

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^{II}-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^{II}-halogénure activé par l'EADC

Comme décrit dans le chapitre I, l'activation de Ni^{II} 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^{II} activé par l'EADC en présence de la phosphine PBu₃.^[1] 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^{II}-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^{II} de type [Ni(PP)(X)₂]. 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, H₂O, 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).

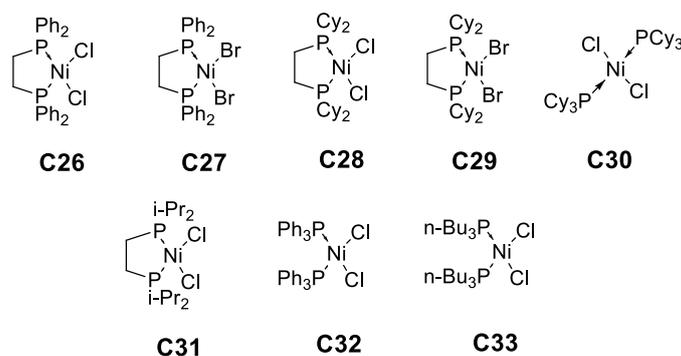


Figure 93 Complexes analysés par ESI-HRMS

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.

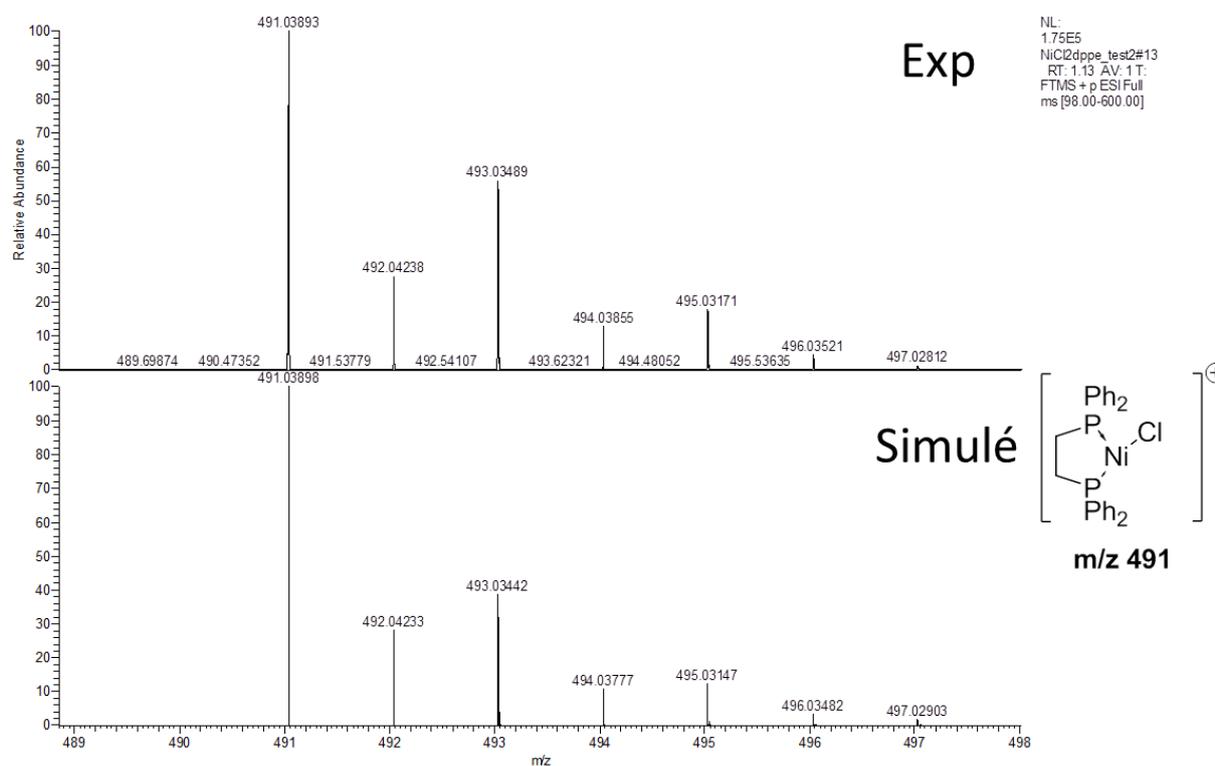


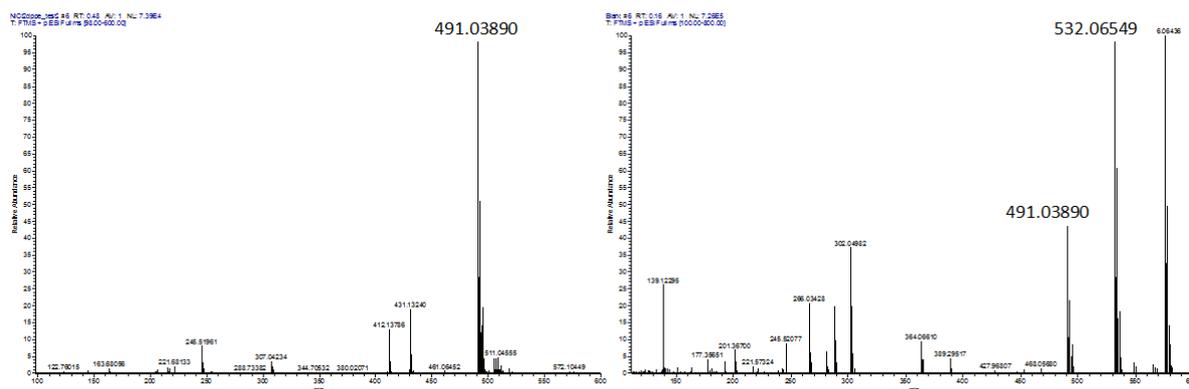
Figure 94 Massif isotopique expérimental (en haut) et simulé (en bas) de l'ion de m/z 491

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)
26	[C26-Cl] ⁺	491,03937	491,03952	0,3
27	[C27-Br] ⁺	534,98916	534,98846	1,3
28	[C28-Cl] ⁺	515,22732	515,22310	8,1
29	[C29-Br] ⁺	559,17699	559,17626	1,3
30	Aucun signal identifié			
31	Aucun signal identifié			
32	Aucun signal identifié			
33	[C33-Cl] ⁺	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**]⁺ 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^{II}-halogénure par l'EADC

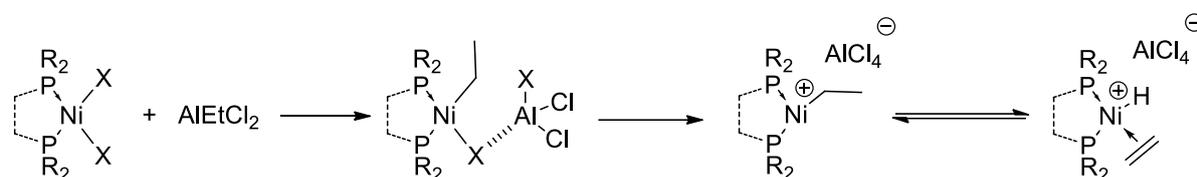
Après avoir pu caractériser un certain nombre de complexes de Ni^{II} par HRMS, nous nous sommes focalisés sur l'étape d'activation d'un complexe du Ni^{II} par l'EADC. Nous avons décidé de faire notre étude du mécanisme d'activation sur le complexe **C26**. En réacteur semi-batch, comme attendu, le 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 _{C₂H₄} Conso	Activité (kg/g _{Ni} .h)	C4 (%pds)	C6 (%pds)	C8 ⁺ (%pds)	1-C4 (%)	1-C6 (%)
NiCl ₂ dppe	EADC (15)	12,5	45	35,4g	290	91,2	8,3	0,5	26,3	3,8

Conditions : n_{Ni} = 10 μmol, 20 bars C₂H₄, 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^{II} 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)]⁺ issu de l'activation du complexe **C26**. L'ion de m/z 498 est attribué au complexe [Ni(dppe)(H)(ACN)]⁺ 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)]⁺

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.

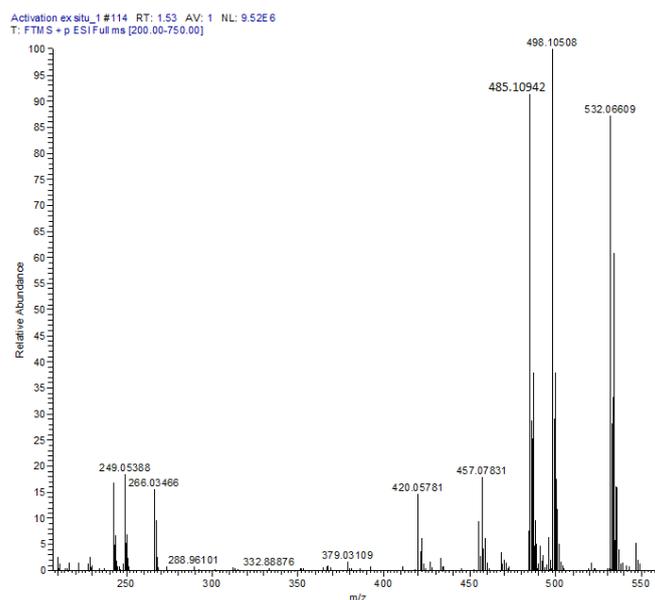
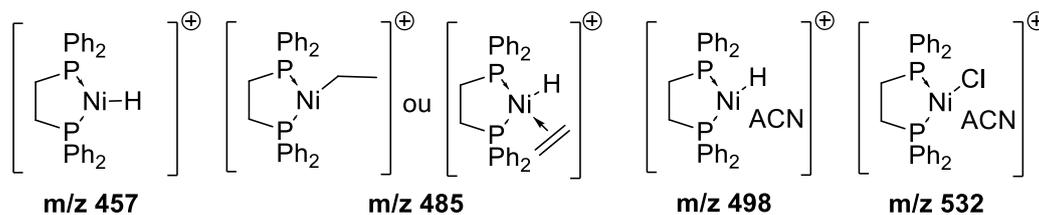
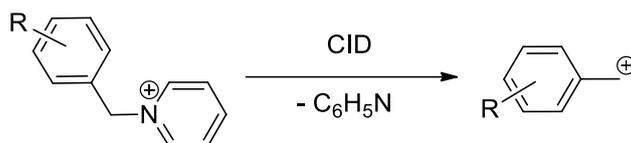


Figure 96 Ions observés après activation du complexe **C26** par l'EADC en présence d'acétonitrile

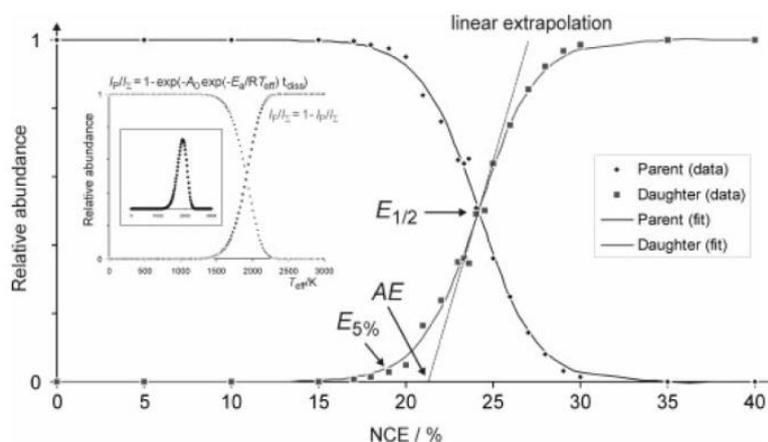
Afin de pouvoir discriminer entre ces deux structures, nous avons réalisé des expériences CID dans le piège ionique.

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.

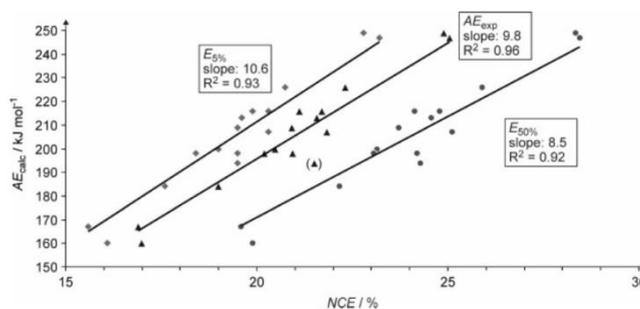
Dernièrement, Schröder et al. ont développé une méthode qui permettait d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction présentée dans le Schéma 48 par des expériences CID.^[2]

Schéma 48 Réaction étudiée par Schröder et al. par CID^[2]

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.^[2]

Plusieurs articles proposent de s'appuyer sur $E_{50\%}$ ^[3] 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.^[2]

Figure 98 Relation entre les valeurs de NCE et l'énergie d'activation du système dans l'étude de Schröder et al.^[2]

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.

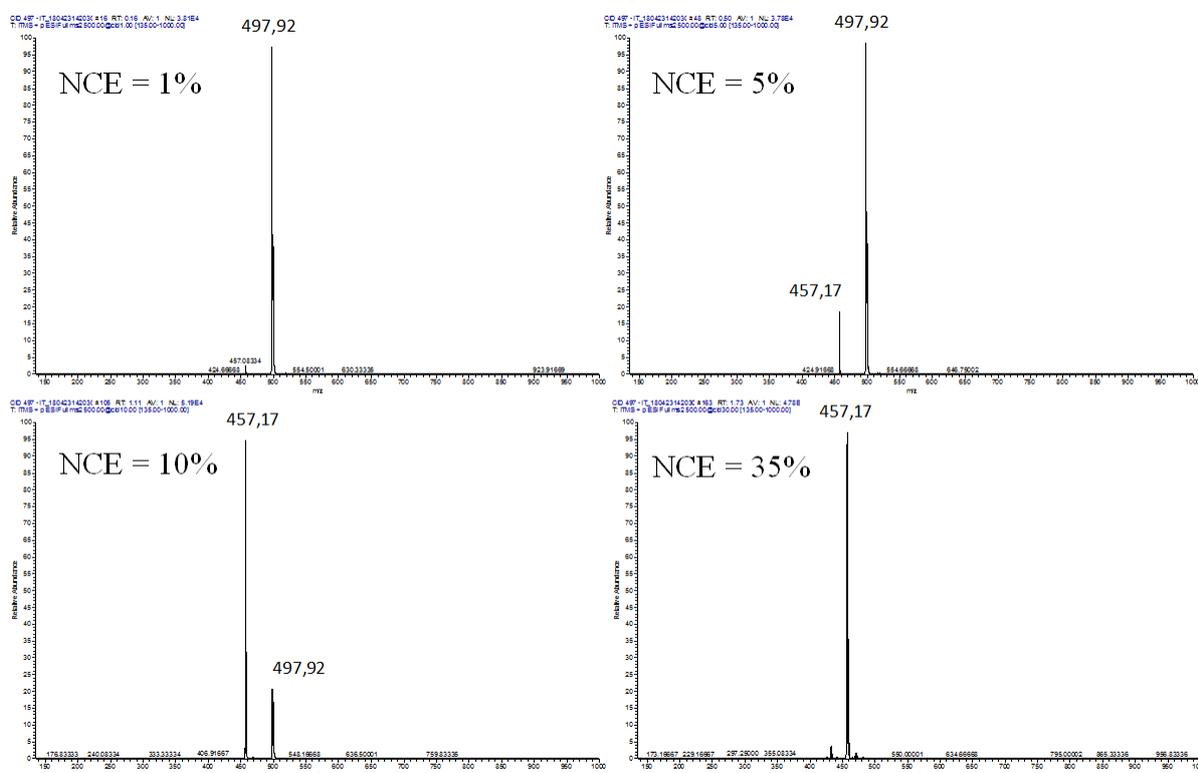


Figure 99 Spectres de masse de CID sur l'ion m/z 498 $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ à différents NCE (%)

En faisant varier la valeur du NCE avec un pas de 1%, comme attendu, les abondances relatives ($\frac{I_{\text{ion}}}{\sum I}$) 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).^[4] y_f et y_i sont les valeurs des asymptotes vers $+\infty$ et 0 respectivement. c représente l'abscisse du point d'inflexion et α 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 $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$.

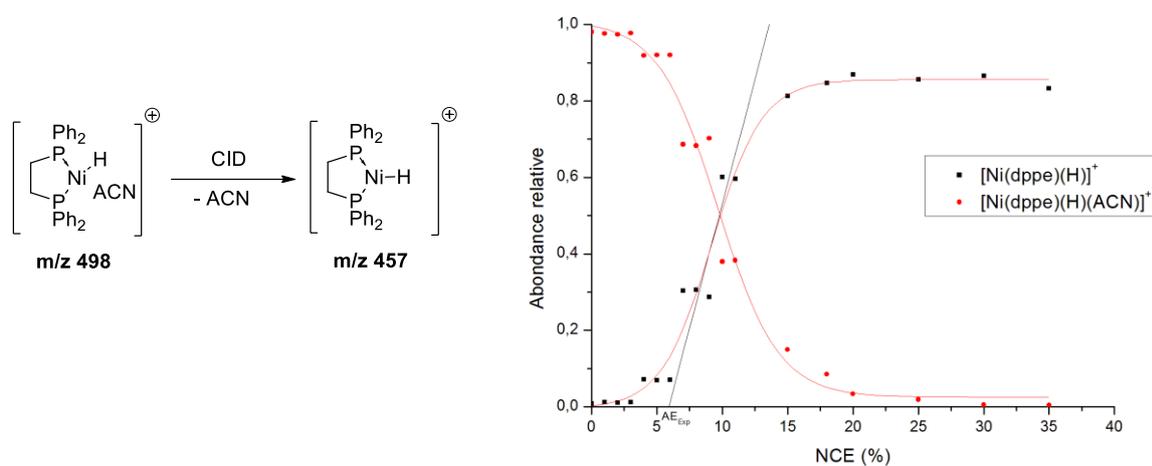


Figure 100 Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de m/z 532 est soumis à un processus CID

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 $AE_{\text{exp}} = 9,91\%$.

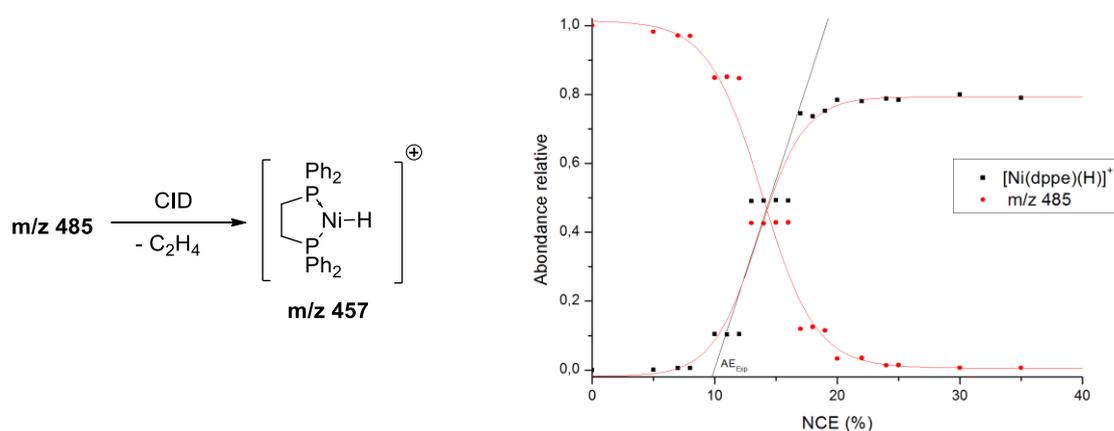


Figure 101 Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de m/z 485 est soumis à un processus CID

Ces expériences nous ont permis de montrer que l'énergie de dissociation du ligand ACN dans le complexe $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$ ($A_{\text{E}_{\text{exp}}} = 5,40\%$) est inférieure à l'énergie de dissociation de l'ion de m/z 485 ($A_{\text{E}_{\text{exp}}} = 9,90\%$). Or étant donné que le ligand ACN est fortement σ -donneur, l'énergie de liaison Ni-ACN est plus importante que celle de la liaison Ni-C₂H₄. 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).

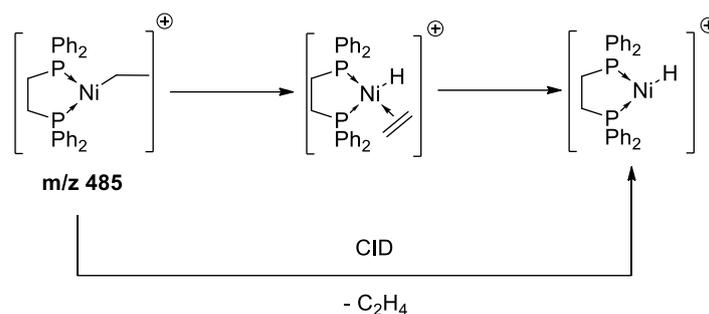


Figure 102 Possible mécanisme lorsque l'ion de m/z 485 est soumis à un processus CID

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.

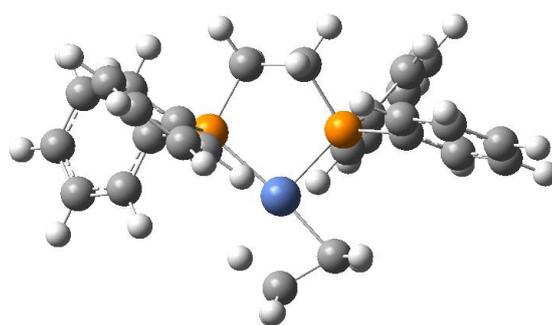


Figure 103 Structure optimisée à partir du complexe $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ B3PW91/LanL2DZ(Ni)/6-31G*(C,H,P)

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^{II} 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 AE_{exp} en traçant la tangente au point d'inflexion de la sigmoïde : $\text{AE}_{\text{exp}} = 3,44\%$.

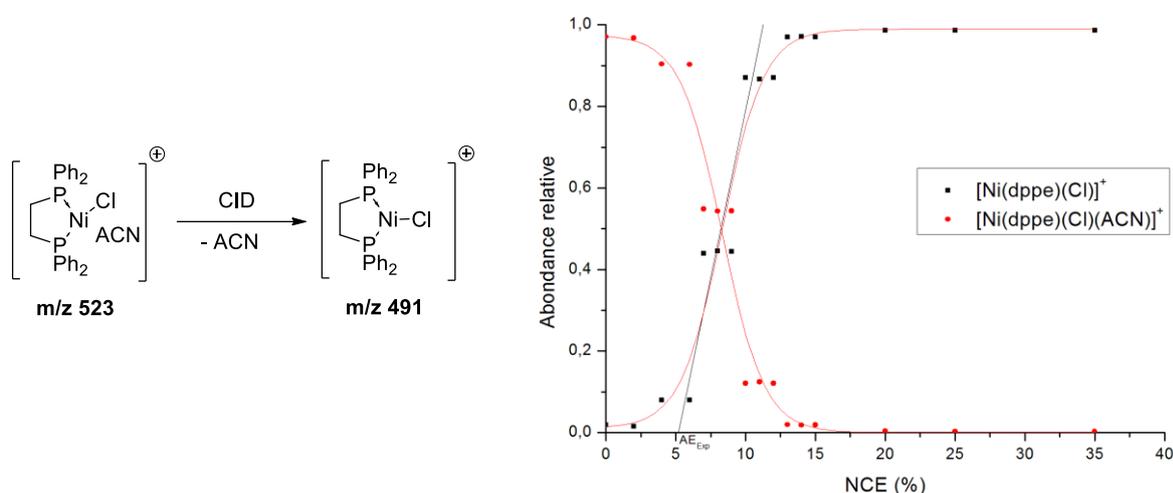


Figure 104 Abondance relative des ions parents et fils en fonction du NCE lorsque l'ion de m/z 532 est soumis à un processus CID

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 AE_{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 AE_{exp} semblables pour les ligands alkyl-phosphines PBu_3 et dcpe (3,9 et 3,4%) et un AE_{exp} supérieur avec l'aryl-phosphine dppe (5,1%). Étant donné que la liaison Ni-ACN est principalement due au caractère σ -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 AE_{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.

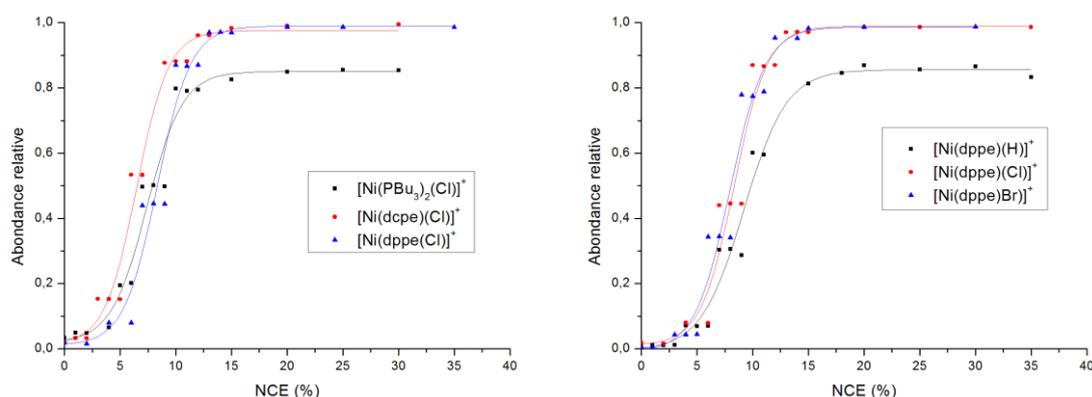


Figure 105 Comparaison des abondances relatives des ions fils pour étudier l'influence des ligand L (a) et X (b) sur l'énergie de dissociation de la liaison Ni-ACN

De manière similaire à celle décrite précédemment, nous avons également évalué les ΔG 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 Ni^{II}

Ion Parent	Ion Fils	AE_{Exp} (%)	ΔG_{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 : $[\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2] + \text{MAO}$.^[5] 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.^[6] 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.

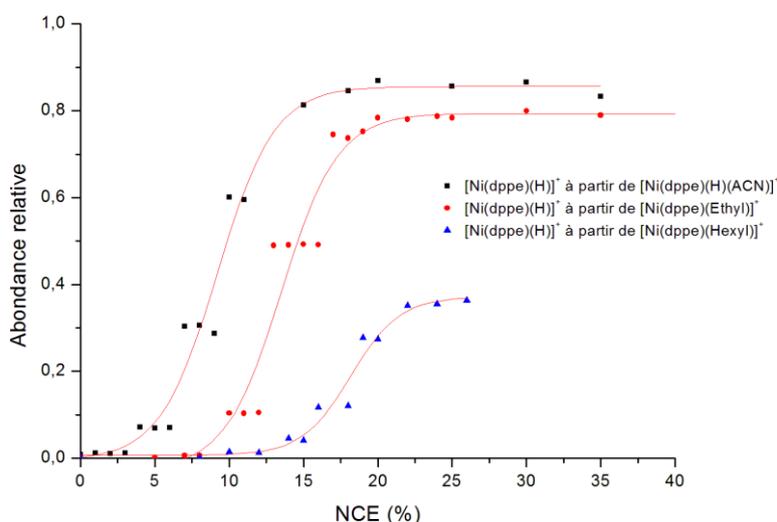


Figure 107 Comparaison des abondances relatives du complexe $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})]^+$ à partir des ions $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{H})(\text{ACN})]^+$, $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$ et m/z 541

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_{exp}) et ceux obtenus par le calcul (ΔG_{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_{Exp}) et calculées par DFT (ΔG_{calc})

Ion parent	Ion fils	AE_{exp} (%)	ΔG_{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 Ni^{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.

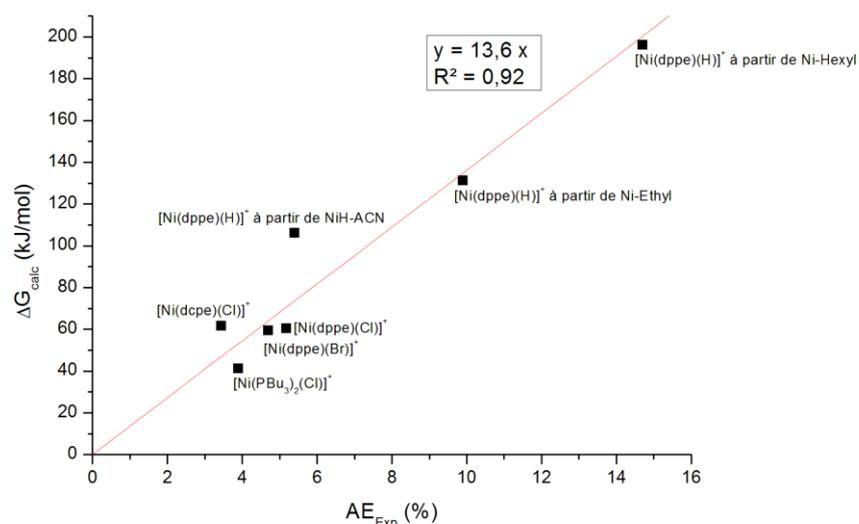


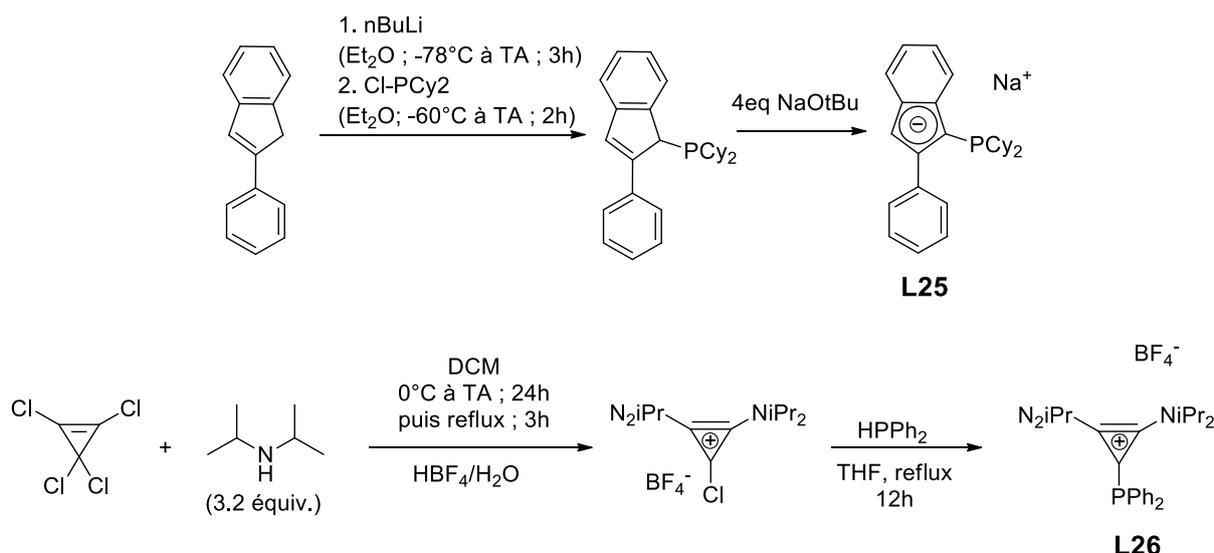
Figure 108 Représentation des enthalpies libres de dissociation calculées par DFT (ΔG_{calc}) en fonction des AE observées expérimentalement pour les différents complexes étudiés

III. Vers l'observation d'intermédiaires neutres en SM

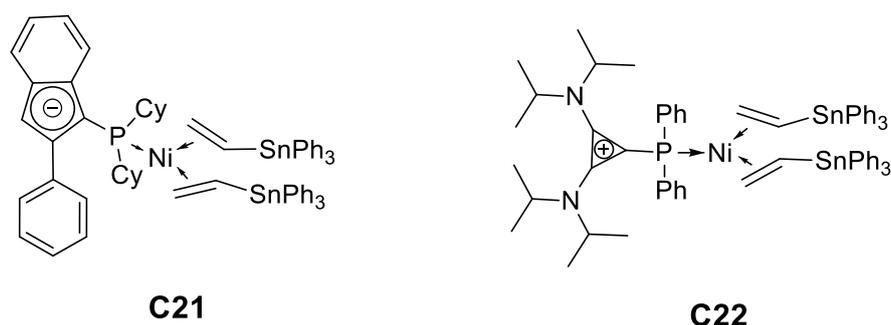
Certains complexes de par leurs structures ou leur sensibilité sont difficilement ionisables par électrospray, qui est une source qui fonctionne à pression atmosphérique. Dans ce cas l'observation d'intermédiaires réactionnels est quasiment impossible. Nous avons donc travaillé sur le développement d'autres 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**^[7] et **L26**^[8]. 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 Ni⁰ 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.^[9] 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).^[10] 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^{II} de type [Ni(PP)X₂] **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]⁺ ont été observés. Lorsque l'ACN a été utilisée comme solvant, les ions [Ni(PP)(ACN)X]⁺ 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)]⁺ et [Ni(dppe)(Ethyl)]⁺. Le complexe [Ni(dppe)(Ethyl)]⁺ a été identifié à des expériences CID, en comparaison avec la dissociation du complexe [Ni(dppe)(H)(ACN)]⁺.

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)]⁺ vis-à-vis de l'héxène-1 en observant le produit d'insertion de l'oléfine dans la liaison Ni-H : [Ni(dppe)(Hexyl)]⁺. 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)]⁺ a été évaluée pour différents ligands X et PP (X= Cl, Br et H ; PP = dppe, dcpe et (PBU₃)₂) 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)]⁺ 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 R² 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 (^1H , ^{31}P and ^{13}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.

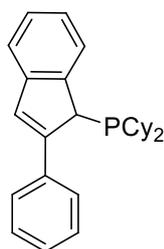
$$f(x) = y_f - \frac{y_f - y_i}{1 + e^{\frac{x-c}{\alpha}}}$$

Ion Parent	Ion Fils	y_i	y_i (+/-)	y_f	y_f (+/-)	α	α (+/-)	c	c (+/-)	R^2
[Ni(dppe)(H)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	-0,00478	0.03189	0,856	0.02278	1,91902	0,32581	9,19821	0,30343	0.98331
[Ni(dppe)(Ethyl)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	-0,01796	0.03823	0,79293	0.02513	1,85255	0,37075	13,55785	0,43049	0,96447
[Ni(dppe)(Hexyl)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	0,00682	0.01524	0,37136	0.02242	1,64187	0,37505	18,16934	0,41787	0,97285
[Ni(dppe)(Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(Cl)] ⁺	0,01071	0.05508	0,98952	0.03617	1,48893	0,31502	8,33321	0,35578	0,96794
[Ni(dppe)(Br)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(Br)] ⁺	0,00895	0,05114	0,98638	0,0405	1,57321	0,31579	7,96612	0,35652	0,97186
[Ni(dcpe)(Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(dcpe)(Cl)] ⁺	0,01291	0,04123	0,97615	0,02671	1,42564	0,25173	6,47666	0,26865	0,98428
[Ni(PBu ₃) ₂ (Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(PBu ₃) ₂ (Cl)] ⁺	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_c** (Relative abundance at the inflexion point); **AE_{exp}** (%NCE when the tangent at the inflexion point cross the x-axis). The results are given in the table below.

Ion Parent	Ion Fils	a	y_c	AE_{exp}
[Ni(dppe)(H)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	0,11214	0,42562	5,40
[Ni(dppe)(Ethyl)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	0,10943	0,39949	9,91
[Ni(dppe)(Hexyl)] ⁺	[Ni(dppe)(H)] ⁺	0,05551	0,19202	14,71
[Ni(dppe)(Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(Cl)] ⁺	0,16435	0,51869	5,18
[Ni(dppe)(Br)(ACN)] ⁺	[Ni(dppe)(Br)] ⁺	0,15532	0,50801	4,70
[Ni(dcpe)(Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(dcpe)(Cl)] ⁺	0,16891	0,51225	3,44
[Ni(PBu ₃) ₂ (Cl)(ACN)] ⁺	[Ni(PBu ₃) ₂ (Cl)] ⁺	0,12992	0,45485	3,91

Synthesis of (2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine

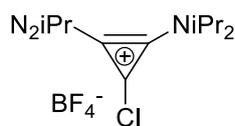


The 2-phenylindene (1.55 g, 7.8 mmol) was dissolved in diethyl ether (50 mL) and cooled to -78°C in a bath of dry ice in acetone. A solution of *n*-BuLi (1.6M in hexane, 5.0 mL, 8.0 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred at the same temperature for 30 minutes, and then for further 3 hours at room temperature. Then, the resulting media was cooled again until -60°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°C) in which white crystals were obtained with a yield of 30% (0,50 g).

¹H-NMR (300 MHz, *C*₆*D*₆) δ ppm 0.66–2.06 (m, 20H, CH₂(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).

³¹P-NMR (121 MHz, *C*₆*D*₆) δ 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., HBF₄ (50% mass. in H₂O, 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 MgSO₄ then concentrated. The pure chloro cyclopropenium salt is obtained as a beige solid (1.492 g, 74%).

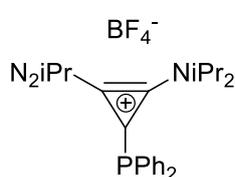
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 4.13 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, HC=C), 3.85 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, C=CH), 1.40 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) 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, CH₃), 20.75 (4C, CH₃).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ ppm -152.8 (B¹¹ isotopomer), -152.9 (B¹⁰ isotopomer).

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃) 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 NaBF₄ (3 x 10 mL). The organic layer is dried over MgSO₄ and concentrated leading to an orange oil. A precipitate is formed by addition of Et₂O (5 mL), which is washed with Et₂O (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%)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm 7.55-7.39 (m, 10H), 4.10 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, H_{CH}), 3.42 (sept, *J* = 6.8 Hz, 2H, H_{CH}), 1.36 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, H_{CH}), 1.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 24H, H_{CH}).

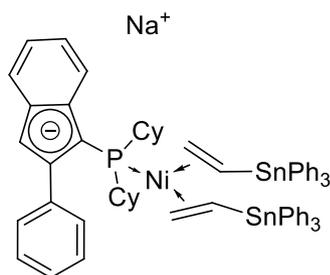
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ ppm 139.2 (2C, C_{Ar}), 134.2 (d, *J* = 21.3 Hz, 4C, C_{Ar}), 131.3 (2C, C_{Ar}), 131.0 (d, *J* = 7.4 Hz, 2C, C=C), 130.0 (d, *J* = 7.9 Hz, 4C, C_{Ar}), 106.5 (d, *J* = 67.1 Hz, 1C, C_{C+}), 21.5 (4C, C_{Me}), 21.1 (d, *J* = 3.80 Hz, 4C, C_{Me})

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) -152.8 (B¹¹ isotopomer), -152.9 (B¹⁰ isotopomer).

³¹P-NMR (121 MHz, CD₂Cl₂) δ ppm -24.6.

¹¹B-NMR (96 MHz, CDCl₃) δ ppm -1.1.

[Ni((anionic-2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine)(H₂C=CHSnPh₃)₂][Na⁺] (C24)

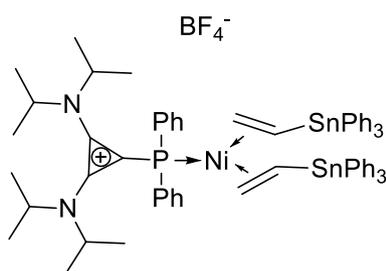


The base, *t*BuONa (66 mg, 0.68 mmol), was dissolved in 5 mL of toluene and then filtrated through a syringe disk. (2-phenylindenyl)dicyclohexylphosphine (70 mg, 0.18 mmol) was added and stirred during 15 minutes at room temperature. Then, Ni(COD)₂ (50 mg, 0,18 mmol) was dissolved in 5 mL of toluene 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%.

³¹P-NMR (300 MHz, C₇D₈) δ ppm 33,5 (J_{P-Sn} = 31.6 Hz).

[Ni(P(Ph)₂(cyclopropenium))][BF₄⁻] (C25)

Cationic phosphine (**L23**) (92 mg, 0.20 mmol), and Ni(cod)₂ (50 mg, 0.18 mmol) are suspended in 3 mL of a mixture Toluene/Et₂O (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.



³¹P-NMR (121MHz, C₆D₆) δ ppm 35.9 (J_{P-Sn} = 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 α -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 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 ^1H , ^{13}C , ^{31}P et certains par analyse élémentaire et DRX (Figure 111).

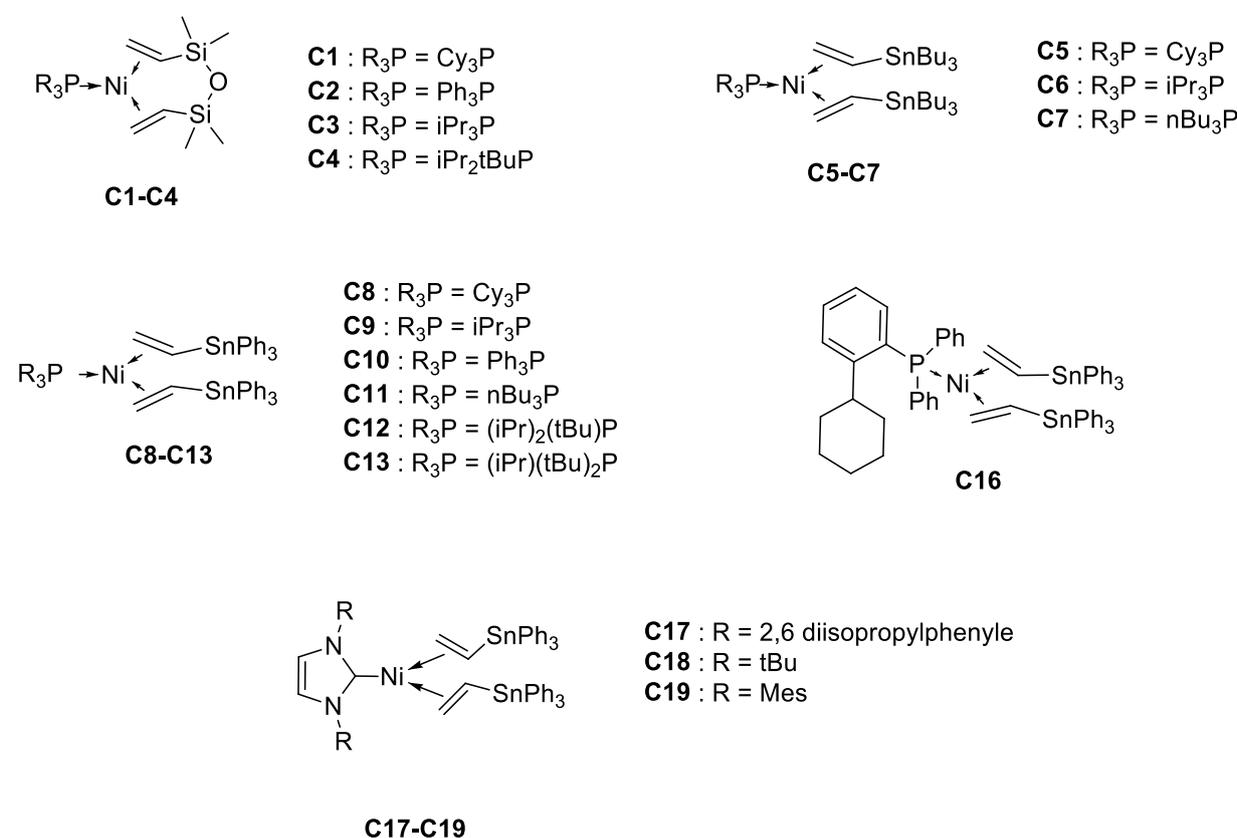


Figure 111 Complexes synthétisés par substitution de ligand à partir de $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$

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°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}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 Ni⁰ « nu » par réduction organique de Ni^{II}. 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 Ni⁰ de référence, le [Ni(cod)₂] (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.

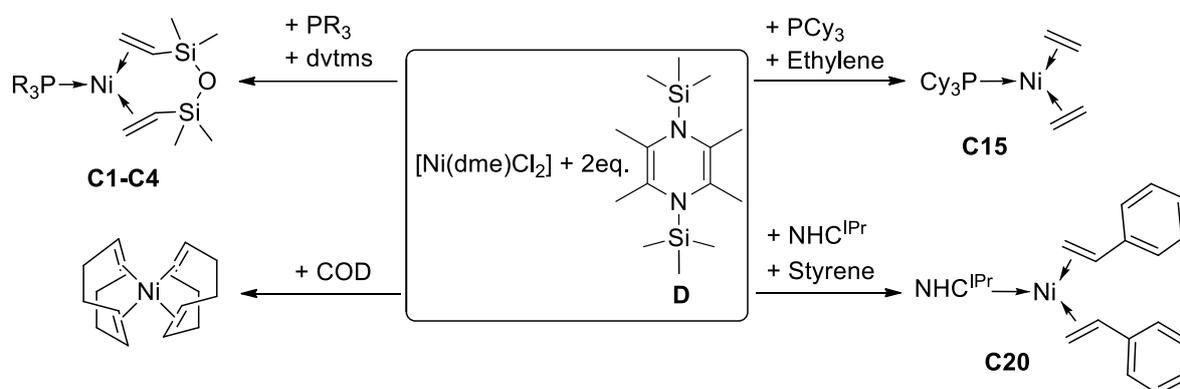


Figure 112 Complexes de Ni⁰ synthétisés par réduction organique de Ni^{II}

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^I formé par comproportionation de Ni⁰ et de Ni^{II}. Lorsque les complexes de Ni^{II} possèdent des ligands bidentes avec des groupements cyclohexyles (dcpp et dcpe), la réduction par deux équivalents de **D** conduit au Ni^I (Figure 113).

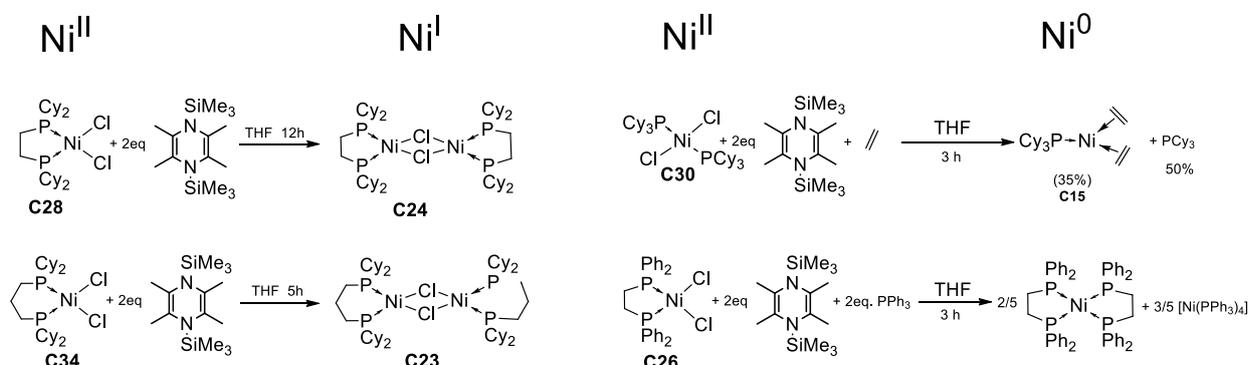


Figure 113 Réduction de divers complexes de Ni^{II} par **D**

Le mélange d'un ligand L, de Ni^{II} 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)(C₂H₄)₂] est l'espèce active. Cependant, lorsque l'espèce isolée [Ni(L)(C₂H₄)₂] 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)(C₂H₄)₂] (pour L = PMe₃). Ce résultat confirme l'absence de réactivité.

Nous nous sommes alors attachés à synthétiser et isoler des complexes de Ni^I 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^I-NHC **C25** a été obtenu par comproportionation de Ni⁰ et de Ni^{II}. Des sels de thallium (TIPF₆) et d'argent (AgNTf₂) ont été utilisés pour l'abstraction d'halogénure sur les complexes **C23** et **C25**. Les complexes de Ni^I 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).

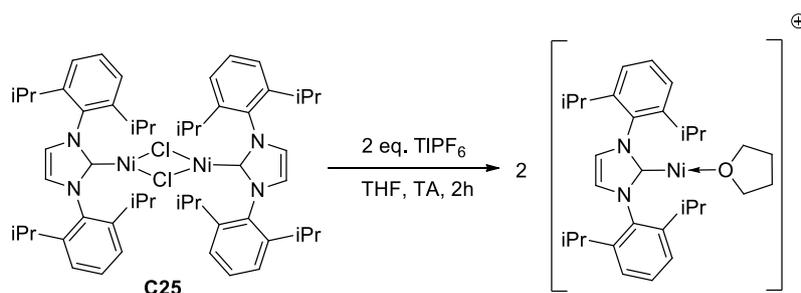


Schéma 49 Accès à un complexe de Ni^I cationique par abstraction d'halogénure

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 C₄/C₆ 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]⁺ 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^{II} de type [Ni(PP)X₂] (avec PP = (PR₃)₂ ou R₂P(CH₂)₂PR₂) 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)X₂] 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)(C₂H₄)(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 $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{Ethyl})]^+$.

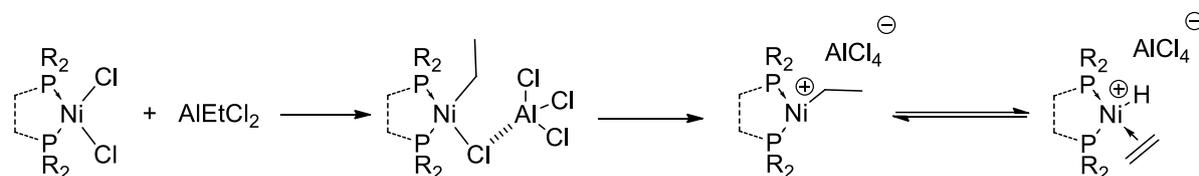


Schéma 50 Mécanisme d'activation d'un complexe de Ni^{II} de type $[\text{Ni}(\text{PP})\text{Cl}_2]$ par l'EADC

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 Ni^{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 Ni^{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 Ni^0 de type couplage C-C ou activation C-H.¹

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 Ni^{I} cationique, des expériences supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir l'affirmer avec certitude. En effet, l'idéal serait de pouvoir caractériser le métallacycle de Ni^{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 paramagnétique² et cette technique pourrait nous permettre de les observer. Finalement, l'analyse par spectrométrie de masse des différents isotopomères formés par

¹ 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.³

Concernant les développements en SM décrits dans le chapitre V, la comparaison des énergies de liaison Ni-C₂H₄ 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.

² 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

³ J. A. Suttill, D. S. McGuinness, *Organometallics* **2012**, *31*, 7004