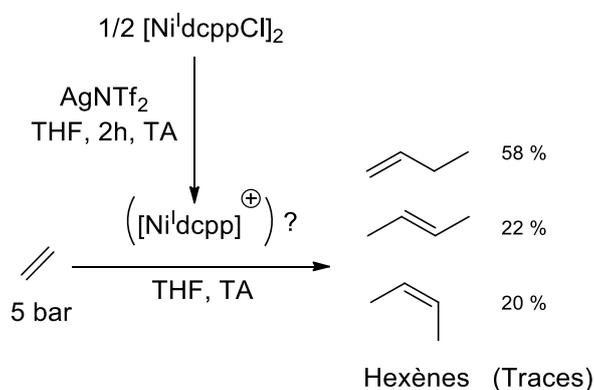
## IV. Réactivité des complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques vis-à-vis de l'éthylène

### 1. Tests catalytiques

Après avoir démontré l'abstraction de l'halogénure dans les complexes **C23** et **C25** par des sels d'argent et de thallium, nous avons étudié la réactivité de ces nouveaux systèmes vis-à-vis de l'éthylène. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'activation du complexe **C23** par AgNTf<sub>2</sub>. Dans l'étude de la réaction d'abstraction d'halogénure par AgNTf<sub>2</sub> dans le complexe **C23**, nous n'avons pas pu montrer que l'espèce [Ni<sup>I</sup>dcpp]<sup>+</sup> était bien formée mais nous avons tout de même étudié la réactivité de ce système.

Après activation pendant 2h à température ambiante dans le THF du complexe **C23** par AgNTf<sub>2</sub>, les sels formés ont été filtrés et la solution obtenue est placée dans un tube RMN mis sous 5 bar de pression d'éthylène. Après 20h de réaction, le mélange réactionnel est finalement dilué dans du pentane et neutralisé avec une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La phase organique est analysée par GC.

Le spectre RMN <sup>31</sup>P du milieu réactionnel n'est pas modifié tout au long de la réaction et est identique à l'analyse sans présence d'éthylène. Il semblerait donc que les espèces visibles en RMN <sup>31</sup>P (possiblement du Ni<sup>II</sup>) ne soient pas coordonnées par l'éthylène. En RMN <sup>1</sup>H nous observons au bout de quelques minutes, la formation de butènes et après 18h de réaction l'éthylène est totalement consommé. L'analyse GC confirme la formation de butènes et également des traces d'hexènes en trop faible proportion pour pouvoir être quantifiées (Schéma 45).

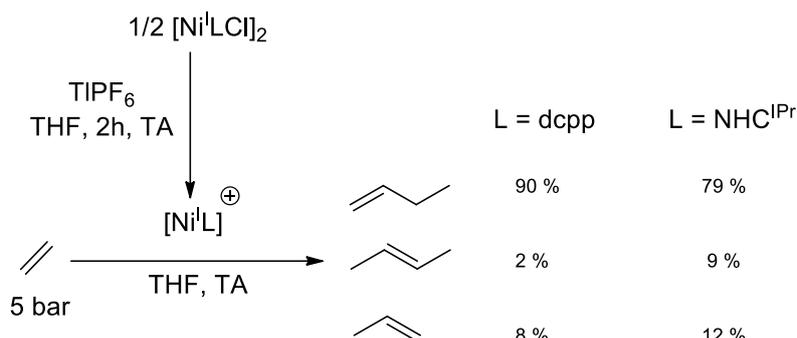


**Schéma 45** Réactivité vis-à-vis de l'éthylène de l'espèce [Ni<sup>I</sup>dcpp]<sup>+</sup> formée par activation du complexe **C23** avec AgNTf<sub>2</sub>

Etonnamment, cette expérience n'a pas pu être reproduite. Dans les mêmes conditions, avec différents lots du complexe **C23**, la dimérisation n'a plus été observée. De plus, en réalisant la réaction en réacteur semi-batch à 30 bar d'éthylène et à 40°C, le système s'est montré inactif.

Nous avons ensuite étudié la réactivité de l'espèce [NiL<sub>n</sub>]<sup>+</sup> générée par abstraction d'halogénure avec TIPF<sub>6</sub> à partir des complexes **C23** et **C25**. Nous avons suivi le même mode opératoire que celui décrit pour l'activation du complexe **C23** par AgNTf<sub>2</sub>.

Dans les deux cas, aucun signal en RMN  $^{31}\text{P}$  n'est observé. Dans le cas du ligand  $\text{NHC}^{\text{IPr}}$ , nous observons la formation de butènes instantanément après mise sous pression (5 bar) et, après 18h, l'éthylène est totalement consommé. Malheureusement, les signaux étant très larges avec beaucoup de chevauchements nous n'avons pas pu mesurer de quantité d'éthylène transformée et nous n'avons donc pas pu évaluer l'activité catalytique. Dans le cas du ligand dcpp (complexe **C23**), des butènes ont été observés par RMN  $^1\text{H}$  après 18h mais l'activité semble bien plus faible qu'avec le ligand  $\text{NHC}^{\text{IPr}}$ , les butènes sont observés après 18h de réaction et l'éthylène n'a pas été totalement consommé (Schéma 46).



**Schéma 46** Réactivité de l'espèce  $[\text{Ni}(\text{dcpp})]^+$  formée par activation du complexe **C23** avec  $\text{TIPF}_6$

L'activité de ces systèmes en dimérisation de l'éthylène a ensuite été évaluée dans un réacteur semi-batch sous plus forte pression d'éthylène (30 bar). L'activation du complexe **C23** a été réalisée par le sel  $\text{TIPF}_6$ . Après filtration des sels, la solution est injectée dans le réacteur à  $40^\circ\text{C}$  qui est ensuite mis sous 30 bar d'éthylène et sous agitation pendant 90 minutes. La phase liquide est ensuite analysée par GC. Le TON de chaque test est mesuré grâce à un étalon interne (nonane). Les résultats des tests catalytiques du complexe **C23** sont présentés dans le Tableau 11. Comme nous l'avons observé par RMN, l'activité du système **C23** +  $\text{TIPF}_6$  est très faible (TON=2,8) dans le THF. De plus, on remarque une quantité importante d'hexènes formés (57%). Il est toutefois intéressant de noter la très bonne sélectivité en butène-1 et hexène-1 dans leurs coupes respectives (Entrée 1). Lorsque l'activation est réalisée dans le toluène, aucun produit n'est formé (Entrée 2). Il se peut que l'espèce active  $[\text{Ni}(\text{dcpp})]^+$  n'ait pas été stabilisée sous la forme  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{toluène})]^+$  et s'est possiblement dégradée. Il se peut également que l'activation dans le toluène n'ait pas eu lieu.

**Tableau 11** Tests catalytiques du complexe **C23** activé par  $\text{TIPF}_6$

Entrée	T ( $^\circ\text{C}$ )	Sol	TON <sup>[a]</sup>	%C4 <sup>[b]</sup>	%1-C4 <sup>[c]</sup>	%2t-C4 <sup>[c]</sup>	%2c-C4 <sup>[c]</sup>	%C6 <sup>[b]</sup>	%1-C6 <sup>[c]</sup>
1	40	THF	2,8	<b>43</b>	90	0	10	<b>57</b>	100
2	40	Tol	0	/				/	

**Conditions :** Ni (106  $\mu\text{mol}$ ) +  $\text{TIPF}_6$  (106  $\mu\text{mol}$ ), 30 mL THF,  $40^\circ\text{C}$ , 30bars, 90min, neutralisation de la phase liquide par sol. Aq.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%. <sup>[a]</sup> mol de produit / mol de Ni ; <sup>[b]</sup>%massique de la coupe CX par rapport à tous les produits ; <sup>[c]</sup>%massique du produit dans la coupe CX.

Les mêmes tests catalytiques ont ensuite été réalisés avec le précurseur **C25** (Tableau 12). Dans le THF, nous observons une activité à  $40^\circ\text{C}$  bien plus importante comparativement au complexe **C23** après activation. De plus, l'activité est 6 fois moins importante à  $20^\circ\text{C}$ . D'autre part,

l'activité est très faible lorsque l'activation est réalisée dans le toluène et ne permet pas de calculer de manière précise la distribution de produits. Concernant les sélectivités, nous notons la proportion importante de C<sub>6</sub> formés à priori par codimérisation éthylène + C<sub>4</sub> et de manière surprenante le produit largement majoritaire au sein de la coupe C<sub>6</sub> est l'éthyl-2-butène-1.

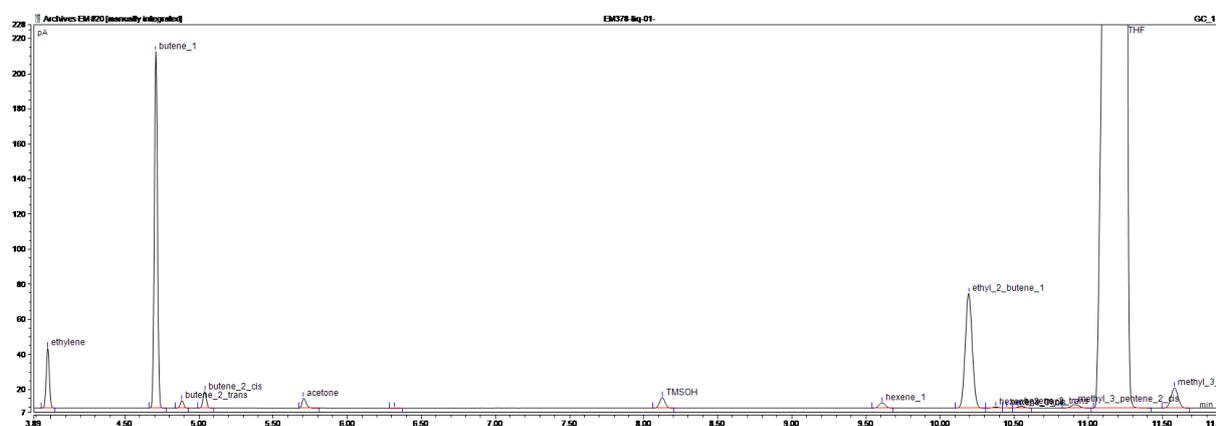
**Tableau 12** Tests catalytiques du complexe **C25** activé par TlPF<sub>6</sub>

Entrée	T (°C)	Sol	TON <sup>[a]</sup>	%C <sub>4</sub> <sup>[b]</sup>	%1-C <sub>4</sub> <sup>[c]</sup>	%2t-C <sub>4</sub> <sup>[c]</sup>	%2c-C <sub>4</sub> <sup>[c]</sup>	%C <sub>6</sub> <sup>[b]</sup>	%Ethyl-2-butene-1 <sup>[c]</sup>
1	20	THF	16,4	<b>55</b>	94	2	4	<b>45</b>	83
2	40	THF	69,4	<b>56</b>	93	2	5	<b>44</b>	80
3	40	Tol	3,0		17	49	34		Majo

**Conditions :** Ni (106 μmol) + TlPF<sub>6</sub> (106 μmol), 30 mL THF, 30 bars, 90 min, neutralisation de la phase liquide par sol. Aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%. <sup>[a]</sup> mol de produit / mol de Ni ; <sup>[b]</sup>%massique de la coupe CX par rapport à tous les produits ; <sup>[c]</sup>%massique du produit dans la coupe CX.

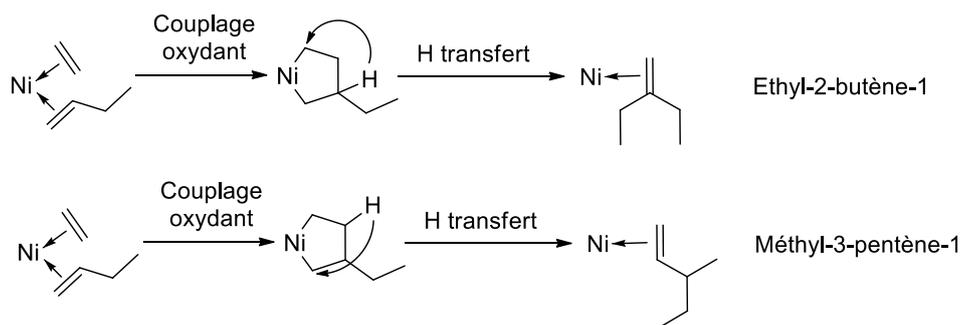
## 2. Proposition d'un mécanisme réactionnel

En mettant en œuvre l'espèce active de Ni<sup>I</sup> [NiL<sub>n</sub>]<sup>+</sup>, nous nous attendions à ce que le mécanisme d'oligomérisation soit de type métallacyclique. Dans ce cas nous nous attendions à une sélectivité très importante. Or à travers tous ces tests catalytiques on remarque que la sélectivité en C<sub>4</sub> ou C<sub>6</sub> n'est pas au rendez-vous puisque dans tous les cas un mélange d'environ C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub> = 1/1 est obtenu. Les sous-produits majoritaires sont : Ethyl-2-butène-1, Méthyl-3-pentène-1 et Méthyl-3-pentène-2 (cis et trans). Sur la Figure 87 est représenté le chromatogramme obtenu après analyse de la phase liquide du test de l'entrée 1 du Tableau 12.



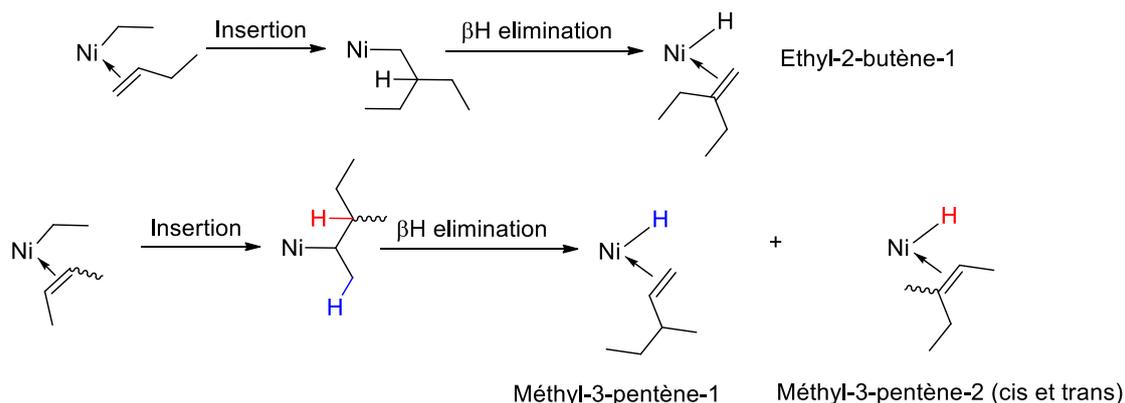
**Figure 87** Chromatogramme obtenu analyse phase liquide test Entrée 1 Tableau 2

Les sous-produits obtenus ici sont ceux observés également en tant que sous-produits des systèmes de dimérisation de l'éthylène au titane et il a été montré que le mécanisme de dimérisation avec ces systèmes est de type métallacyclique.<sup>[6]</sup> En effet, la formation de ces sous-produits peut s'expliquer par le couplage oxydant de l'éthylène avec du butène-1 suivi du transfert de l'hydrure (Figure 88). Au vu de la quantité importante de C<sub>6</sub> formée, il semblerait que la substitution du C<sub>4</sub> sur le centre métallique par l'éthylène est défavorable malgré le large excès d'éthylène présent en solution.



**Figure 88** Mécanismes de formation des sous-produits par un mécanisme métallacyclique

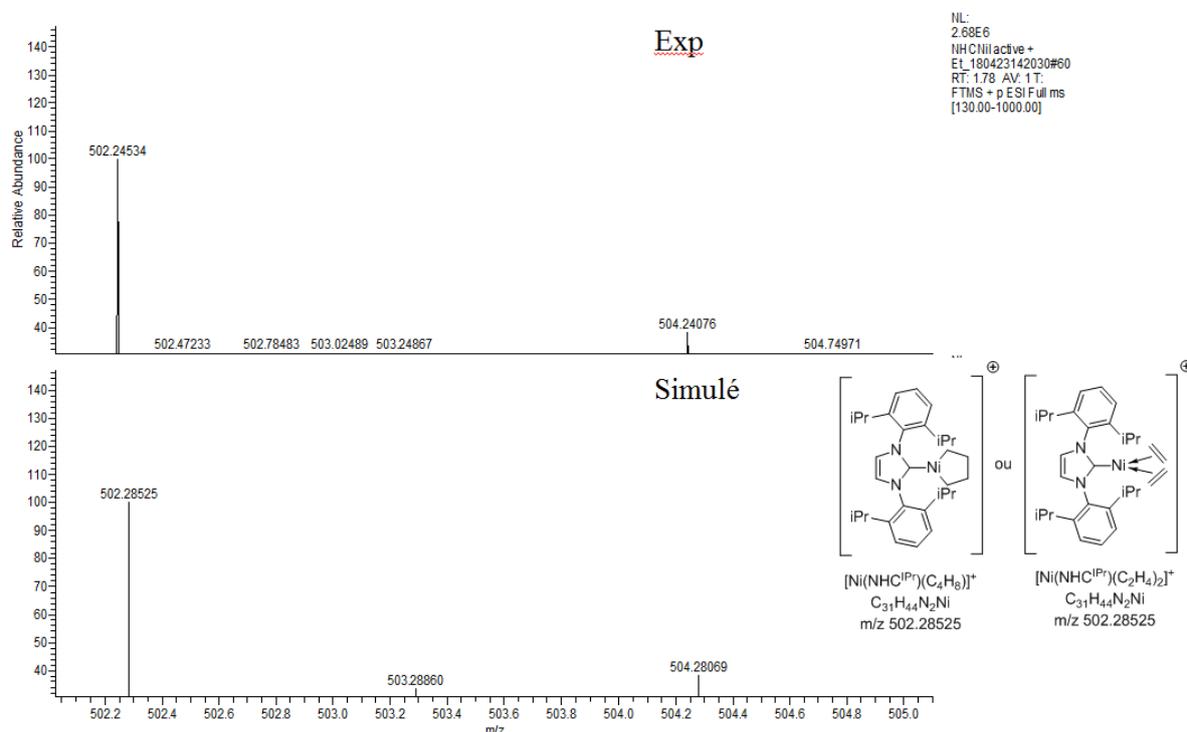
Cependant, ces produits ne sont pas uniquement caractéristiques d'un mécanisme métallacyclique car ils peuvent également être formés en considérant un mécanisme classique de Cossee-Arlman. En effet, en présence d'un complexe possédant une liaison Ni-H, un complexe Ni-Ethyl peut être formé sous pression d'éthylène. Cette dernière espèce peut ensuite insérer du butène-1 et butène-2 pour former les sous-produits observés. Cependant, au vu de la faible quantité de butènes-2, il semble difficile d'imaginer la formation de méthyl-3-pentène-1 et méthyl-3-pentène-2 (*cis* et *trans*) via le mécanisme de Cossee-Arlman. De plus, a priori, aucune espèce possédant une liaison Ni-H ne peut être formée ici.



**Figure 89** Mécanismes de formation des sous-produits par un mécanisme de Cossee-Arlman

Etant donné que les espèces actives semblent paramagnétiques, elles ne peuvent pas être observées par RMN. En revanche, comme elles sont cationiques, la SM peut permettre de les observer. Nous avons donc étudié par SM la réactivité en présence d'éthylène de l'espèce  $[\text{NiNHC}^{\text{IPr}}]^+$ , formée par abstraction d'halogénure dans le complexe **C25**. Comme précédemment, le complexe **C25** a été activé par  $\text{TIPF}_6$  dans le THF. Après 2h de réaction, les sels formés sont filtrés et de l'éthylène est bullé dans le milieu réactionnel pendant 5 minutes. La solution obtenue est ensuite injectée en SM. Nous avons pu observer durant un temps très court la présence d'un ion ayant un  $m/z$  de 502. Cette valeur correspond à la masse molaire des intermédiaires du mécanisme métallacyclique que sont  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$ . L'écart relatif entre la valeur simulée et celle observée étant de 79,5 ppm nous ne pouvons pas affirmer que l'ion de  $m/z$  502 corresponde bien aux intermédiaires  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_4\text{H}_8)]^+$  (Figure 90). De plus, l'ion observé n'a pas pu être isolé en quantité suffisante pour pouvoir le soumettre à un processus CID qui aurait pu

nous permettre de l'identifier à travers le départ d'une molécule d'éthylène ou la rupture du groupement  $C_4H_8$ . Il est à noter que, visuellement, la solution réactive semble s'être dégradée entre l'arrêt du bullage d'éthylène et l'analyse en spectrométrie de masse (environ 2 minutes) puisque la solution vert clair est devenue une suspension orange foncée.



**Figure 90** Massifs isotopiques de l'ion  $m/z$  502.24 et comparaison avec le massif simulé pour l'ion  $[Ni(NHC^{iPr})(C_4H_8)]^+$

Nous avons ainsi montré que des complexes de  $Ni^I$  (**C23** et **C25**) activés par un abstracteur d'halogénure ( $TIPF_6$ ) sont actifs en oligomérisation de l'éthylène. A travers des études mécanistiques par spectrométrie de masse et par l'analyse des sous-produits formés, on peut émettre l'hypothèse d'un mécanisme métallacyclique.

## V. Approche théorique du couplage oxydant de l'éthylène sur des complexes de $Ni^I$ cationiques

Afin de rationaliser les observations expérimentales, nous avons réalisé une étude DFT du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène à partir des complexes de  $Ni^I$  cationiques, comme nous l'avions réalisée à partir du  $Ni^0$  neutre dans le chapitre précédent.

### 1. Validation de la méthode de calcul

Dans le chapitre précédent, nous avons pu valider notre méthode de calcul en confirmant les observations expérimentales d'Ogoshi sur le couplage oxydant d'une molécule d'éthylène avec du tétrafluoroéthylène sur le fragment de  $Ni^0$   $[NiL_n]$ . Dans le cas du  $Ni^I$  cationique, il n'existe pas, dans la littérature, de référence de catalyse d'oligomérisation de l'éthylène. En revanche,

Krossing et al. ont décrit récemment la synthèse du complexe  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]^+$  et publié la structure du complexe déterminée par DRX.<sup>[7]</sup> Nous avons donc décidé de valider notre méthode de calcul en retrouvant la structure décrite expérimentalement par le calcul.

Les structures des complexes  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ <sup>[8]</sup> et  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]^+$ <sup>[7]</sup> ont été trouvées dans la base de donnée « Cambridge Crystallographic Data Centre ». Dans le Tableau 13, nous avons repris certains paramètres de ces structures, à savoir la distance moyenne des huit liaisons Ni-C et des quatre liaisons C=C. Nous avons également repris l'angle de torsion entre les deux ligands cod. La principale différence entre les complexes de  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Ni}^I$  réside dans l'angle de torsion entre les deux ligands cod. En effet, on remarque que dans le cas du  $\text{Ni}^0$ , cet angle est de  $83,9^\circ$ , ce qui signifie que la géométrie est quasiment tétraédrique. Dans le cas du complexe de  $\text{Ni}^I$ , l'angle étant de  $52,9^\circ$ , la structure est entre tétraédrique et plan carré.

**Tableau 13** Paramètres-clés des structures expérimentales des complexes  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  neutre et cationique obtenues par DRX

	Ni-C (moyenne) [pm]	C=C (moyenne)[pm]	$\theta$ [ $^\circ$ ]
$\text{Ni}(\text{cod})_2$	212,4	139,1	83,9
$\text{Ni}(\text{cod})_2^+$	222,3	135,4	52,9

$\theta$  [ $^\circ$ ] = angle de torsion (défini par les centroïdes des liaisons C=C des ligands COD adjacents)

La structure décrite du  $[\text{Ni}^I(\text{cod})_2]^+$  a ensuite été optimisée avec la fonctionnelle B3PW91 et les bases 6-31G\* (C,H) et LanL2DZ (Ni). Nous avons considéré une charge globale de 1 et un état de spin doublet. La description de la structure optimisée est décrite dans l'entrée 1 du Tableau 14. On remarque que la structure est très proche de celle décrite expérimentalement à l'état solide. Nous avons ensuite optimisé la même structure avec la base Def2TZVP pour l'atome de Ni et, dans ce cas, la structure obtenue est encore plus proche de celle observée expérimentalement puisque la distance Ni-C moyenne est de 227,2 pm, (exp : 222,3 pm) la distance C=C moyenne est de 136,5 pm (exp : 135,4 pm) et l'angle de torsion  $\theta$  est de  $49,9^\circ$  (exp :  $52,9^\circ$ ) (Entrée 2). Partant de la structure tridimensionnelle optimisée du  $[\text{Ni}^I(\text{cod})_2]^+$ , nous avons introduit les paramètres de calculs propres au  $[\text{Ni}^0(\text{cod})_2]$  (charge de 0 et état de spin singulet). Cette optimisation converge naturellement vers une structure proche de celle du  $[\text{Ni}^0(\text{cod})_2]$  neutre expérimentale (Entrée 3). Pour finir, la structure expérimentale du complexe de  $\text{Ni}^0$ , obtenue par analyse DRX, a été optimisée avec une charge de 0 et un état de spin singulet et les paramètres de la structure optimisée obtenue sont cohérents avec ceux de celle du complexe de  $\text{Ni}^0$  décrit avec, notamment, l'angle de torsion  $\theta$  caractéristique de  $86,5^\circ$  (exp :  $83,9^\circ$ ) (Entrée 4). A partir de ces résultats, nous avons décidé d'utiliser la fonctionnelle B3PW91 et bases Def2-TZVP pour l'étude théorique du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{NiL}]^+$ .

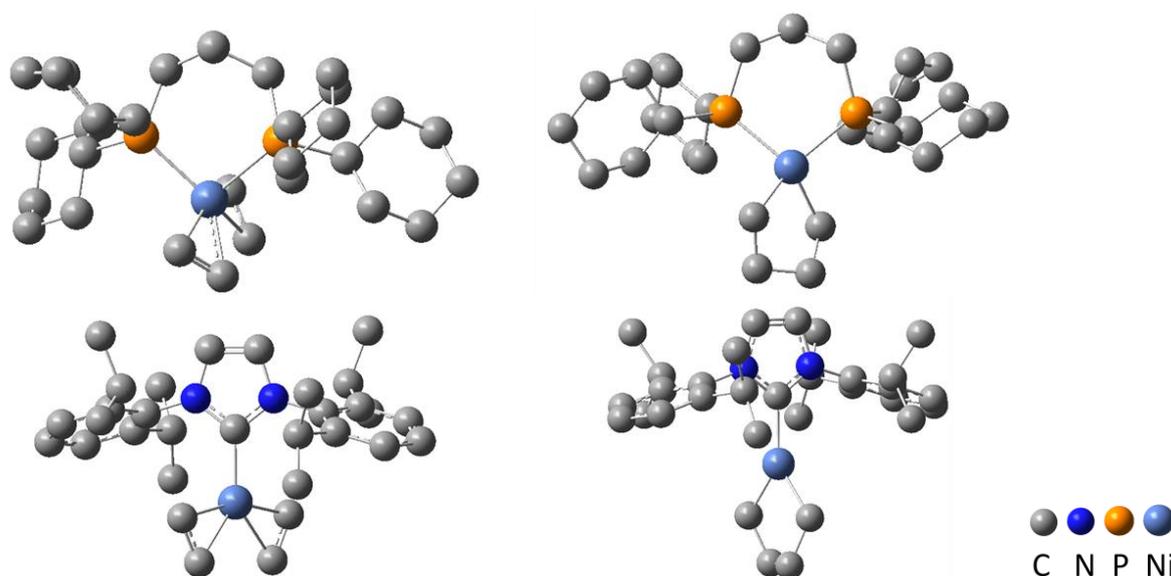
**Tableau 14** Comparaison distance et angles dans les complexes  $\text{Ni}^0$  et  $\text{Ni}^{\text{I}}$  expérimentales et calculées

Entrée	Structure optimisée	Paramètres de calcul (Charge ; Spin)	Résultats			
			Ni-C (moyenne) [pm]	C=C (moyenne)[pm]	$\theta$ [°]	
1	$\text{Ni}^{\text{I}}\text{cod}_2^+$	(1 ; 2)	230,4	136,4	48,6	Base : LanL2DZ
2	$\text{Ni}^{\text{I}}\text{cod}_2^+$	(1 ; 2)	227,2	136,5	49,9	Base : Def2TZVP
3	$\text{Ni}^{\text{I}}\text{cod}_2^+$	(0 ; 1)	214,3	138,4	87,4	Base : LanL2DZ
4	$\text{Ni}^0\text{cod}_2$	(0 ; 1)	212,2	138,7	86,5	Base : Def2TZVP

$\theta$  [°] = angle de torsion (défini par les centroïdes des liaisons C=C des ligands COD adjacents)

## 2. Evaluation du $\Delta G$ du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène

Comme pour l'étude théorique du couplage oxydant sur le fragment  $[\text{Ni}^0\text{L}]$  (Chapitre III), nous avons, dans un premier temps, optimisé les structures des complexes  $[\text{NiL}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{NiL}(\text{CH}_2)_4]^+$ . La fonctionnelle B3PW91 et les bases Def2-TZP (Ni) et 6-31G\* (P,N,C et H) ont été utilisées. Les structures optimisées avec les ligands étudiés expérimentalement (dcpp et  $\text{NHC}^{\text{IPr}}$ ) sont présentées dans la Figure 91. Avec le ligand dcpp, les structures optimisées des complexes  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{CH}_2)_4]^+$  sont tétraédriques légèrement déformées. D'autre part, avec le ligand  $\text{NHC}^{\text{IPr}}$ , les structures  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{CH}_2)_4]^+$  sont trigonales planes. Dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ , la structure est trigonale ( $\text{C-Ni-Et}^1 = 118,5^\circ$  ;  $\text{C-Ni-Et}^2 = 118,8^\circ$  avec  $\text{Et}^1$  et  $\text{Et}^2$  le centre des liaisons des deux molécules d'éthylène coordonnées). Dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{NHC}^{\text{IPr}})(\text{CH}_2)_4]^+$ , la structure trigonale est déformée à cause de la contrainte imposée par le métallacycle ( $\text{C}^1\text{-Ni-C}^2 = 75,3^\circ$  avec  $\text{C}^1$  et  $\text{C}^2$  les deux atomes de C du nickellacycle liés au Ni).



**Figure 91** Structures optimisées des complexes  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{CH}_2)_4]^+$  avec  $\text{L} = \text{dcpp}$  (en haut) et  $\text{L} = \text{NHC}^{\text{IPr}}$  (en bas). B3PW91/Def2TZVP et 6-31G\*

Les enthalpies libres du couplage oxydant à partir du complexe  $[\text{NiL}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  calculées pour différents ligands L sont représentées dans le Tableau 15. Dans tous les cas le processus est endergonique mais il semblerait que comme dans le cas du couplage oxydant sur le  $\text{Ni}^0$ , les ligands étant les plus encombrés et  $\sigma$ -donneurs ( $\text{NHC}^{\text{IPr}}$  et  $\text{dcpp}$ ) sont ceux qui permettent de favoriser au mieux le couplage.

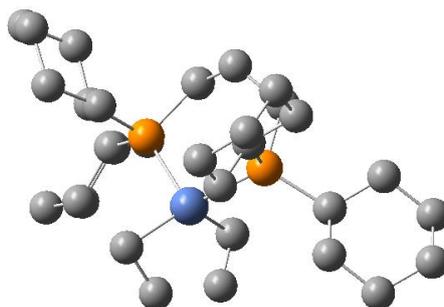
**Tableau 15** Calcul des enthalpies libres ( $\Delta G$ ) du couplage oxydant couplage oxydant sur le fragment  $[\text{NiL}]^+$ . B3PW91/Def2TZVP et 6-31G\*

L	$\Delta G$ (kcal/mol)
$\text{PMe}_3$	18,8
$\text{PCy}_3$	14,8
<b><math>\text{NHCIPr}</math></b>	<b>7,9</b>
<b><math>\text{dcpp}</math></b>	<b>7,6</b>
$\text{dmpp}$	12,5

### 3. Identification de l'état de transition

Dans un second temps, avec la même méthode que celle décrite pour le  $\text{Ni}^0$  dans le chapitre III (scans de structures), nous avons essayé d'identifier l'état de transition de l'étape de couplage oxydant. Nous nous sommes d'abord intéressés aux ligands monodentes. Pour des raisons d'économie de temps de calcul, nous avons considéré des scans d'énergies suivants la liaison C-C formée dans le couplage oxydant à partir des structures  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{PMe}_3)(\text{CH}_2)_4]^+$  avec la fonctionnelle B3PW91 et la base LanL2DZ. Un maximum d'énergie a été localisé mais l'optimisation en TS berny n'a pas permis de trouver l'état de transition correspondant au couplage oxydant. En effet une structure possédant une fréquence négative a été obtenue mais cette fréquence correspond à une fréquence de rotation ne faisant pas intervenir les atomes de la liaison formée. D'autre part, les scans réalisés avec les ligands  $\text{PCy}_3$  et  $\text{NHC}^{\text{IPr}}$  n'ont pas non plus permis de localiser d'état de transition. Les temps de calculs de scans ont été très largement augmentés (environ 12h avec  $\text{PMe}_3$  contre plus de 72h avec  $\text{PCy}_3$ ) et dans aucun cas un maximum d'énergie a été observé.

Le scan réalisé à partir de la structure  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$  vers la structure  $[\text{Ni}(\text{dcpp})(\text{CH}_2)_4]^+$  a permis d'obtenir une courbe d'énergie en cloche. La structure optimisée du maximum d'énergie est représentée dans la Figure 92. Comme les intermédiaires réactionnels, l'état de transition a une structure tétraédrique. Son niveau d'énergie a été évalué à  $\Delta G^\ddagger = 29,0$  kcal/mol.



**Figure 92** Structure optimisée de l'état de transition du couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment  $[\text{Ni}(\text{dcpp})]^+$

De manière similaire, nous avons déterminé le niveau d'énergie de l'état de transition avec le ligand dmpp. La comparaison des niveaux d'énergie est présentée dans le Tableau 16.

**Tableau 16** Enthalpies libre ( $\Delta G$ ) et enthalpie libre d'activation évaluées pour le couplage oxydant sur le fragment  $[\text{NiL}]^+$ . Avec L=dmpp et dcpp.

L	$\Delta G$ (kcal/mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)
dmpp	12,5	32,4
dcpp	7,6	29,0

Cette étude théorique permet de montrer que le couplage oxydant de deux molécules d'éthylène pourrait être possible sur le fragment  $[\text{Ni}(\text{dcpp})]^+$ . En effet, même si le processus est endergonique, la barrière énergétique à franchir de 29 kcal/mol peut être atteinte expérimentalement. Les produits d'oligomérisation observés expérimentalement pourraient donc être formés via un mécanisme métallacyclique.

## VI. Conclusion

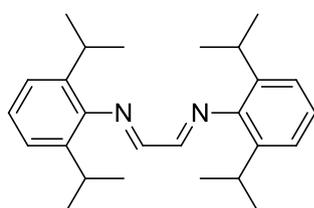
L'objectif de ce chapitre était d'étudier la capacité du fragment  $[\text{Ni}^{\text{I}}\text{L}]^+$  à réaliser la réaction d'oligomérisation de l'éthylène suivant un mécanisme métallacyclique. Deux complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  ont été synthétisés et isolés sous forme dimérique : Le complexe  $[\text{NiNHC}^{\text{IPr}}\text{Cl}]_2$  (**C25**) a été obtenu par comproportionation et le complexe  $[\text{Ni}(\text{dcp})\text{Cl}]_2$  (**C23**) par réduction organique. Nous avons ensuite réalisé l'abstraction d'halogénure pour accéder aux complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques correspondants grâce au sel de thallium  $\text{TlPF}_6$ . Par spectrométrie de masse, nous avons montré que l'espèce attendue de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique était bien formée. Finalement, nous avons montré que les complexes de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationiques permettaient la transformation de l'éthylène en butènes et hexènes avec des sélectivités en butène-1 modérées. Cependant, la nature des sous-produits formés et les résultats obtenus dans l'étude théorique nous laisse à penser que le mécanisme d'oligomérisation est bien de type métallacyclique. Afin de pouvoir confirmer le mécanisme métallacyclique, des expériences complémentaires sont nécessaires. En effet, l'idéal serait de pouvoir observer le nickellacyclopentane de  $\text{Ni}^{\text{III}}$  cationique par spectrométrie de masse. D'autre part, une méthode permettant de discriminer les mécanisme métallacyclique et de Cossee-Arlman a été décrite par Bercaw et al.. Ils ont montré que l'analyse par spectrométrie de masse de la distribution des isotopomères résultants de la dimérisation d'un mélange 1 :1 d'éthylène et de perdeutéroéthylène permet de déterminer si le mécanisme de dimérisation est de type métallacyclique ou de Cossee-Arlman.<sup>[9]</sup>

## VII. Partie expérimentale

### General considerations

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-MBraun). Deuterated solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3Å molecular sieves. NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$ ) were measured on a Bruker 300MHz spectrometer at 25°C. GC analyses were performed on a GC Agilent 6850 Series II equipped with a PONA column. All reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

### 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadiene

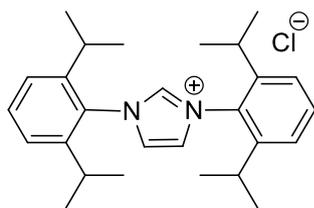


To a solution of 2,6-diisopropylaniline (22.15 g, 0.125 mol) in *n*-propanol (90 mL) was added a mixture of glyoxal 40% aq (36.10 g, 0.249 mol), *n*-propanol (35 mL) and water (70 mL) at room temperature. The mixture was stirred for 1h at 70°C. Upon addition of water (100 mL), an orange solid precipitated (16.08 g, 68%) which was collected by filtration and dried in vacuo.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 1.21 (d, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.94 (sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 7.1-7.25 (m, 12H, aromatics); 8.11(s, 2H,  $\text{HC}=\text{N}$ )

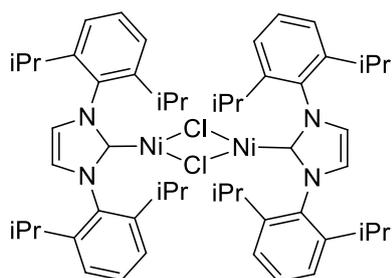
$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm 22.4 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 28.1 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 123.1 (meta-C); 125.1 (para-C); 136.6 (ortho-C); 148.0 (ipso-C) 163.0 ( $\text{HC}=\text{N}$ ).

### 1,3-bis(2,6-isopropylphenyl)-2-imidazolium chloride (L20·HCl)



A solution of 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadiene (16.08 g, 5.83 mmol) and paraformaldehyde (188 mg, 6.26 mmol) in EtOAc (6 mL) was heated to 70°C in an oil bath were. A solution of TMSCl (1.5 mL, 11.8 mmol) in 1 mL of EtOAc was added dropwise over 30 min with vigorous stirring, and the resulting white suspension stirred for 2h at 70°C. After cooling to 10°C, the suspension was filtered and the solid washed with EtOAc and *t*BuOMe to give a colourless powder (1.60 g, 64%).

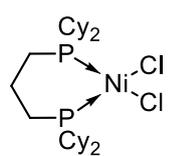
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  ppm 11.34(s, 1H,  $\text{NCHN}$ ); 7.78 (d, 2H,  $\text{C}=\text{CH}$ ); 7.61 (m, 2H aromatics); 7.38 (m, 4H, aromatics); 2.42 (sept, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ) 1.24 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**[Ni(NHCIPr)(Cl)]<sub>2</sub> (C25)**

8mL of toluene was added to [Ni(COD)<sub>2</sub>] (126 mg, 0.46 mmol), [Ni(dme)Cl<sub>2</sub>] (100mg, 0.46 mmol), and NHC<sup>iPr</sup> (**L20**) (355mg, 0.91 mmol) and the resulting suspension was stirred vigorously at room temperature for 18 hours. The reaction mixture was filtered over celite and concentrated to ca. 3-mL under vacuum, 12-mL hexanes were added and the mixture was cooled to -34°C. The product precipitated overnight as a greenish-yellow powder which was then isolated by filtration and washed with 3 x 2-mL cold pentane to yield 202 mg (46% yield).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 1.17 (d(6.7Hz), 24H, CH<sub>3</sub>, *iPr*), 2.52 (d(6.6Hz), 24H, CH<sub>3</sub>, *iPr*), 2.88 (hept(6.8Hz), 2H, CH, *iPr*), 3.13 (hept(6.7Hz), 8H, CH, *iPr*), 6.74 (s, 2H, CHimid), 6.9-7.5 (m, 12H, CHarom).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 24.32, 24.84 (CH<sub>3</sub>, *iPr*), 29.73 (CH, *iPr*), 123.51, 129.56, 131.12, 139.57, 146.30 (CHarom+imid), 242.2 (Ccarb).

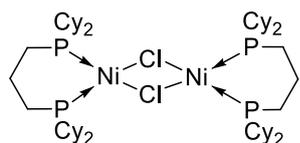
**[Ni(dcpp)(Cl)]<sub>2</sub> (C34)**

The dcpp ligand (**L11**) (1.09 g, 2.5 mmol, 1eq) is added at RT to a THF suspension (30mL) of [NiCl<sub>2</sub>(dme)] (549 mg, 2.5 mmol, 1 eq). The reaction mixture is stirred overnight at RT and an orange solid fall out of the solution. The supernatant is filtered away, the product is washed twice with Et<sub>2</sub>O and twice with pentane and dried under vaccum. The complex is gathered as an orange powder in 94% yield (1.33g).

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ ppm 1.21-1.31 (m, 8H, CH<sub>2</sub> Cy), 1.36 (m, 8H, CH<sub>2</sub> Cy), 1.54 (m, 8H, CH<sub>2</sub> Cy), 1.70-1.1.91 (m, 16H, CH<sub>2</sub> propyl + CH<sub>2</sub> Cy), 2.34 (d(12.5Hz), CH or CH<sub>2</sub> aP), 3.00 (t(12.5Hz), , 4H, CH or CH<sub>2</sub> aP).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H }{<sup>31</sup>P}-NMR (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ ppm 16.8 21.0 26.5 27.4 28.0 29.7 32.0 (CH<sub>2</sub> Cy + CH<sub>2</sub>), 38.0 (CH Cy αP).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H }-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 19.6.

**[Ni(dcpp)Cl]<sub>2</sub> (C23)**

A solution containing reducing agent **D** (150 mg, 0.53 mmol 2,4 eq) in 4mL THF is added to a suspension of [Ni(dcpp)Cl<sub>2</sub>] (126,0 mg, 0.22 mmol) in 4mL THF. The mixture is stirred 6h at 20°C. The clear yellow solution obtained is filtered and volatiles are evaporated. The pale red solid obtained is then washed 3 times with 4mL pentane (82.8 mg, 70%).

X-Band RPE at 20°C : g=2,14μB, A<sub>iso</sub>(<sup>31</sup>P, n=2) = 74 G.

### Halide abstraction and reactivity test in NMR

10 mmol of complex **C23** or **C25** and 20 mmol of halide abstractor ( $\text{AgNtf}_2$  or  $\text{TIPF}_6$ ) is dissolved in 2 mL of THF and stirred at RT during 2h. The suspension is then filtrated over a disc filter and the solution is put in an high pressure NMR.tube. The tube was closed and connected outside of the glove box to ethylene supply by the screw cap. The ethylene pressure was set at 5 bars and the line was purged 5 times (vacuum / ethylene) to get rid of residual oxygen. Then the screw cap was opened to pressurise the tube, which was then closed, disconnected and vigorously shaken. All these operation were repeated twice to ensure saturation of ethylene in the tube. Formation of butenes and hexenes was observed by NMR and ratios were calculated after GC analysis.

### Catalytic tests in a semi batch reactor

The reactor of 250 mL was dried under vacuum at  $100^\circ\text{C}$  for 2 hours and then pressurised to 5 bar of ethylene. The ethylene supply was closed and the reactor was cooled down at room temperature. Ethylene inside the reactor was evacuated, maintaining however a slight over pressure inside the reactor (0.4 bar). The solvent used for catalysis (20 mL) was injected and then heated to the desired temperature under magnetic stirring (1000 rpm). When the temperature inside the reactor was stabilised, stirring was stopped and a solution containing the nickel complex activated by the halide abstractor (2h in 10ml of solvent) was injected. Then the reactor was pressurised to 30 bar of ethylene and the pressure maintained by connection to a an ethylene supply cylinder (80 bar) positioned on a balance (semi-batch). The reaction started ( $t=0$ ) with magnetic stirring (1000 rpm) and the reaction ran for 90 min with a regular monitoring the ethylene uptake by the mass reduction of the ethylene supply cylinder. The reaction was stopped by closing the ethylene supply and cooling the reactor to  $20^\circ\text{C}$  (250 rpm). The gas phase was evacuated, stirring was stopped and the reactor was carefully opened. The liquid phase was transferred with a plastic pipette to a glass bottle cooled to  $0^\circ\text{C}$  (to minimise butene losses). The liquid phase was quenched with a 10% aq. solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and the organic phase was injected directly in GC.

### MS experiments

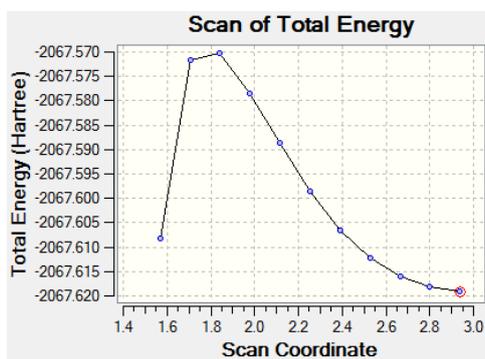
#### *General procedures*

Mass Spectrometry experiment were made on a Thermo LTQ-FT(ICR/MS) with a ESI source. MS-MS experiments were made in Ion Trap detector and HRMS spectra where recorded in the FT-ICR detector.

### DFT calculations

Calculations for energies were performed with the Gaussian 09 suit of programs<sup>[10]</sup>. Functional B3PW91<sup>[11]</sup> was used without any change. Basis set Def-2TZVP<sup>[12]</sup> were taken on EMSL website. Stable states were identified as no negative frequency.

Energy profile obtained by scanning the C-C bound from  $[Ni(dcpp)(C_2H_4)_2]^+$  to  $[Ni(dcpp)(CH_2)_4]^+$



## Références

- [1] V. Tognetti, A. Buchard, A. Auffrant, I. Ciofini, P. Le Floch, C. Adamo, *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 2107.
- [2] Y. Ganushevich, V. Miluykov, D. Yakhvarov, O. Sinyashin, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 118.
- [3] M. Rovira, S. Roldán-Gómez, V. Martin-Diaconescu, C. J. Whiteoak, A. Company, J. M. Luis, X. Ribas, *Chemistry* **2017**, *23*, 11662.
- [4] W. J. M. Blackaby, S. Sabater, R. C. Poulten, M. J. Page, A. Folli, V. Krewald, M. F. Mahon, D. M. Murphy, E. Richards, M. K. Whittlesey, *Dalton trans.* **2018**, *47*, 769.
- [5] B. R. Dible, M. S. Sigman, A. M. Arif, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3774.
- [6] A. Bre, Y. Chauvin, D. Commereuc, *J. Nouv. Chim.* **1986**, 535.
- [7] M. M. Schwab, D. Himmel, S. Kacprzak, D. Kratzert, V. Radtke, P. Weis, K. Ray, E.-W. Scheidt, W. Scherer, B. de Bruin et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14706.
- [8] Piero Macchi, Davide M. Proserpio, and Angelo Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1447.
- [9] a) J. A. Suttill, D. S. McGuinness, *Organometallics* **2012**, *31*, 7004; b) T. Agapie, S. J. Schofer, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1304.
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision B.01* **2010**.
- [11] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [12] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

# **Chapitre V : Développement d'une méthode d'identification d'intermédiaires réactionnels par spectrométrie de masse**



## I. Introduction

Les intermédiaires réactionnels de réactions catalysées par des complexes organométalliques sont en général des espèces élusives qui peuvent être plus ou moins sensibles à la température ou à l'air. Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, la spectrométrie de masse est une technique de choix pour leur observation grâce au développement de différentes méthodes de mise en œuvre.

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'observation d'intermédiaires de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène catalysée par un système de type Ni<sup>II</sup>-halogénure activé par l'EADC. Des expériences MS/MS de dissociation induite par collision (CID) nous ont permis de confirmer la structure de plusieurs intermédiaires et de mesurer également leur stabilité relative. La technique utilisée a pu être mise en regard d'une étude théorique par DFT qui donne des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux.

En parallèle, nous avons également travaillé sur le développement de techniques qui permettraient d'observer des intermédiaires réactionnels neutres, qui sont plus difficilement ionisables et sensibles à la température et à l'air.

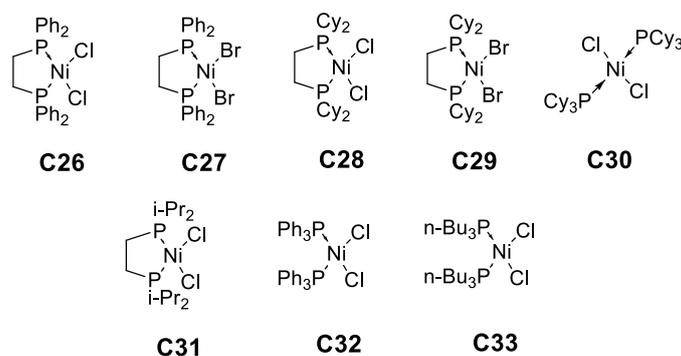
## II. Observation d'intermédiaires de l'oligomérisation de l'éthylène avec un système Ni<sup>II</sup>-halogénure activé par l'EADC

Comme décrit dans le chapitre I, l'activation de Ni<sup>II</sup> par un alkylaluminium forme des espèces de type Ni-H et Ni-Ethyl cationiques qui sont actives en oligomérisation de l'éthylène. Dans ce cas, le mécanisme d'oligomérisation décrit est de type Cossee-Arlman (ou polymérisation dégénérée) et la distribution des produits en terme de longueur de chaîne suit en général une loi mathématique de Schulz-Flory. De plus ces systèmes sont souvent très isomérisants de la double liaison, démultipliant le nombre de produits formés. Le procédé industriel développé par Phillips permet la dimérisation de l'éthylène en butènes-2. Le système employé est un sel de Ni<sup>II</sup> activé par l'EADC en présence de la phosphine PBu<sub>3</sub>.<sup>[1]</sup> Etant donné que les espèces supposées actives sont cationiques, elles doivent être aisément observables par SM. Cette étude devrait nous permettre d'observer les formes actives des complexes de Ni et d'étudier leur réactivité.

### 1. Caractérisation de complexes de Ni<sup>II</sup>-halogénure par ESI-HRMS

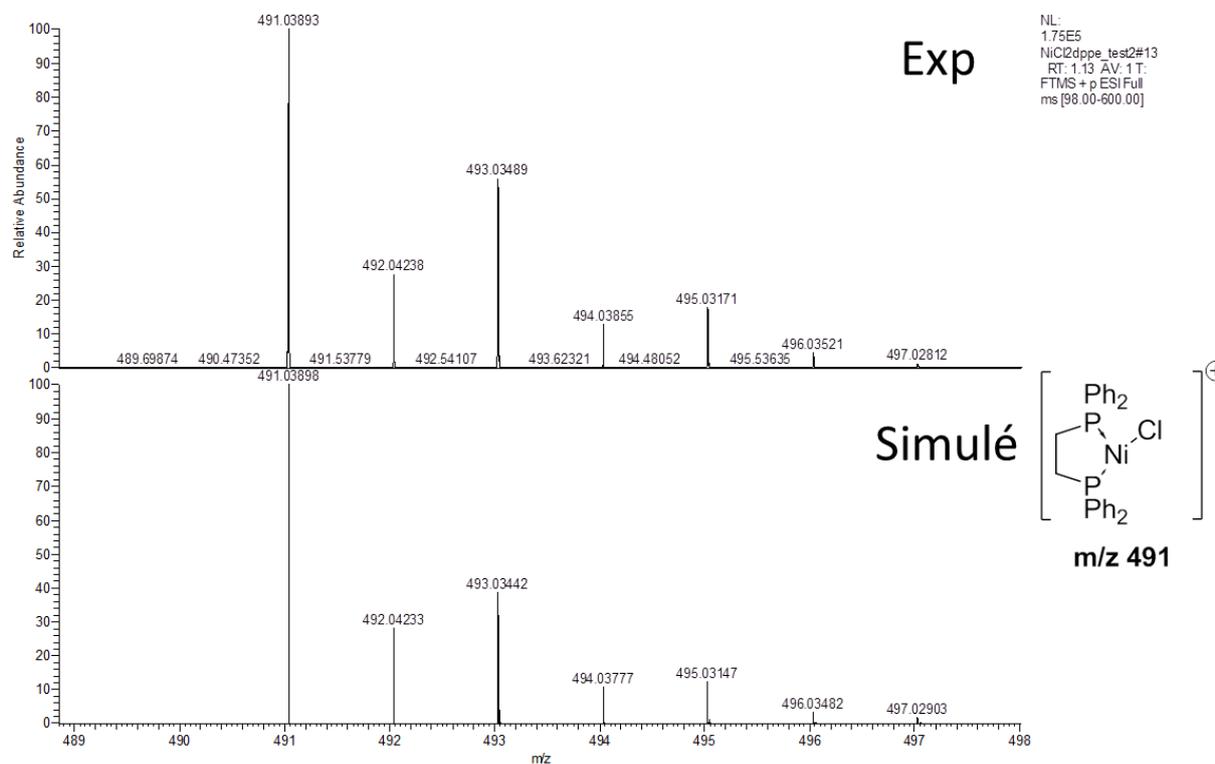
Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, nous disposons d'un spectromètre de masse possédant un analyseur de masse hybride de type piège ionique et FT-ICR qui permet de faire de la caractérisation par Spectrométrie de Masse Haute Résolution (HRMS) et de la fragmentation CID (Collision Induced Dissociation). L'analyseur de masse FT-ICR nous a permis, dans un premier temps, de caractériser par HRMS des complexes de Ni<sup>II</sup> de type [Ni(PP)(X)<sub>2</sub>]. Le mode d'ionisation utilisé ici est de type electrospray (ESI) en mode positif.

Les solvants de choix pour l'analyse MS, en utilisant une source ESI, sont en général des solvants polaires et/ou protiques (MeOH, H<sub>2</sub>O, ACN) qui permettent d'avoir une bonne ionisation et donc un courant de spray stable. Cependant généralement le méthanol et l'eau ne peuvent pas être utilisés pour l'analyse de complexes de coordination. Pour notre étude nous avons dans un premier temps décidé d'étudier un mélange Toluène/Dichlorométhane. Les meilleurs spray (stabilité + intensité du signal) ont été obtenus avec un mélange 90/10 (Tol/DCM) sachant que nous avons également considéré des mélanges 50/50 et 75/25. Ainsi, les complexes **C26-C33** ont été analysés à 400 ppm dans un mélange 90/10 Tol/DCM (Figure 93).



**Figure 93** Complexes analysés par ESI-HRMS

Dans ces conditions, les complexes **C26-C29** et **C33** ont été caractérisés par HRMS. Dans tous les cas, le signal majoritaire observé correspond à l'ion  $[M-X]^+$  formé par abstraction d'un halogénure dans le processus d'ionisation ESI. Les écarts relatifs par rapport aux valeurs théoriques sont inférieurs à 5 ppm. Dans la Figure 94 sont représentés les massifs isotopiques expérimental et simulé de l'ion  $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}]^+$  ( $m/z$  491) correspondant à l'ionisation du complexe **C26**. L'écart relatif entre les valeurs expérimentales et théoriques est de 0,1 ppm.



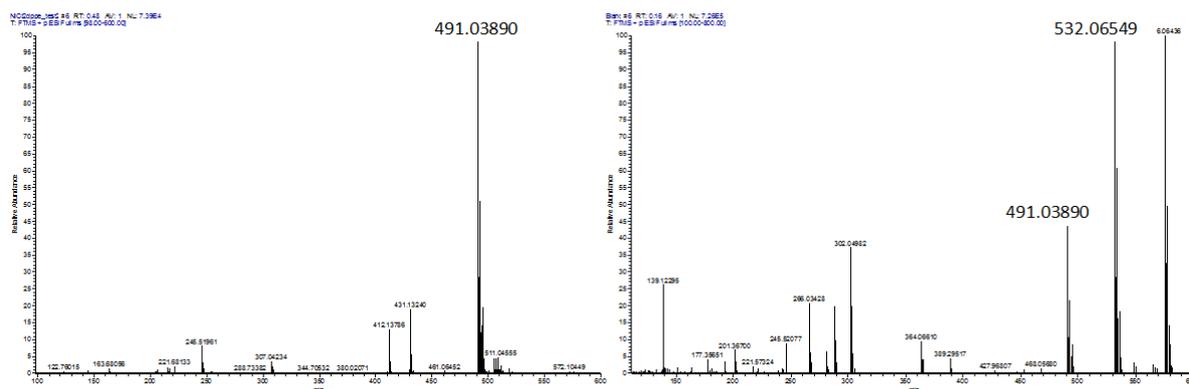
**Figure 94** Massif isotopique expérimental (en haut) et simulé (en bas) de l'ion de  $m/z$  491

Cependant pour chaque complexe les résultats peuvent être différents sans réellement pouvoir l'expliquer. En effet, les complexes **C26-C29** et **C33** ont pu être ionisés et caractérisés contrairement aux complexes **C30-C32** qui n'ont pas pu être caractérisés. Différents signaux non identifiés ont été observés dans ces cas. Toutes les solutions sont préparées sous atmosphère inerte mais l'ionisation ESI se fait à l'air. On peut penser que les complexes **C30-C32** aient été dégradés à l'air lors du processus d'ionisation.

**Tableau 17.** Caractérisation des complexes de nickel halogénures par HRMS

Complexe	Signaux identifiés	Masse exacte mesurée	Masse exacte théorique	Ecart relatif (ppm)
<b>26</b>	[ <b>C26-Cl</b> ] <sup>+</sup>	491,03937	491,03952	0,3
<b>27</b>	[ <b>C27-Br</b> ] <sup>+</sup>	534,98916	534,98846	1,3
<b>28</b>	[ <b>C28-Cl</b> ] <sup>+</sup>	515,22732	515,22310	8,1
<b>29</b>	[ <b>C29-Br</b> ] <sup>+</sup>	559,17699	559,17626	1,3
<b>30</b>	Aucun signal identifié			
<b>31</b>	Aucun signal identifié			
<b>32</b>	Aucun signal identifié			
<b>33</b>	[ <b>C33-Cl</b> ] <sup>+</sup>	497,27399	497,27427	0,6

Le mélange Tol/DCM n'étant pas optimal pour l'ionisation en ESI, un mélange ACN/DCM a également été utilisé pour l'analyse du complexe **C26**. Comme l'ACN est un solvant bien plus polaire que le toluène, l'ionisation a été meilleure avec un courant de spray très stable. De cette manière, comme avec le toluène, l'ion [**C26-Cl**]<sup>+</sup> a été observé. De plus, un signal important correspondant à l'adduit avec l'acétonitrile :  $[(\mathbf{C26-Cl})(\text{ACN})]^+$  ( $m/z$  532) a également été observé (Figure 95).

**Figure 95** Spectres de masse du complexe **C26** dans un mélange DCM/Tol (gauche) et DCM/ACN (droite)

## 2. Observation d'intermédiaires issus de l'activation du Ni<sup>II</sup>-halogénure par l'EADC

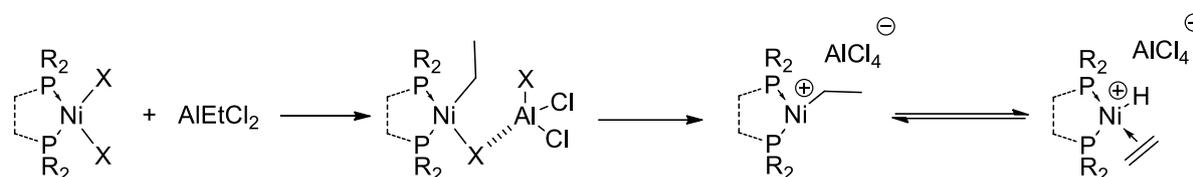
Après avoir pu caractériser un certain nombre de complexes de Ni<sup>II</sup> par HRMS, nous nous sommes focalisés sur l'étape d'activation d'un complexe du Ni<sup>II</sup> par l'EADC. Nous avons décidé de faire notre étude du mécanisme d'activation sur le complexe **C26**. En réacteur semi-batch, comme attendu, le complexe **C26** activé par l'EADC permet la dimérisation de manière similaire au procédé Phillips. En effet, la nature des produits formés suit une distribution de Schulz-Flory avec un quantité importante de C4 (91,2 %pds) et une faible sélectivité en butène-1 (26,3 %pds dans la coupe C4) (Tableau 18).

**Tableau 18** Résultats du test catalytique en semi-batch du complexe **C26** activé par l'EADC

	Activ. (Al/Ni)	Temps (min.)	Temp. (°C)	m <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> Conso	Activité (kg/g <sub>Ni</sub> .h)	C4 (%pds)	C6 (%pds)	C8 <sup>+</sup> (%pds)	1-C4 (%)	1-C6 (%)
NiCl <sub>2</sub> dppe	EADC (15)	12,5	45	35,4g	290	91,2	8,3	0,5	26,3	3,8

Conditions :  $n_{Ni} = 10 \mu\text{mol}$ , 20 bars C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, toluène (100 mL)

Le mécanisme d'activation supposé est décrit dans le Schéma 47. Du fait de sa forte acidité, l'EADC joue le rôle d'abstracteur d'halogénure et d'agent alkylant. Une espèce Ni-Ethyl en équilibre avec un complexe Ni-H est formée. Ces complexes sont les espèces supposées actives dans le cycle catalytique d'oligomérisation de l'éthylène suivant un mécanisme de Cosse-Arlman. Etant donné qu'on les suppose cationiques l'observation par SM devrait être facilitée.

**Schéma 47** Mécanisme d'activation d'un complexe de Ni<sup>II</sup> halogénure par l'EADC

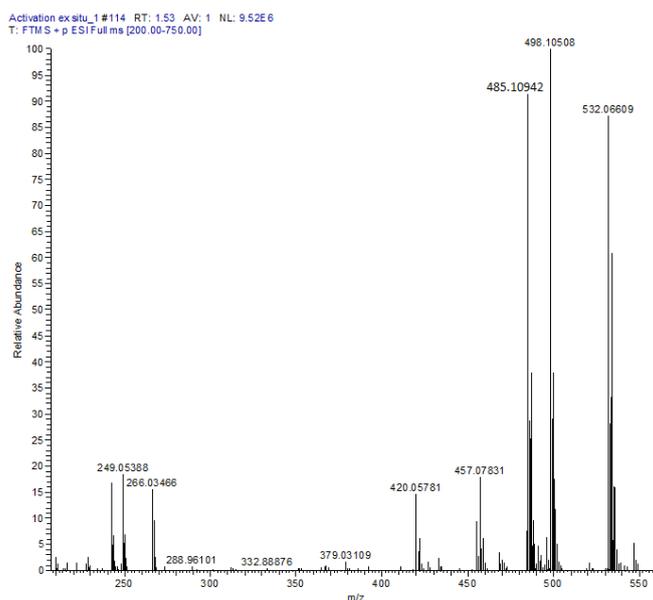
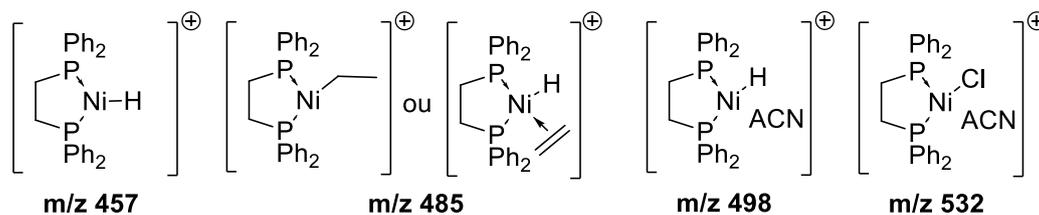
L'activation du complexe de **C26** a été réalisée en boîte à gants avec 15 équivalents d'EADC dans 2 mL de toluène. La solution a ensuite été agitée pendant environ une minute puis quenchée avec 2 mL d'acétonitrile. Le mélange obtenu a ensuite été analysé directement en SM. Le spectre de masse obtenu est présenté dans la Figure 96. Les différentes espèces ont été caractérisées par HRMS. Dans tous les cas, les écarts relatifs par rapport aux m/z théoriques sont inférieurs à 1 pm (Tableau 19).

**Tableau 19** Comparaisons des masses exactes mesurées et théoriques des ions observés après activation de **C26** par l'EADC

Masse exacte mesurée	Masse exacte théorique	Ecart relatif (ppm)
457,07831	457,07850	0,4
485,10942	485,10980	0,8
498,10508	498,10504	0,1
532,06609	532,06607	0,0

L'ion de m/z 532 correspond à l'ionisation ESI du complexe **C26** qui n'a pas été activé par l'EADC. L'ion de m/z 457 correspond au complexe [Ni(dppe)(H)]<sup>+</sup> issu de l'activation du complexe **C26**. L'ion de m/z 498 est attribué au complexe [Ni(dppe)(H)(ACN)]<sup>+</sup> formé par coordination d'ACN sur l'ion de m/z 457. Finalement, l'ion de m/z 485 est également issu de l'activation de **C26** par l'EADC. Cependant, étant donné que les complexes [Ni(dppe)(Ethyl)]<sup>+</sup>

et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  ont tous deux la même formule brute, l'observation seule de l'ion de  $m/z$  485 ne permet pas son attribution à une des deux structures par HRMS.

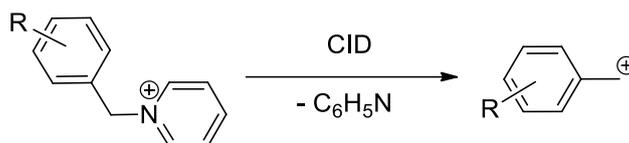


**Figure 96** Ions observés après activation du complexe **C26** par l'EADC en présence d'acétonitrile

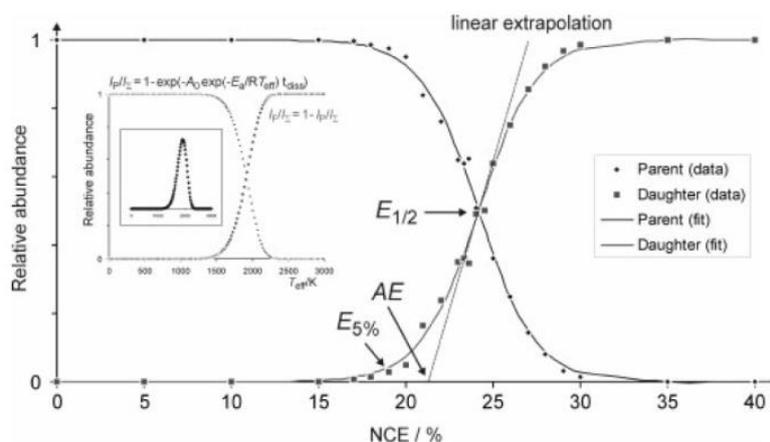
Afin de pouvoir discriminer entre ces deux structures, nous avons réalisé des expériences CID dans le piège ionique.

Dans le processus CID, l'ion isolé est soumis à un champ électrique et possède donc une certaine énergie cinétique. La collision entre l'ion en mouvement et les atomes de gaz inerte (He) immobiles entraîne le transfert de l'énergie cinétique en énergie interne qui permet la fragmentation en un ou plusieurs ions fils. L'énergie de collision dépend donc du champ électrique imposé. Sur un Spectromètre Thermo Finnigan LTQ FT Ultra, la consigne est exprimée en NCE (%) (Normalized Collision Energy) et la gamme de 0-100% correspond à un signal d'excitation de résonance AC entre 0 et 2,5V à la fréquence séculaire de l'ion d'intérêt. Les valeurs de NCE représentent un pourcentage par rapport à une « impulsion standard ». Elles dépendent de la masse de l'ion considéré ainsi pour des ions de masses différentes, la « quantité d'excitation » est donc toujours la même. Des analyses CID peuvent donc permettre d'accéder à des énergies d'activation de systèmes ou encore à des énergies de dissociation de liaisons. Cependant, la conversion des NCE en énergies exprimées en J/mol ou cal/mol n'est pas triviale.

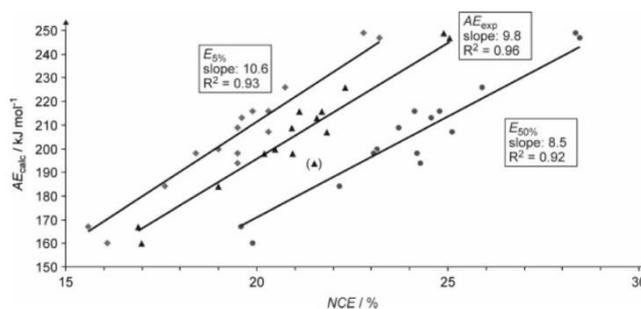
Dernièrement, Schröder et al. ont développé une méthode qui permettait d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction présentée dans le Schéma 48 par des expériences CID.<sup>[2]</sup>

Schéma 48 Réaction étudiée par Schröder et al. par CID<sup>[2]</sup>

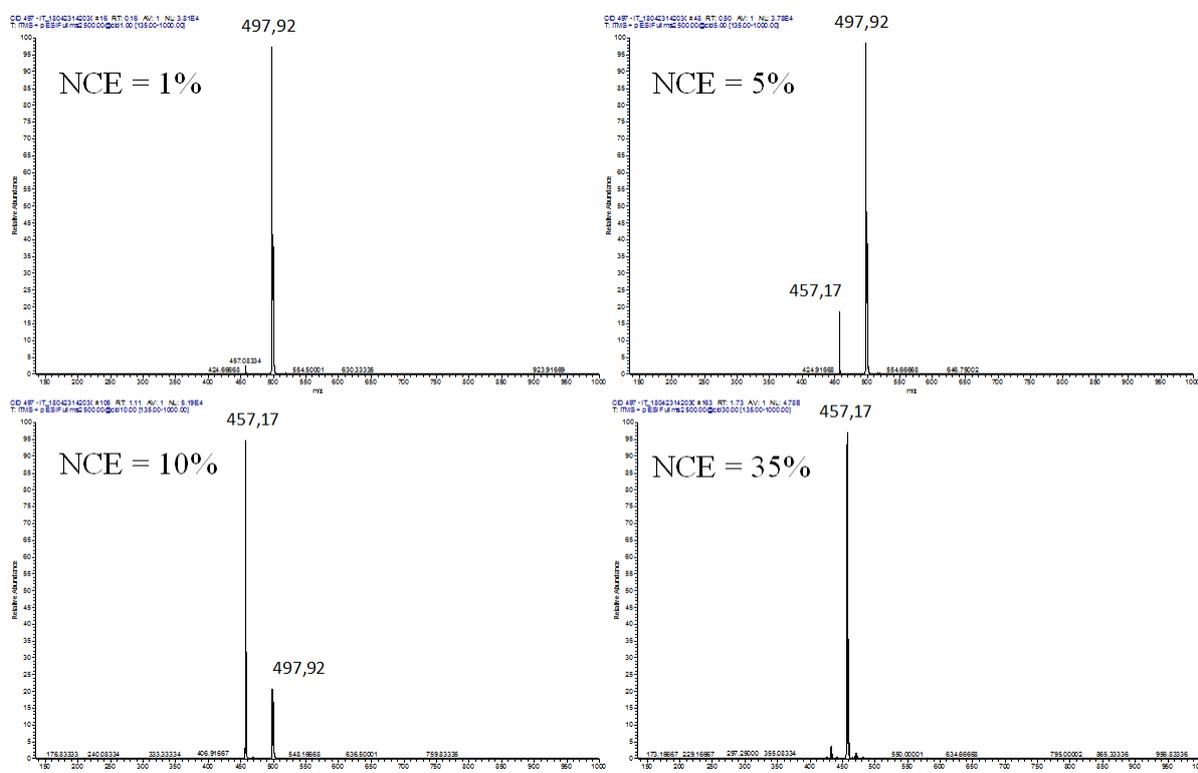
En faisant varier la valeur de NCE, ils ont mesuré l'abondance relative des ions parent et fils. L'abondance relative peut être représentée par des courbes sigmoïdes. Pour un certain nombre de substituants R, ils ont mesuré le NCE lorsque 5% de l'ion fils a été formé ( $E_{5\%}$ ) et lorsque 50% de l'ion fils a été formé ( $E_{50\%}$ ). Ils ont également mesuré la valeur du NCE lorsque la tangente au point d'inflexion coupe l'axe des abscisses ( $AE_{exp}$ ) (Figure 97).

Figure 97 Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE observé par Schröder et al.<sup>[2]</sup>

Plusieurs articles proposent de s'appuyer sur  $E_{50\%}$ <sup>[3]</sup> pour trouver une relation entre les valeurs de NCE et l'énergie réelle en kJ/mol. Schröder et al. proposent, quant à eux, d'utiliser la valeur du NCE lorsque la tangente au point d'inflexion coupe l'axe des abscisses ( $AE_{Exp}$ ). En effet, en reportant les différentes valeurs des NCE d'activation en fonction des énergies d'activation calculées par DFT, ils ont montré que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est meilleur en considérant  $AE_{Exp}$  plutôt que  $E_{50\%}$  ou  $E_{5\%}$  (Figure 98). Ils l'ont expliqué par le fait que la considération du  $AE_{Exp}$  permet de réduire l'influence de la cinétique de transfert d'énergie sur la thermochimie de la réaction étudiée.<sup>[2]</sup>

Figure 98 Relation entre les valeurs de NCE et l'énergie d'activation du système dans l'étude de Schröder et al.<sup>[2]</sup>

Afin de déterminer la structure de l'ion de  $m/z$  485 issu de l'activation de complexe **C26** par l'EADC, nous avons suivi une démarche similaire. Nous nous sommes dans un premier temps intéressés à l'ion de  $m/z$  498 qui correspond au complexe activé  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ . Lorsque cet ion a été isolé dans le piège ionique et soumis à un processus CID, nous avons observé la formation de l'ion de  $m/z$  457 ( $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ ) par dissociation de la liaison Ni-ACN. Les spectres de masses obtenus à différents NCE sont présentés dans la Figure 99.



**Figure 99** Spectres de masse de CID sur l'ion  $m/z$  498  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  à différents NCE (%)

En faisant varier la valeur du NCE avec un pas de 1%, comme attendu, les abondances relatives ( $\frac{I_{\text{ion}}}{\Sigma I}$ ) des ions parent et fils en fonction de la valeur de NCE sont de type sigmoïdales (Figure 100). Étonnamment, sur des plages de quelques pourcentages de NCE les abondances relatives des ions sont constantes. Étant donné qu'il n'y a pas de raison physique qui pourrait expliquer ce phénomène, il semblerait qu'en fait sur des plages de quelques pourcentages de NCE la même tension électrique soit appliquée dans le piège ionique. En appliquant des modèles de type sigmoïde avec le logiciel Origin, nous avons pu accéder aux différents paramètres de l'équation de Boltzmann représentant une sigmoïde (Équation 1).<sup>[4]</sup>  $y_f$  et  $y_i$  sont les valeurs des asymptotes vers  $+\infty$  et 0 respectivement.  $c$  représente l'abscisse du point d'inflexion et  $\alpha$  le comportement de la tangente au point d'inflexion. Les valeurs de ces paramètres et leurs incertitudes sont données dans la partie expérimentale pour tous les ions considérés.

$$f(x) = y_f - \frac{y_f - y_i}{1 + e^{\frac{x-c}{\alpha}}}$$

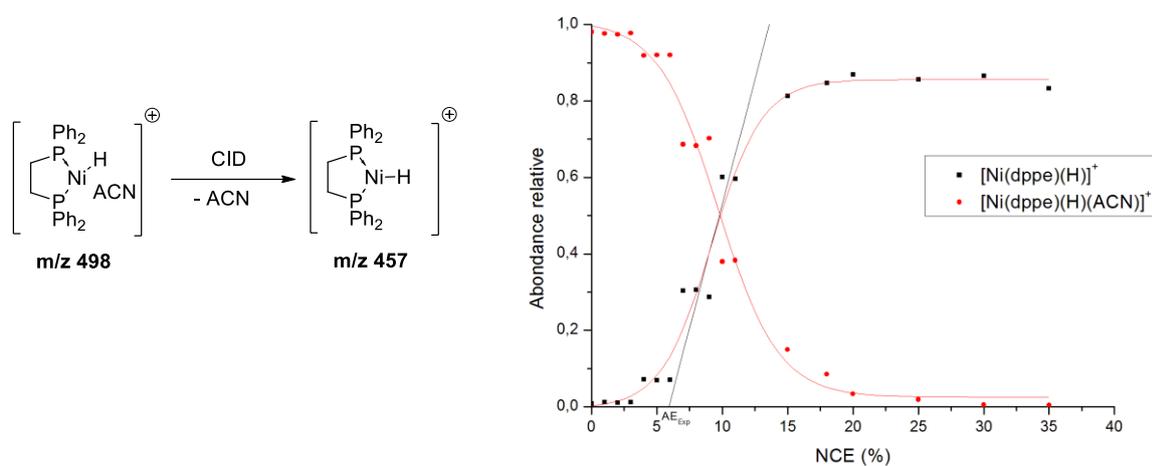
**Équation 1** Equation représentant une sigmoïde selon le modèle de Boltzman

En calculant la valeur de la dérivée de la fonction  $f$  en  $c$ , nous pouvons alors accéder à la valeur de la pente de la tangente ( $a$ ) au point d'inflexion de la sigmoïde (Équation 2).

$$a = f'(c) = \frac{y_f - y_i}{4\alpha}$$

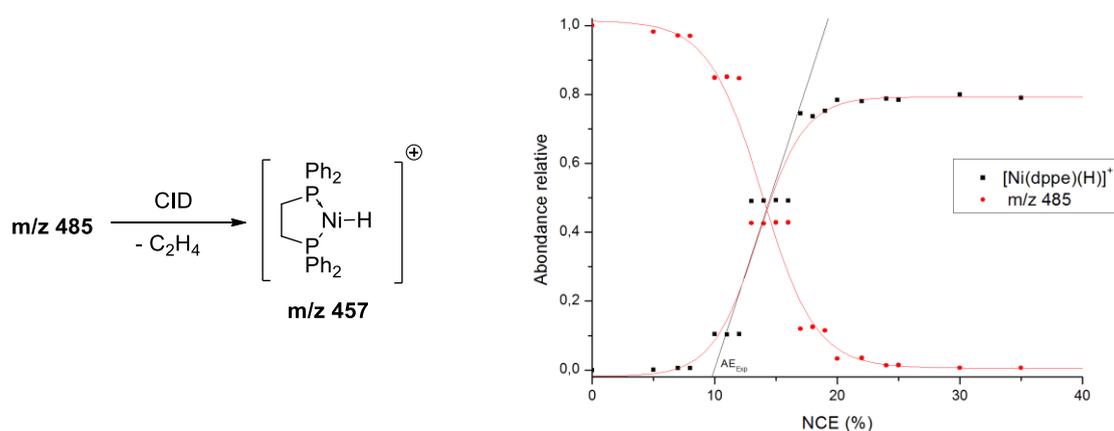
**Équation 2** Pente de la tangente ( $a$ ) au point d'inflexion ( $c$ )

Nous avons pu ainsi calculer la valeur  $AE_{\text{exp}} = 5,40\%$  pour la dissociation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ .



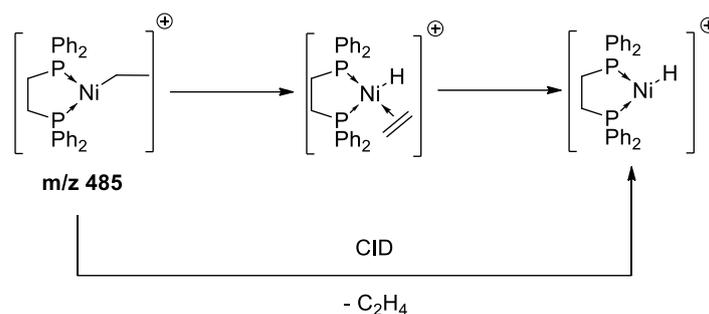
**Figure 100** Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de m/z 532 est soumis à un processus CID

Lorsque la même expérience est réalisée sur l'ion de m/z 485, les abondances relatives en fonction de l'énergie appliquée sont également des sigmoïdes avec la décroissance de l'ion de m/z 485 et l'apparition de l'ion fils de m/z 457 ( $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ ) (Figure 101). Nous avons pu déterminer dans ce cas une valeur de  $AE_{\text{exp}} = 9,91\%$ .



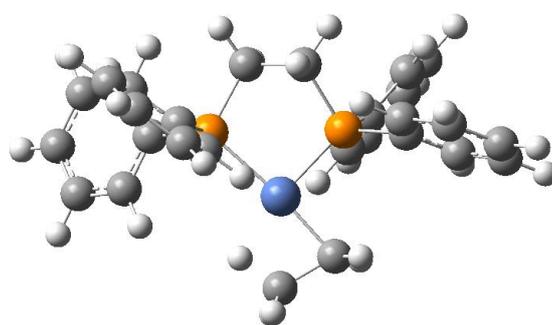
**Figure 101** Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de m/z 485 est soumis à un processus CID

Ces expériences nous ont permis de montrer que l'énergie de dissociation du ligand ACN dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  ( $\text{AE}_{\text{exp}} = 5,40\%$ ) est inférieure à l'énergie de dissociation de l'ion de  $m/z$  485 ( $\text{AE}_{\text{exp}} = 9,90\%$ ). Or étant donné que le ligand ACN est fortement  $\sigma$ -donneur, l'énergie de liaison Ni-ACN est plus importante que celle de la liaison Ni-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ceci suggère que l'ion de  $m/z$  485 n'est pas l'ion  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mais l'ion  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$ . Cela signifie que l'énergie apportée dans le processus CID entraîne la transformation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  puis la décooordination de l'éthylène pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  (Figure 102).



**Figure 102** Possible mécanisme lorsque l'ion de  $m/z$  485 est soumis à un processus CID

Ce résultat a ensuite pu être confirmé par calculs DFT. En effet, après avoir optimisé les structures des complexes  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+ + \text{ACN}$  avec la fonctionnelle B3PW91, et les bases LanL2DZ (Ni) et 6-31G\* (C, N et H), nous avons pu évaluer l'enthalpie libre de la décooordination du ligand ACN à 25,4 kcal/mol. D'autre part, nous avons également essayé d'optimiser la structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  mais le calcul a convergé vers la structure présentée dans la Figure 103. Il semblerait que la structure obtenue soit le produit d'insertion de l'éthylène dans la liaison Ni-H pour former le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$ . L'enthalpie libre de formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  a été évaluée par le calcul à 31,4 kcal/mol.



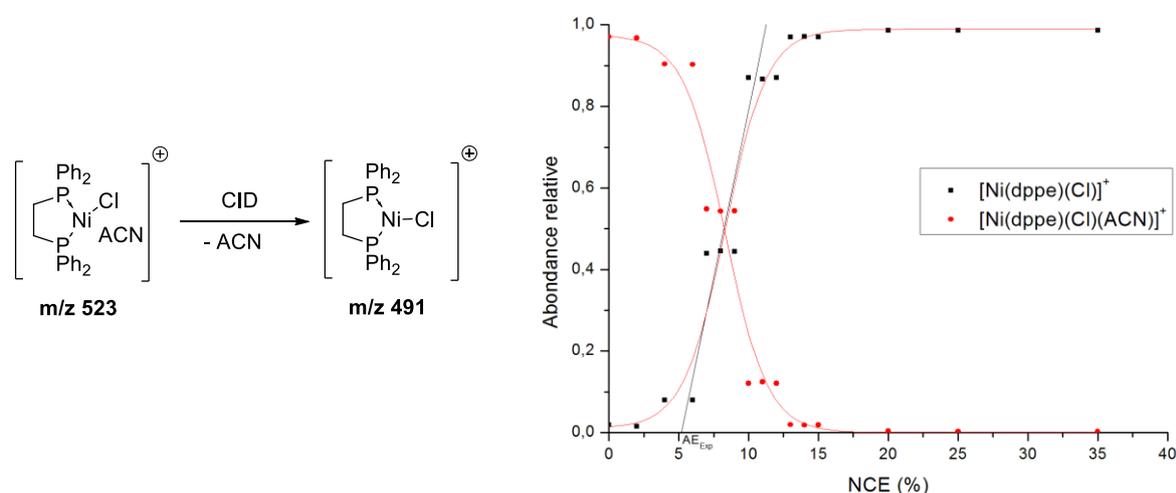
**Figure 103** Structure optimisée à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  B3PW91/LanL2DZ(Ni)/6-31G\*(C,H,P)

En considérant ces réactions sous contrôle thermodynamique, cette étude théorique permet de rationaliser qualitativement les observations expérimentales puisque nous avons pu confirmer que l'enthalpie libre de passage du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  au complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  est plus importante que celle de la décooordination du ligand ACN dans le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ .

### 3. Evaluation des effets de ligand sur l'énergie de dissociation du ligand ACN

Forts de ces résultats, nous avons dans un second temps utilisé cette méthode pour évaluer l'influence des ligands sur l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN dans différents complexes de Ni<sup>II</sup> cationiques.

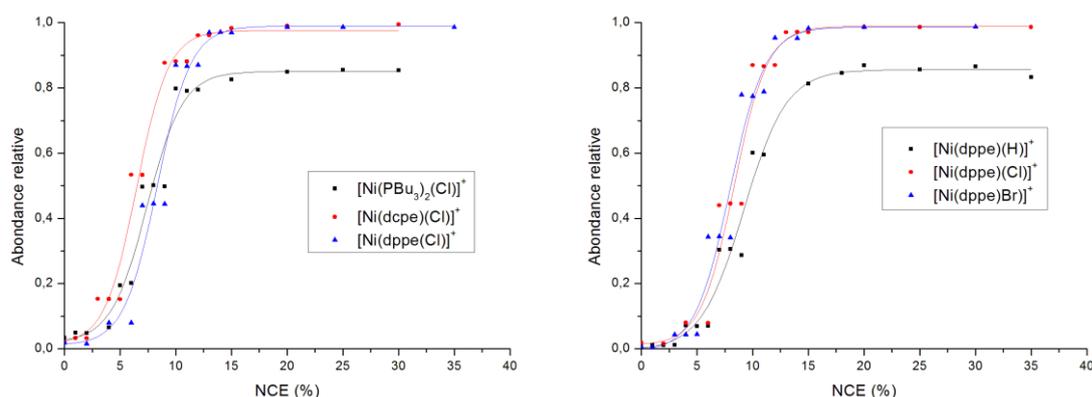
Lorsque le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$  ( $m/z$  532) obtenu par ionisation du complexe **C26** dans l'acétonitrile est soumis à un processus CID, le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})]^+$  ( $m/z$  491) est formé par dissociation du ligand ACN (Figure 104). De plus, comme attendu les abondances relatives de ces complexes en fonction du NCE sont de type sigmoïdales. Comme précédemment, nous avons pu évaluer  $\text{AE}_{\text{exp}}$  en traçant la tangente au point d'inflexion de la sigmoïde :  $\text{AE}_{\text{exp}} = 3,44\%$ .



**Figure 104** Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de  $m/z$  532 est soumis à un processus CID

Afin d'évaluer l'influence des ligands L et des ligands X sur l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN, les mêmes expériences ont été réalisées avec les complexes **C27**, **C28** et **C33**. Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec le complexe **C26** et les  $\text{AE}_{\text{exp}}$  évalués sont présentés dans le Tableau 20. Les abondances relatives des ions fils en fonction du NCE avec les différents complexes étudiés sont représentées dans la Figure 105. Nous avons étudié l'influence du ligand L (L = dppe, dcpe et  $(\text{PBu}_3)_2$ ) (Figure 105(a)) et du ligand X (X = Cl, Br et H) (Figure 105(b)). Dans l'étude des ligands L, nous observons des  $\text{AE}_{\text{exp}}$  semblables pour les ligands alkyl-phosphines  $\text{PBu}_3$  et dcpe (3,9 et 3,4%) et un  $\text{AE}_{\text{exp}}$  supérieur avec l'aryl-phosphine dppe (5,1%). Étant donné que la liaison Ni-ACN est principalement due au caractère  $\sigma$ -donneur de l'ACN, il n'est pas étonnant d'observer, que lorsque le Ni est coordonné par des phosphines fortement donneuses en électrons, l'énergie de dissociation du ligand ACN est plus faible qu'avec une phosphine moins donneuse. On notera tout de même que la dissociation de l'ion  $[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$  conduit à la formation de plusieurs autres signaux de faible intensité qui n'ont pas pu être identifiés. Dans le cas des ligands X, les  $\text{AE}_{\text{exp}}$  observées pour

les ions  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Br})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  sont très proches (4,7 ; 5,1 et 5,4%). Dans le cas de l'ion  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  plusieurs signaux non identifiés ont également été observés. Il semblerait que le ligand X n'ait pas d'influence sur l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN. Il est à noter que ces résultats sont cependant assez incertains étant donné que l'incertitude entre la consigne NCE et « l'énergie » réellement imposée dans le piège ionique semble être de l'ordre de grandeur des différences des énergies de dissociation entre les différents complexes.



**Figure 105** Comparaison des abondances relatives des ions fils pour étudier l'influence des ligand L (a) et X (b) sur l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN

De manière similaire à celle décrite précédemment, nous avons également évalué les  $\Delta G$  de dissociation de la liaison Ni-ACN dans tous les complexes étudiés expérimentalement par DFT. Les résultats sont présentés dans le Tableau 20. Les tendances observées expérimentalement sont retrouvées avec le calcul à l'exception du complexe  $[\text{Ni}(\text{dcpe})(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$  dont l'énergie de dissociation calculée est bien supérieure à celle du complexe  $[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$  alors qu'expérimentalement elles sont quasiment identiques.

**Tableau 20** Comparaison des énergies de dissociation observées expérimentalement et calculées par DFT de différents complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$

Ion Parent	Ion Fils	$AE_{\text{Exp}}$ (%)	$\Delta G_{\text{calc}}$ (kcal/mol)
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Cl})]^+$	5,1	14,4
$[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{PBu}_3)_2(\text{Cl})]^+$	3,9	9,8
$[\text{Ni}(\text{dcpe})(\text{Cl})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dcpe})(\text{Cl})]^+$	3,4	14,7
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Br})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Br})]^+$	4,7	14,2
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$	5,4	25,4

#### 4. Observation des complexes formés par réaction des intermédiaires activés avec des oléfines

Après avoir pu observer les intermédiaires issus de l'activation du complexe **C26** par l'EADC, nous avons souhaité identifier les intermédiaires formés en présence d'éthylène afin de pouvoir

comparer les énergies de dissociation des complexes  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Butyl})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$  pour pouvoir potentiellement expliquer les sélectivités obtenues dans les tests catalytiques. Nous avons mis en œuvre différentes méthodes. La première est celle qui a été décrite par Metzger et al. dans l'étude d'un système catalyseur de la polymérisation de l'éthylène :  $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2] + \text{MAO}$ .<sup>[5]</sup> Nous avons utilisé le microréacteur présenté dans la Figure 106. Dans une voie a été introduit le complexe **C26** et dans l'autre une solution contenant l'EADC et dans laquelle a été bullé de l'éthylène. Après mise en contact des deux solutions dans le microréacteur, le mélange est directement analysé par SM. Malheureusement, de cette manière, aucun intermédiaire n'a pu être identifié.



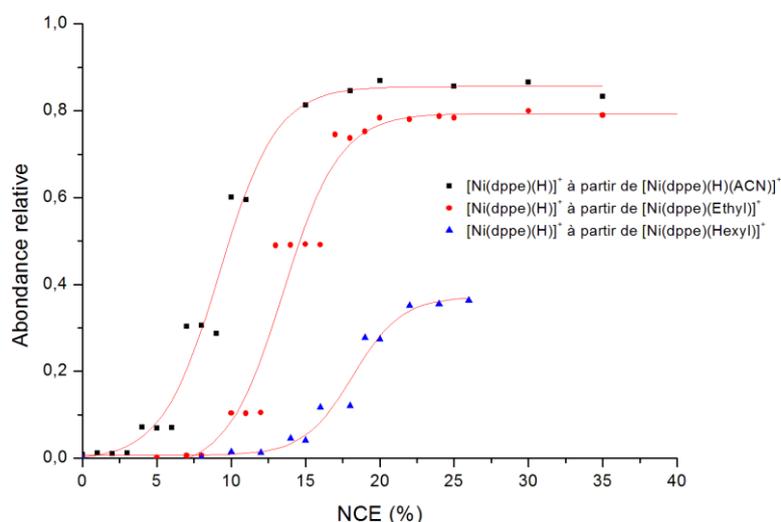
**Figure 106** Microréacteur utilisé pour l'observation d'intermédiaires en présence d'éthylène

D'autre part, nous avons également réalisé l'activation en Schlenk sous bullage d'éthylène. La solution a ensuite été quenchée avec de l'ACN et analysée rapidement en SM. Malheureusement, cette méthode ne nous a pas non plus permis d'observer des intermédiaires activés.

Il semblerait que la limitation des deux méthodes mises en œuvre soit la quantité d'éthylène disponible pour la réaction. En effet, l'ionisation ESI ne permet pas d'injecter un mélange sous pression. Ainsi, la quantité d'éthylène mise en jeu est limitée par sa solubilité dans le solvant à pression atmosphérique et température ambiante. Afin de pouvoir observer les produits de réaction des intermédiaires activés avec de l'éthylène, l'idéal serait de pouvoir avoir une pression partielle d'éthylène dans le piège ionique. En effet, cela nous permettrait de réaliser des processus CAR qui ont déjà été décrits dans la littérature.<sup>[6]</sup> Cependant, ceci demanderait un développement très important et un spectromètre de masse devrait être modifié et dédié entièrement à cela.

Nous avons tout de même pu observer l'insertion d'une oléfine dans une liaison Ni-H. En effet, après activation du complexe **C26** par l'EADC en boîte à gants, nous avons dilué la solution activée avec 1 ml d'hexène-1. Le mélange obtenu est directement injecté en SM. Comme attendu, l'ion de  $m/z$  541 correspondant au complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$  ou  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Hexène-1})]^+$  a été observé. Ces deux complexes ayant tous les deux la même formule brute ils ne peuvent pas être différenciés par HRMS. Cet ion a donc été isolé et soumis à un processus CID. L'ion majoritaire formé après dissociation est l'ion de  $m/z$  457 correspondant au complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ . Dans ce cas, nous avons également observé la formation de plusieurs signaux de faible intensité qui n'ont pas pu être identifiés. Nous avons tout de même pu calculer comme précédemment la valeur d'énergie de dissociation de l'ion de  $m/z$  541 en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ :  $AE_{\text{exp}} = 14,71 \%$ .

Dans la Figure 107 est représentée la comparaison des profils d'abondance relative de l'ion  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  formé à partir des ions  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  et de l'ion de  $m/z$  541. Etant donné que l'énergie de dissociation est plus importante dans l'ion de  $m/z$  541 que dans les ions  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$ , il est évident que l'ion de  $m/z$  541 correspond au complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$ . Ainsi, comme dans le cas de l'ion de  $m/z$  485, l'énergie apportée dans le processus CID permet la transformation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$  en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Hexène-1})]^+$  puis en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  par décooordination de l'hexène-1.



**Figure 107** Comparaison des abondances relatives du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  à partir des ions  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  et  $m/z$  541

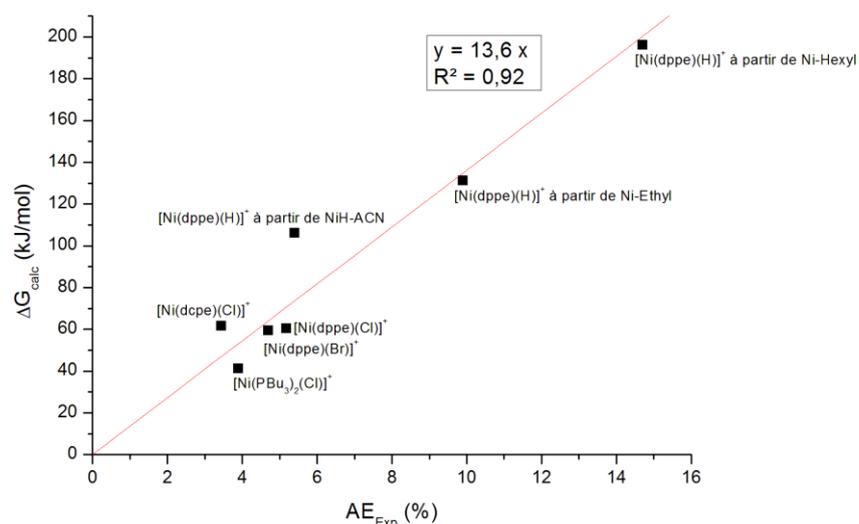
Ce résultat a également été confirmé par calculs DFT. En effet, en optimisant la structure du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Hexène-1})]^+$ , le complexe obtenu est celui d'insertion de l'hexène-1 dans la liaison Ni-H. L'enthalpie libre de formation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  à partir du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$  a été évaluée à 46,4 kcal/mol. Les résultats de calculs d'énergie expérimentaux ( $AE_{\text{exp}}$ ) et ceux obtenus par le calcul ( $\Delta G_{\text{calc}}$ ) sont résumés dans le Tableau 21. Quantitativement, les résultats expérimentaux et ceux calculés par DFT sont cohérents.

**Tableau 21** Comparaison des énergies de dissociation des ions  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Ethyl})]^+$  et  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Hexyl})]^+$  observées expérimentalement ( $AE_{\text{Exp}}$ ) et calculées par DFT ( $\Delta G_{\text{calc}}$ )

Ion parent	Ion fils	$AE_{\text{exp}}$ (%)	$\Delta G_{\text{calc}}$ (kcal/mol)
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$	5,4	25,4
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Ethyl})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$	9,9	31,4
$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{Hexyl})]^+$	$[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$	14,7	46,9

Pour finir, afin de montrer que la méthode d'évaluation d'énergie de dissociation de liaisons sur des complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en piège ionique est correcte, nous avons reporté sur un graphique les valeurs d'énergies calculées par DFT en fonction de celles observées expérimentalement.

Ainsi en reprenant les résultats présentés dans les Tableaux 2 et 3, nous avons pu déterminer le coefficient de proportionnalité entre les énergies en pourcentage NCE et les énergies de dissociation des complexes en kJ/mol évaluée par DFT (Figure 108). Le coefficient a été évalué à  $13,6 \pm 0,8$  (kJ/mol)/% avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,92. Il semblerait donc que la méthode développée soit correcte et permette la détermination d'énergie de dissociation de ligand par processus CID en analyseur de type piège ionique.



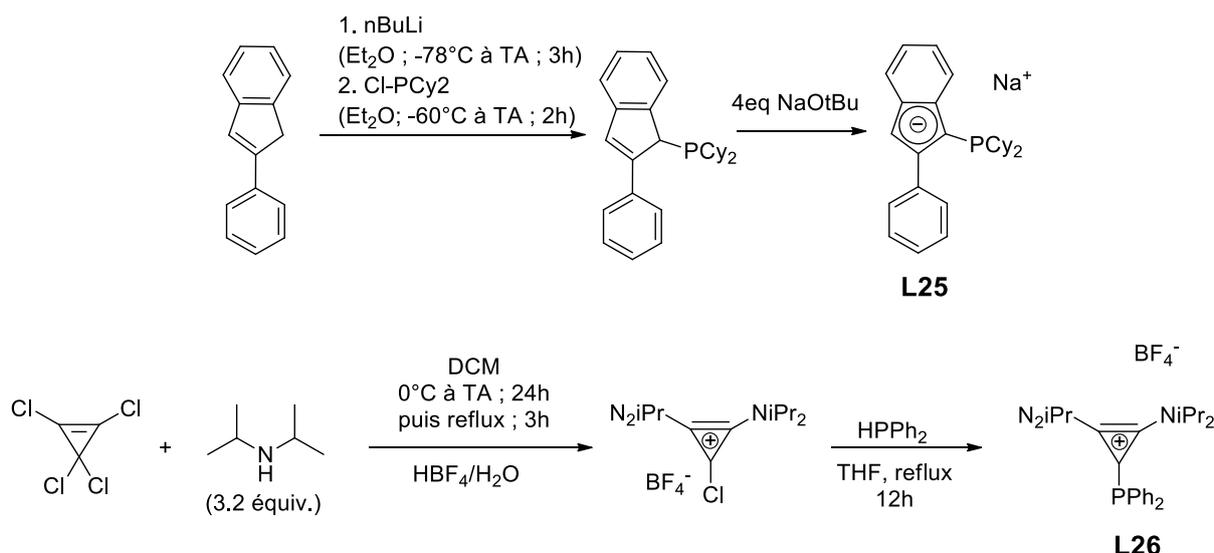
**Figure 108** Représentation des enthalpies libres de dissociation calculées par DFT ( $\Delta G_{\text{calc}}$ ) en fonction des AE observées expérimentalement pour les différents complexes étudiés

### III. Vers l'observation d'intermédiaires neutres en SM

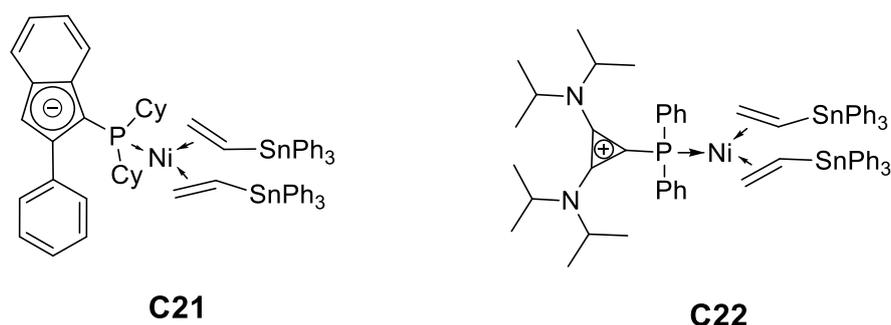
Certains complexes de par leurs structures ou leur sensibilité sont difficilement ionisables par électrospray, qui est une source qui fonctionne à pression atmosphérique. Dans ce cas l'observation d'intermédiaires réactionnels est quasiment impossible. Nous avons donc travaillé sur le développement d'autres techniques qui permettraient de pouvoir les observer par SM.

#### 1. Utilisation de phosphines ioniques

Dans le mécanisme métallacyclique, si on considère le couple  $\text{Ni}^0/\text{Ni}^{\text{II}}$ , les intermédiaires réactionnels étant neutres ils sont potentiellement difficilement ionisables. Nous nous sommes donc intéressés à des ligands ioniques qui pourraient permettre d'observer les intermédiaires d'intérêt. Nous avons donc identifié deux phosphines ioniques **L25**<sup>[7]</sup> et **L26**<sup>[8]</sup>. Dans la Figure 109 sont présentées les méthodes de synthèse des deux phosphines.

Figure 109 Synthèses des ligands **L25** et **L26**

La coordination sur le Ni<sup>0</sup> a été réalisée comme décrit dans le chapitre II. Le ligand **L26** n'étant pas soluble dans le toluène nous avons donc fait la synthèse du complexe **C22** dans le THF et à basse température (-20°C). Le complexe **C21** a pu être isolé avec la méthode décrite dans le chapitre II.

Figure 110 Structure des complexes **C21** et **C22**

Malheureusement ces complexes sont très instables en solution à température ambiante. Ils ont tout de même été analysés en SM mais aucun ion n'a pu être identifié. Il semblerait que les complexes aient été dégradés au cours de l'ionisation.

## 2. Vers une nouvelle méthode d'analyse en SM : LIFDI (Liquid Injection Field Desorption Ionization)

L'ionisation par désorption de champ (Field Desorption : FD) a été développée par Beckey en 1969.<sup>[9]</sup> Avec l'ionisation chimique (CI) c'est la première méthode d'ionisation considérée comme douce en comparaison aux méthodes d'ionisations disponibles à l'époque (Ionisation Electronique EI). Elle ionise les composés par l'arrachement d'un électron par l'utilisation d'un haut champ électrique (plusieurs dizaines de milliers de volts). En effet, l'échantillon est déposé sur un émetteur composé de dendrites de carbone situé dans une cellule sous vide poussé. Un

champ électrique très important est ensuite imposé à travers le filament (de l'ordre de 1000 V/m). Cela entraîne la désorption des molécules et leur ionisation sous la forme  $[M]^{*+}$ . Cette technique a permis l'analyse par MS de molécules neutres, sensibles à la température et/ou peu volatiles. L'avantage de cette technique est que l'ionisation a lieu sous vide et qu'il n'y a à priori pas d'effet du solvant sur l'ionisation (hormis sa volatilité qui ne doit pas être trop faible).

Avec cette méthode nous avons pu caractériser les complexes de  $Ni^{II}$ , **C26**, **C27** et **C33**. Pour chaque complexe un seul signal a été observé et correspondait à l'ion  $[M]^{*+}$ . Comme attendu nous n'avons pas observé de signal correspondant à l'abstraction d'halogénure. Cependant la source d'ionisation FD étant couplé à un analyseur de masse de type TOF moyenne résolution (10 000), il est difficile de réaliser de la caractérisation par HRMS. Des complexes de  $Ni^0$  (**C1** et **C8**) ont été analysés mais étant donné que le dépôt sur le filament se fait à l'air, comme attendu les complexes ont été dégradés et aucun signal n'a été observé.

Dernièrement une nouvelle méthode d'injection en FD a été développée : LIFDI (Liquid Injection Field Desorption Ionisation).<sup>[10]</sup> Etant donné que la source FD est sous vide, il est possible de déposer l'échantillon sur le filament de FD sans ouverture à l'air en le transférant via un capillaire. Nous avons pu valider cette méthode en analysant de cette manière le ligand  $PPh_3$ . Cependant en utilisant cette technique pour analyser des complexes organométalliques nous avons rencontrés de nombreux problèmes techniques avec notamment le bouchage rapide du capillaire. Un développement important est donc nécessaire sur les conditions opératoires telles que : la longueur et le diamètre du capillaire ; le solvant et la concentration des solutions analysées.

## IV. Conclusion

Les complexes de Ni<sup>II</sup> de type [Ni(PP)X<sub>2</sub>] **C26-C29** et **C33** ont pu être caractérisés par HRMS grâce à un analyseur de masse FT-ICR et une ionisation de type ESI en mode positif. Les complexes ont été caractérisés dans des solutions de Tol-DCM ou ACN-DCM. Dans les deux cas les ions [Ni(PP)X]<sup>+</sup> ont été observés. Lorsque l'ACN a été utilisée comme solvant, les ions [Ni(PP)(ACN)X]<sup>+</sup> ont également été observés.

Après activation du complexe **C26** par 15 équivalents d'EADC nous avons, pour la première fois, pu observer les deux formes activées du complexe **C26** : [Ni(dppe)(H)]<sup>+</sup> et [Ni(dppe)(Ethyl)]<sup>+</sup>. Le complexe [Ni(dppe)(Ethyl)]<sup>+</sup> a été identifié à des expériences CID, en comparaison avec la dissociation du complexe [Ni(dppe)(H)(ACN)]<sup>+</sup>.

Malheureusement nous n'avons pas pu observer d'intermédiaire issu de la réaction de ces complexes activés avec l'éthylène car la mise en œuvre de ce dernier est difficile. Nous avons tout de même pu montrer la réactivité de l'intermédiaire [Ni(dppe)(H)]<sup>+</sup> vis-à-vis de l'héxène-1 en observant le produit d'insertion de l'oléfine dans la liaison Ni-H : [Ni(dppe)(Hexyl)]<sup>+</sup>. Ce complexe a également été identifié grâce à des expériences CID.

Finalement, l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN dans des ions [Ni(PP)(X)(ACN)]<sup>+</sup> a été évaluée pour différents ligands X et PP ( X= Cl, Br et H ; PP = dppe, dcpe et (PBU<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) par des expériences CID. L'influence des ligands X et L dans l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN dans les complexes [Ni(PP)(X)(ACN)]<sup>+</sup> est faible.

Toutes les énergies évaluées expérimentalement ont également été évaluées par des études DFT. Les valeurs expérimentales et théoriques sont cohérentes puisqu'on obtient une relation linéaire avec un coefficient de corrélation R<sup>2</sup> correct de 0,92. Le coefficient directeur de la droite est de 13,6 +/- 0,8 (kJ/mol)/%.

## V. Partie expérimentale

### *General considerations*

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-MBraun). Deuterated solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3Å molecular sieves. NMR spectra ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$ ) were measured on a Bruker 300MHz spectrometer at 25°C. GC analyses were performed on a GC Agilent 6850 Series II equipped with a PONA column. Elemental analyses were performed by Stephen Boyer (London Metropolitan University). All reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

### **Mass Spectrometry experiments**

#### *General procedures*

Mass Spectrometry experiment were made on a Thermo LTQ-FT(ICR/MS) with a ESI source. MS-MS experiments were made in Ion Trap detector and HRMS spectra where recorded in the FT-ICR detector.

#### **Analysis of complexes C26-C33**

In the glove box, about 6 mg of complexes **C26-C33** were dissolved in 4mL of DCM. These solution were then diluted with the desired amount of toluene or acetonitrile. The solution was the injected in ESI-MS with a rate of 5 mL/h using a fused silica tubing.

#### **Activation of C26 with EADC**

In the glove box, 1 mL of a solution of **C26** (3,04 mmol/L) in DCM was mixed with 1 mL of a solution of EADC in toluene (47,50 mmol/L). 2mL of acetonitrile was added after about 5 min stirring. The solution was the taken out of the glovebox and injected in ESI-MS with a rate of 5 mL/h using a fused silica tubing.

#### **Reactivity of activated with hexene-1**

Same procedure as activation of **C26** with EADC but acetonitrile is replaced by hexene-1

#### **Fit parameters**

Relative abundance of parent and daughter ions versus the NCE (%) were fitted with sigmoid curves (Boltzmann Model) with the software Origin 7.5. Parameters of the fit of the daughter ions are given in the table below.

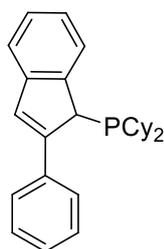
$$f(x) = y_f - \frac{y_f - y_i}{1 + e^{\frac{x-c}{\alpha}}}$$

Ion Parent	Ion Fils	$y_i$	$y_i$ (+/-)	$y_f$	$y_f$ (+/-)	$\alpha$	$\alpha$ (+/-)	$c$	$c$ (+/-)	$R^2$
[Ni(dppe)(H)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	-0,00478	0.03189	0,856	0.02278	1,91902	0,32581	9,19821	0,30343	0.98331
[Ni(dppe)(Ethyl)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	-0,01796	0.03823	0,79293	0.02513	1,85255	0,37075	13,55785	0,43049	0,96447
[Ni(dppe)(Hexyl)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	0,00682	0.01524	0,37136	0.02242	1,64187	0,37505	18,16934	0,41787	0,97285
[Ni(dppe)(Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(Cl)] <sup>+</sup>	0,01071	0.05508	0,98952	0.03617	1,48893	0,31502	8,33321	0,35578	0,96794
[Ni(dppe)(Br)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(Br)] <sup>+</sup>	0,00895	0,05114	0,98638	0,0405	1,57321	0,31579	7,96612	0,35652	0,97186
[Ni(dcpe)(Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dcpe)(Cl)] <sup>+</sup>	0,01291	0,04123	0,97615	0,02671	1,42564	0,25173	6,47666	0,26865	0,98428
[Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)] <sup>+</sup>	0,02011	0,04169	0,85058	0,02938	1,59805	0,29683	7,40616	0,34065	0,97458

For each fit we calculated **a** (slope of the tangent at the inflexion point); **y<sub>c</sub>** (Relative abundance at the inflexion point); **AE<sub>exp</sub>** (%NCE when the tangent at the inflexion point cross the x-axis). The results are given in the table below.

Ion Parent	Ion Fils	<b>a</b>	<b>y<sub>c</sub></b>	<b>AE<sub>exp</sub></b>
[Ni(dppe)(H)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	0,11214	0,42562	5,40
[Ni(dppe)(Ethyl)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	0,10943	0,39949	9,91
[Ni(dppe)(Hexyl)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(H)] <sup>+</sup>	0,05551	0,19202	14,71
[Ni(dppe)(Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(Cl)] <sup>+</sup>	0,16435	0,51869	5,18
[Ni(dppe)(Br)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dppe)(Br)] <sup>+</sup>	0,15532	0,50801	4,70
[Ni(dcpe)(Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(dcpe)(Cl)] <sup>+</sup>	0,16891	0,51225	3,44
[Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)(ACN)] <sup>+</sup>	[Ni(PBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Cl)] <sup>+</sup>	0,12992	0,45485	3,91

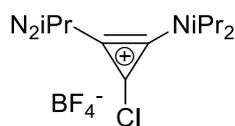
### Synthesis of (2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine



The 2-phenylindene (1.55 g, 7.8 mmol) was dissolved in diethyl ether (50 mL) and cooled to  $-78^{\circ}\text{C}$  in a bath of dry ice in acetone. A solution of *n*-BuLi (1.6M in hexane, 5.0 mL, 8.0 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at the same temperature for 30 minutes, and then for further 3 hours at room temperature. Then, the resulting media was cooled again until  $-60^{\circ}\text{C}$  (dry ice only), and a solution of chlorodicyclohexylphosphine (1.8 g, 7.8 mmol, 1.76 mL) was added slowly. The final mixture was warmed until room temperature and stirred for additional 2 hours. After stirring, the white precipitate (lithium chloride) was removed by filtration over a pad of celite under inert conditions. The solvent was removed by evaporation under vacuum, affording a light yellow solid, that was dissolved in the minimum amount of toluene. This media was taken into the fridge ( $-18^{\circ}\text{C}$ ) in which white crystals were obtained with a yield of 30% (0,50 g).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>)  $\delta$  ppm 0.66–2.06 (m, 20H, CH<sub>2</sub>(Cy)), 2.14 (d, 1H, CH(Cy)), 2.36 (d, 1H, CH(Cy)), 4.54 (s, 1H, CHP), 7.16–7.72 (m, 10H, aromatics).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, *C*<sub>6</sub>*D*<sub>6</sub>)  $\delta$  ppm 11.0.

**Chloro cyclopropenium salt**

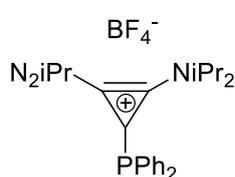
To a solution of tetrachlorocyclopropane (1.0 g, 5.62 mmol) in DCM (10 mL) is added dropwise, at 0°C, the diisopropyl amine (2.52 mL, 18.0 mmol) over 5 min. The orange solution is stirred vigorously for 1h, then 2h at r.t. and finally refluxed for 3h. After cooling down to r.t., HBF<sub>4</sub> (50% mass. in H<sub>2</sub>O, 2.15 mL, 16.9mmol) is added to the mixture. The biphasic media is stirred for 30 min. then diluted with water (5 mL) and organic layer is separated. The aqueous phase is extracted with DCM (2 x 3 mL) and combined organic layers are washed with brine, dried over MgSO<sub>4</sub> then concentrated. The pure chloro cyclopropenium salt is obtained as a beige solid (1.492 g, 74%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 4.13 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, HC=C), 3.85 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, C=CH), 1.40 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 132.3 (2C, C=C), 93.4 (1C, C(Cl)), 58.1 (2C, C=CH), 48.4 (2C, C=CH), 22.6 (4C, CH<sub>3</sub>), 20.75 (4C, CH<sub>3</sub>).

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm -152.8 (B<sup>11</sup> isotopomer), -152.9 (B<sup>10</sup> isotopomer).

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm -1.1.

**Cationic phosphine (L23)**

To a solution of chloro cyclopropenium salt (840 mg, 2.35 mmol) in THF (10 mL) is added, at r.t., the diphenylphosphine (1.22 mL, 7.0mmol) in THF (10 mL). The orange mixture is refluxed overnight then the volatiles are removed under vacuum. The remaining oil is solubilized in DCM, then washed with a saturated solution of NaBF<sub>4</sub> (3 x 10 mL). The organic layer is dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated leading to an orange oil. A precipitate is formed by addition of Et<sub>2</sub>O (5 mL), which is washed with Et<sub>2</sub>O (3 x 5 mL) then dried under high vacuum. The expected phosphine (**L23**) is obtained as a white solid (898 mg, 1.77 mmol, 75%)

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 7.55-7.39 (m, 10H), 4.10 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, H<sub>CH</sub>), 3.42 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, H<sub>CH</sub>), 1.36 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, H<sub>CH</sub>), 1.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, H<sub>CH</sub>).

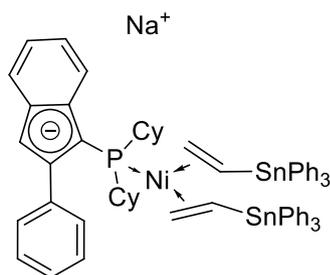
<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm 139.2 (2C, C<sub>Ar</sub>), 134.2 (d, *J* = 21.3 Hz, 4C, C<sub>Ar</sub>), 131.3 (2C, C<sub>Ar</sub>), 131.0 (d, *J* = 7.4 Hz, 2C, C=C), 130.0 (d, *J* = 7.9 Hz, 4C, C<sub>Ar</sub>), 106.5 (d, *J* = 67.1 Hz, 1C, C<sub>C+</sub>), 21.5 (4C, C<sub>Me</sub>), 21.1 (d, *J* = 3.80 Hz, 4C, C<sub>Me</sub>)

<sup>19</sup>F-NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) -152.8 (B<sup>11</sup> isotopomer), -152.9 (B<sup>10</sup> isotopomer).

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) δ ppm -24.6.

<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ ppm -1.1.

**[Ni((anionic-2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine)(H<sub>2</sub>C=CHSnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][Na<sup>+</sup>] (C24)**

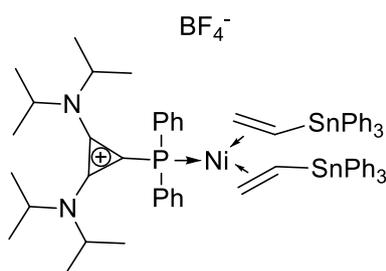


The base, *t*BuONa (66 mg, 0.68 mmol), was dissolved in 5 mL of toluene and then filtrated through a syringe disk. (2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine (70 mg, 0.18 mmol) was added and stirred during 15 minutes at room temperature. Then, Ni(COD)<sub>2</sub> (50 mg, 0,18 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene and added into the first solution. The final step, consisted on adding a solution of triphenylvinyltin (137 mg, 0.36 mmol), dissolved in a minimum quantity of toluene, into the above medium. The final mixture was stirred at room temperature for further 30 minutes. Toluene was removed by evaporation, and the oil was dissolved in 10 mL of pentane. The mixture was concentrated under vacuum, without permitting formed any solid particles, and taken inside the fridge (-18°C) overnight. A yellow precipitate was obtained, filtered and dried under vacuum. An amount of 90 mg was obtained, with a yield of 41%.

<sup>31</sup>P-NMR (300 MHz, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) δ ppm 33,5 (J<sub>P-Sn</sub> = 31.6 Hz).

**[Ni(P(Ph)<sub>2</sub>(cyclopropenium))][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (C25)**

Cationic phosphine (**L23**) (92 mg, 0.20 mmol), and Ni(cod)<sub>2</sub> (50 mg, 0.18 mmol) are suspended in 3 mL of a mixture Toluene/Et<sub>2</sub>O (5/5). At -20°C, a solution of triphenylvinyltin (137 mg, 0.36 mmol) in 1.5 mL of toluene is added slowly. After 3h of stirring, the solvent is evaporated at -20°C. The solid is dissolved in toluene and the particles formed are filtrated. Toluene is then evaporated and the solid is washed with cold pentane. 121 mg (51%) of a light yellow solid is obtained.



<sup>31</sup>P-NMR (121MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ ppm 35.9 (J<sub>P-Sn</sub> = 31.5 Hz)

## Références

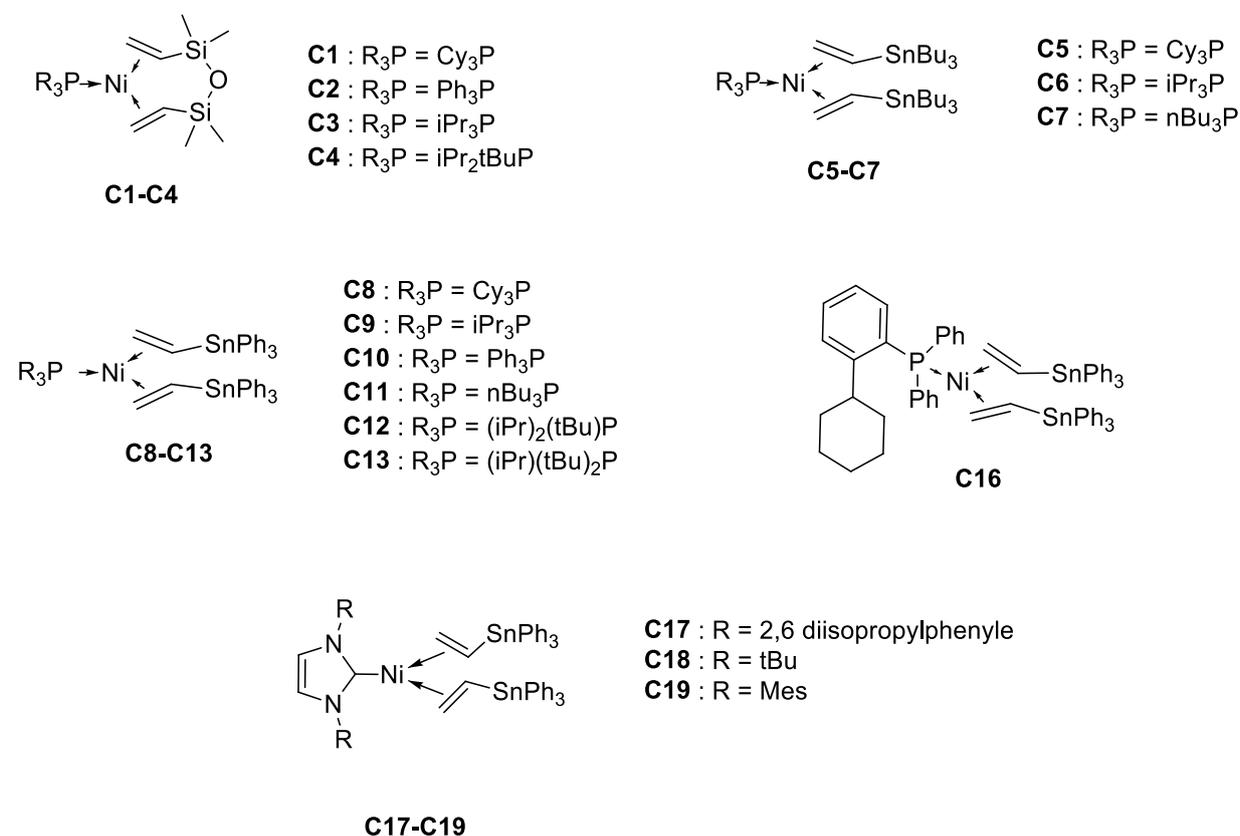
- [1] C. O. Carter, (1980) US 4242531 (1985) US 4538018.
- [2] E.-L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *Journal of mass spectrometry : JMS* **2010**, *45*, 1253.
- [3] a) N. Vinokur, V. Ryzhov, *J. Mass Spec.* **2004**, *39*, 1268; b) T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384; c) J. Zhang, J. S. Brodbelt, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc. Mas. Spec.* **2005**, *16*, 139.
- [4] J. Reséndiz-Muñoz, M. A. Corona-Rivera, J. L. Fernández-Muñoz, M. Zapata-Torres, A. Márquez-Herrera, V. M. Ovando-Medina, *Bull Mater Sci* **2017**, *40*, 1043.
- [5] a) L. S. Santos, J. O. Metzger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 977; b) L. S. Santos, J. O. Metzger, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **2008**, *22*, 898.
- [6] a) D. Lesage, A. Milet, A. Memboeuf, J. Blu, A. E. Greene, J.-C. Tabet, Y. Gimbert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1939; b) E. C. Meurer, L. G. Cabrini, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, *J. Mass Spec.* **2006**, *41*, 735; c) R. Thota, D. Lesage, Y. Gimbert, L. Giordano, S. Humbel, A. Milet, G. Buono, J.-C. Tabet, *Organometallics* **2009**, *28*, 2735; d) M. J. Woolley, G. N. Khairallah, G. da Silva, P. S. Donnelly, B. F. Yates, O'Hair, Richard A. J., *Organometallics* **2013**, *32*, 6931.
- [7] L. Chen, G.-A. Yu, F. Li, X. Zhu, B. Zhang, R. Guo, X. Li, Q. Yang, S. Jin, C. Liu et al., *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1768.
- [8] M. Alcarazo, *Chemistry* **2014**, *20*, 7868.
- [9] a) H.D Beckey, H. R. Schulten, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 425; b) *J. Mass Spec. and Ion Phys.* **1969**, *2*, 495.
- [10] J. H. Gross, N. Nieth, H. B. Linden, U. Blumbach, F. J. Richter, M. E. Tauchert, R. Tompers, P. Hofmann, *Anal. and Bioanal. Chem.* **2006**, *386*, 52.

## **Conclusion générale et perspectives**



Du fait de l'importance des  $\alpha$ -oléfines courtes dans les industries chimiques et pétrochimiques, le développement de nouveaux systèmes catalytiques permettant d'y accéder sélectivement est nécessaire. Pour des raisons différentes, la substitution des systèmes homogènes au chrome et au titane est souhaitable. Un métal de substitution de choix est le nickel. Cependant, aujourd'hui, les systèmes au nickel ne sont pas sélectifs. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour y parvenir et l'objectif de cette thèse est de concevoir un complexe de nickel qui permettrait de promouvoir un cycle catalytique faisant intervenir un intermédiaire métallacyclique et pourrait ainsi permettre d'accéder à des sélectivités élevées.

La première approche, décrite dans le chapitre II, a été d'accéder à l'intermédiaire clé du mécanisme métallacyclique  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  à partir de complexes de  $\text{Ni}^0$  trigonaux isolés et stabilisés par des oléfines sous la forme  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{oléfine})_2]$ . Différents ligands L et différentes oléfines ont été considérés. Les complexes **C1-C19** ont été synthétisés par substitution de ligands à partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ . Tous les complexes ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  et certains par analyse élémentaire et DRX (Figure 111).

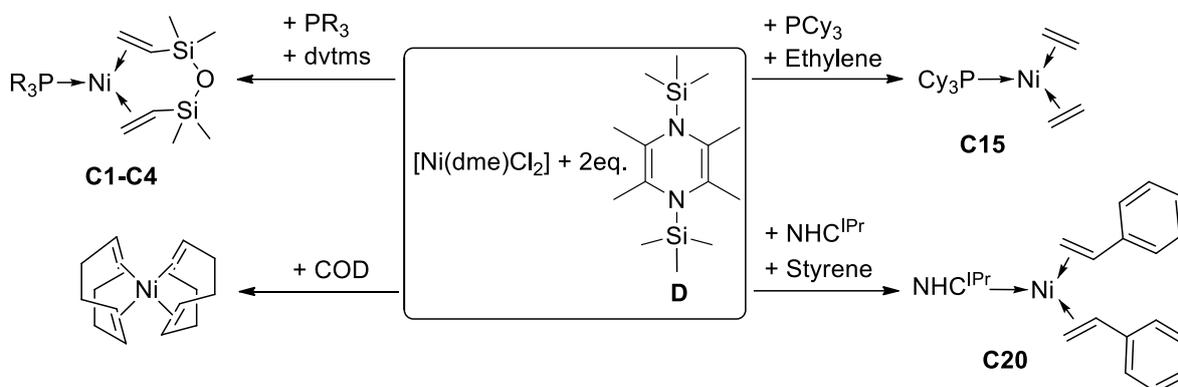


**Figure 111** Complexes synthétisés par substitution de ligand à partir de  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$

L'objectif a ensuite été de substituer les oléfines stabilisantes par l'éthylène pour accéder à l'intermédiaire d'intérêt  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Nous avons montré que le ligand dtvms n'était pas déplacé par l'éthylène même à  $50^\circ\text{C}$  sous 5 bar d'éthylène. D'autre part, nous avons montré que les ligands vinyl-Sn dans les complexes **C5-C7**, **C9**, **C12-C13**, et **C16-C17** sont déplacés sous 5 bar d'éthylène à température ambiante. Un équilibre est formé entre les espèces  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{tpvt})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{tpvt})(\text{C}_2\text{H}_4)]$  et  $[\text{Ni}(\text{L})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ . Nous avons en particulier étudié la cinétique de substitution à partir du complexe **C8** par RMN  $^{31}\text{P}$  et nous avons montré

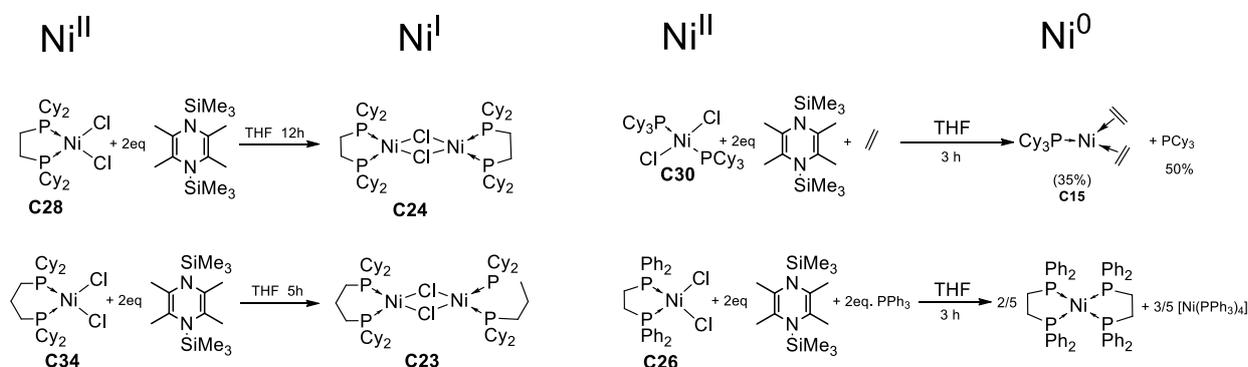
expérimentalement que le mécanisme est de type dissociatif. L'énergie d'activation de la substitution a été évalué à  $\Delta G^\ddagger = 23,1$  kcal/mol. Tous ces résultats ont été confirmés par une étude DFT complète. La réactivité des complexes **C1-C3**, **C8-C13**, **C16** et **C17** a finalement été évaluée sous 30 bar d'éthylène et à 45°C. Aucun produit d'oligomérisation n'a été identifié.

Afin de nous affranchir de l'utilisation des oléfines stabilisantes qui peuvent potentiellement être inhibitrices de la catalyse, nous avons ensuite décrit dans le chapitre III le développement d'une méthode d'accès à du Ni<sup>0</sup> « nu » par réduction organique de Ni<sup>II</sup>. Récemment, Mashima et al. ont décrit l'utilisation de réducteurs organiques pour la réduction de divers métaux de transition en particules métalliques correspondantes. Nous avons montré que cette méthode pouvait également être utilisée pour la synthèse de complexes organométalliques en introduisant différents types de ligands. Nous avons pu ainsi isoler les complexes **C1-C4**, **C15** et **C20** ainsi que le complexe de Ni<sup>0</sup> de référence, le [Ni(cod)<sub>2</sub>] (Figure 112). Cette méthode de réduction est innovante et directe. Elle permet de s'affranchir de l'utilisation de réducteurs métalliques qui produisent des sels inorganiques.



**Figure 112** Complexes de Ni<sup>0</sup> synthétisés par réduction organique de Ni<sup>II</sup>

Nous avons montré que lorsque la réduction est conduite avec un seul équivalent de **D**, une espèce paramagnétique de Ni est formée. Cette espèce paramagnétique peut être attribuée à du Ni<sup>I</sup> formé par comproportionation de Ni<sup>0</sup> et de Ni<sup>II</sup>. Lorsque les complexes de Ni<sup>II</sup> possèdent des ligands bidentes avec des groupements cyclohexyles (dcpp et dcpe), la réduction par deux équivalents de **D** conduit au Ni<sup>I</sup> (Figure 113).



**Figure 113** Réduction de divers complexes de Ni<sup>II</sup> par **D**

Le mélange d'un ligand L, de Ni<sup>II</sup> et de deux équivalents du réducteur D en présence de 30 bars d'éthylène et à 45°C conduit à la dimérisation sélective de l'éthylène en butènes. Ce résultat intéressant laisse à penser que le complexe [Ni(L)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] est l'espèce active. Cependant, lorsque l'espèce isolée [Ni(L)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] est placée sous 5 bar d'éthylène aucune réaction n'est observée. L'activité catalytique est donc due à une espèce transitoire formée au cours de la réduction. Une étude DFT a montré que le niveau d'énergie de l'état de transition de l'étape clé de couplage oxydant de deux molécules d'éthylène a été localisé à 70kcal/mol au-dessus de l'intermédiaire [Ni(L)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (pour L = PMe<sub>3</sub>). Ce résultat confirme l'absence de réactivité.

Nous nous sommes alors attachés à synthétiser et isoler des complexes de Ni<sup>I</sup> stabilisés par des ligands σ-donneurs. Le complexe **C23** a été obtenu par réduction organique de **C34** et il a été caractérisé par RPE en comparaison avec la littérature (Figure 113). D'autre part, le complexe Ni<sup>I</sup>-NHC **C25** a été obtenu par comproportionation de Ni<sup>0</sup> et de Ni<sup>II</sup>. Des sels de thallium (TIPF<sub>6</sub>) et d'argent (AgNTf<sub>2</sub>) ont été utilisés pour l'abstraction d'halogénure sur les complexes **C23** et **C25**. Les complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques formés sont paramagnétiques et donc non observables par RMN. L'abstraction d'halogénure par le sel de thallium sur le complexe **C25** a pu être confirmée par SM puisque l'espèce cationique stabilisée par une molécule de THF a été observée (Schéma 49).

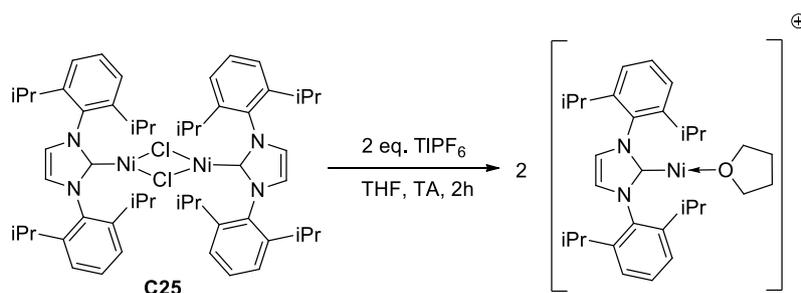


Schéma 49 Accès à un complexe de Ni<sup>I</sup> cationique par abstraction d'halogénure

En plaçant sous pression d'éthylène les espèces cationiques issues des complexes **C23** et **C25**, nous avons observé la formation de produits d'oligomérisation. Dans tous les cas, le système n'est pas sélectif puisque des mélanges C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub> d'environ 1/1 sont obtenus. Cependant au vu de la nature des sous-produits de la réaction, il semblerait que le mécanisme d'oligomérisation soit bien métallacyclique. Par une étude DFT nous avons pu montrer que dans ce cas le niveau d'énergie de l'état de transition de l'étape de couplage oxydant de deux molécules d'éthylène sur le fragment [LNi]<sup>+</sup> est de 29 kcal/mol (pour L=dcpp), ce qui signifie que cette étape devrait être réalisable dans des conditions expérimentales classiques.

Finalement, nous avons travaillé sur le développement de méthodes d'observation d'intermédiaires réactionnels par SM. Nous avons, dans un premier temps pu caractériser des complexes de Ni<sup>II</sup> de type [Ni(PP)X<sub>2</sub>] (avec PP = (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou R<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PR<sub>2</sub>) par HRMS avec une ionisation ESI en mode positif. Nous nous sommes ensuite intéressés à un système d'oligomérisation bien connu : un complexe [Ni(PP)X<sub>2</sub>] activé par l'EADC (Schéma 50). Pour la première fois, nous avons pu observer les formes actives en oligomérisation de l'éthylène. Cependant, les espèces [Ni(PP)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(H)] et [Ni(PP)(Ethyl)] ayant la même formule brute elles ne sont pas différenciables en HRMS. Elles ont pu être différenciées grâce à des expériences

CID qui nous ont permis d'accéder à l'énergie de dissociation du complexe considéré. Ainsi, en comparaison avec d'autres complexes et avec l'appui d'une étude DFT nous avons pu identifier le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$ .

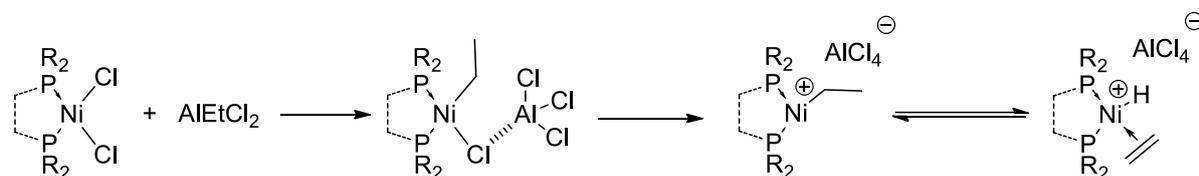


Schéma 50 Mécanisme d'activation d'un complexe de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  de type  $[\text{Ni}(\text{PP})\text{Cl}_2]$  par l'EADC

Nous avons ensuite étudié la réactivité des complexes activés avec l'éthylène. Malheureusement, les différentes techniques testées n'ont pas permis d'observer de produit d'insertion de l'éthylène. En revanche, nous avons pu observer le produit d'insertion de l'hexène-1 dans la liaison Ni-H du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  et identifier le complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$ . Nous avons montré que l'énergie de dissociation du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$  en  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$  est bien plus faible que celle du complexe  $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Hexyl})]^+$ . Ce résultat a pu être confirmé par une étude DFT.

Finalement, nous avons pu évaluer grâce à des processus CID en SM l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN dans un certain nombre de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  cationiques de type  $[\text{Ni}(\text{PP})(\text{ACN})\text{X}]^+$ . Nous avons donc mis en place une méthode d'évaluation de l'énergie de dissociation de complexes de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  en corrélant les énergies observées expérimentalement et celles évaluées par DFT (relation linéaire avec un coefficient de corrélation  $R^2=0,92$ ).

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ouvrent également certaines perspectives. En effet, la méthode de réduction organique utilisée pour la synthèse de complexes de Ni à différents degrés d'oxydation devrait pouvoir être étendue à la synthèse de complexes organométalliques d'autres métaux de transition et avec des ligands variés. D'autre part, cette méthode de réduction qui permet d'accéder à du Ni « nu » a été évaluée ici dans la réaction d'oligomérisation, mais, elle pourrait être étendue à des réactions catalysées par des complexes de  $\text{Ni}^0$  de type couplage C-C ou activation C-H.<sup>1</sup>

D'autre part, si les travaux présentés dans le chapitre IV nous ont permis de proposer un mécanisme métallacyclique pour la dimérisation de l'éthylène avec un complexe de  $\text{Ni}^{\text{I}}$  cationique, des expériences supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir l'affirmer avec certitude. En effet, l'idéal serait de pouvoir caractériser le métallacycle de  $\text{Ni}^{\text{III}}$  et la SM pourrait être une technique adaptée. D'autre part, les intermédiaires réactionnels étant paramagnétiques ils ne peuvent pas être observés par RMN. Cependant, des développements sont en cours au niveau de la RMN paramagnétique<sup>2</sup> et cette technique pourrait nous permettre de les observer. Finalement, l'analyse par spectrométrie de masse des différents isotopomères formés par

<sup>1</sup> S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, 509, 299

dimérisation d'un mélange 1 /1 d'éthylène et de perdeutéroéthylène pourrait également nous permettre de conclure.<sup>3</sup>

Concernant les développements en SM décrits dans le chapitre V, la comparaison des énergies de liaison Ni-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vs Ni-butène vs Ni-solvant ou encore des énergies de certaines étapes élémentaires comme la β-H élimination avec différents systèmes catalytiques pourraient nous donner des éléments de compréhension mécanistiques.

---

<sup>2</sup> B. Burcher, K. J. Sanders, L. Benda, G. Pintacuda, E. Jeanneau, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, H. Olivier-Bourbigou, P.-A. R. Breuil, *Organometallics* **2017**, *36*, 605

<sup>3</sup> J. A. Suttill, D. S. McGuinness, *Organometallics* **2012**, *31*, 7004