## 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 [Ni<sup>0</sup>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 Ni<sup>I</sup>/Ni<sup>III</sup> que pour le couple Ni<sup>0</sup>/Ni<sup>II</sup>.<sup>[1]</sup>

Afin d'étudier la réactivité du Ni<sup>I</sup> via un mécanisme métallacyclique, il est nécessaire de générer une espèce possédant au moins deux sites de coordination vacants afin de pouvoir coordiner 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 :  $[NiL_n]^+$ . Comme pour l'étude des complexes de Ni<sup>0</sup>, 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 Ni<sup>I</sup> cationiques, à savoir, l'oxydation mono-électroniques de complexes de Ni<sup>0</sup> ou encore l'abstraction d'halogénure sur des complexes de de Ni<sup>I</sup> de type [NiL<sub>n</sub>X]. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la deuxième voie d'accès (Schéma 39).

$$[L_n Ni^I X] \xrightarrow{X \text{ abstraction}} [L_n Ni^I]^{\oplus}$$

Schéma 39 Accès à des complexes de NiI cationiques par abstraction d'halogénure

Différents types d'abstracteurs d'halogénure peuvent être utilisés. 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'halogénure 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> di-cationiques.<sup>[2]</sup> D'autre part, les sels d'argent ont également permis l'abstraction d'halogénure sur un complexe de Ni<sup>II</sup> de type [NiL<sub>n</sub>RX] pour former un complexe mono-cationique de type [NiL<sub>n</sub>R]<sup>+,[3]</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>II</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 TIPF<sub>6</sub> et elle a conduit au complexe de Ni<sup>II</sup> cationique [Ni(NHC)(PPh<sub>3</sub>)(THF)]<sup>+</sup> caractérisé par DRX.<sup>[4]</sup>

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse de complexes de Ni<sup>I</sup>, 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'avions décrit, ce complexe étant paramagnétique, il a été caractérisé par RPE.



Schéma 40 Synthèse du complexe [NidcppCl]2 C23

Sigman et al. ont décrit la synthèse par comproportionation d'un complexe de Ni<sup>I</sup> coordiné 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%. Etonnamment, 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 *i*Pr du ligand NHC.



Schéma 42 Oxydation du complexe C25 par  $O_2$ 

Ces deux complexes de Ni<sup>I</sup> (**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<sup>I</sup> cationiques par abstraction d'halogénure

#### 1. Cationisation des complexes de Ni<sup>I</sup>

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<sub>2</sub> et un sel de thallium :  $TIPF_6$ .

Dans un premier temps, nous avons étudié l'activation du complexe  $[Ni(dcpp)Cl]_2$  par AgNTf<sub>2</sub> (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 <sup>31</sup>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<sup>I</sup> en Ni<sup>II</sup>, attestant ainsi d'une dégradation du complexe de Ni<sup>I</sup> cationique (Schéma 43).

$$\begin{array}{c} Cy_2 \\ P \\ P \\ Cy_2 \end{array} + 2eq AgNTf_2 \end{array} \xrightarrow{\textbf{?}} 2Ag^0 + 2"Ni^{||} \\ THF, 2h, TA \end{array} 2Ag^0 + 2"Ni^{||} \\ \end{array}$$

Schéma 43 Possible oxydation du complexe C23 en Ni<sup>II</sup> par l'argent

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'abstraction d'halogénure dans les complexes **C23** et **C25** par le sel de thallium TIPF<sub>6</sub>. 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 <sup>31</sup>P n'est observé. Pour le complexe **C25** la solution verte est devenue jaune et en RMN <sup>1</sup>H 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<sub>6</sub><sup>-</sup> n'a été observé en RMN <sup>31</sup>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 résonnance cyclotronique ionique (FT-ICR). Le signal obtenu est analysé par transformée de Fourrier et permet d'obtenir un spectre de masse avec une résolution de l'ordre de 10<sup>6</sup>. 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 Ni<sup>II</sup> de type [Ni(PP)X<sub>2</sub>] dans un mélange de solvants Toluène-DCM les ions majoritaires observés sont de type [Ni(PP)X]<sup>+</sup> (voir Chapitre V). Ainsi un des processus d'ionisation de complexes organométalliques de type [Ni(PP)X<sub>2</sub>] est l'abstraction d'halogénure dans la source ESI. En réalisant l'ionisation des même complexes dans un mélange de solvants Toluène-ACN on observe majoritairement les ions [Ni(PP)(ACN)X]<sup>+</sup> formés par coordination d'acétonitrile sur le centre métallique après abstraction de l'halogénure dans le processus d'ionisation.

Les complexes de Ni<sup>I</sup> 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 Ni<sup>I</sup> C23 et C25, il n'y a pas d'abstraction d'halogénure comme nous l'avons observé pour les complexes de Ni<sup>II</sup> (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 [NiL<sub>n</sub>]<sup>+</sup> 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 boite 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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(THF)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(THF)-2H]<sup>+</sup>, nous mesurons des écarts relatifs de 7,5 ppm et de 8,3 ppm, respectivement, nous permettant de confirmer que l'espèce [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(THF)]<sup>+</sup> correspond bien à l'ion de m/z 518 (Figure 84). Après abstraction d'halogénure dans un complexe de Ni<sup>I</sup> de type [Ni(NHC)(PPh<sub>3</sub>)Br] par TIPF<sub>6</sub> dans le THF, Whittlesey et al. ont pu isoler et caractériser par DRX le complexe de Ni<sup>I</sup> cationique équivalent : [Ni(NHC)(PPh<sub>3</sub>)(THF)]<sup>+</sup>.<sup>[4]</sup>

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



(Chapitre IV Partie II), la déshydrogénation d'une des liaisons  $HC-CH_3$  du ligand  $NHC^{IPr}$  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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(THF)]+ et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(THF)-2H]+

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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(ACN)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(ACN)-2H]<sup>+</sup> 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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(ACN)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(ACN)-2H]<sup>+</sup>

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  $[Ni(NHC^{IPr})]^+$  et  $[Ni(NHC^{IPr})-2H]^+$  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  $[Ni(NHC^{IPr})]^+$ .



Figure 86 Massifs isotopiques des ions m/z 444.20 et 446.22 et comparaison avec les massifs simulés pour les ions [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)]<sup>+</sup>.

Nous avons ainsi montré par spectrométrie de masse, la possibilité d'accéder au complexe [NiNHC<sup>IPr</sup>]<sup>+</sup>, une espèce cationique sous-coordinée stabilisée par une molécule de THF, après activation du complexe neutre de Ni<sup>I</sup> **C25** par le sel de thallium TlPF<sub>6</sub> (Schéma 44).



Schéma 44 Abstraction d'halogénure par TIPF6 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 AgNTf<sub>2</sub> 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 [Nidcpp]<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  $H_2SO_4$ . 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 coordinées 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 [Nidcpp]<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  $[NiL_n]^+$  générée par abstraction d'halogénure avec TlPF<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 <sup>31</sup>P n'est observé. Dans le cas du ligand NHC<sup>IPr</sup>, 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 <sup>1</sup>H après 18h mais l'activité semble bien plus faible qu'avec le ligand NHC<sup>IPr</sup>, 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 [Nidcpp]+ formée par activation du complexe C23 avec TIPF6

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 TIPF<sub>6</sub>. Après filtration des sels, la solution est injectée dans le réacteur à 40°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** + TIPF<sub>6</sub> 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 [Ni(dcpp)]<sup>+</sup> n'ait pas été stabilisée sous la forme [Ni(dcpp)(toluène)]<sup>+</sup> 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 TlPF $_6$ 

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

**Conditions :** Ni (106µmol) + TlPF6 (106µmol), 30 mL THF, 40°C, 30bars, 90min, neutralisation de la phase liquide par sol. Aq.  $H_2SO_4$  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°C bien plus importante comparativement au complexe **C23** après activation. De plus, l'activité est 6 fois moins importante à 20°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.

Entrée	T (°C)	Sol	TON <sup>[a]</sup>	<b>%C4</b> <sup>[b]</sup>	%1-C4 <sup>[c]</sup>	%2t-C4 <sup>[c]</sup>	%2c-C4 <sup>[c]</sup>	%C6 <sup>[b]</sup>	%Ethyl-2-butene-1 <sup>[c]</sup>
1	20	THF	16,4	55	94	2	4	45	83
2	40	THF	69,4	56	93	2	5	44	80
3	40	Tol	3,0		17	49	34		Majo

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

**Conditions**: Ni (106µmol) + TlPF<sub>6</sub> (106µmol), 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 C4 ou C6 n'est pas au rendez-vous puisque dans tous les cas un mélange d'environ C4/C6 = 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 C6 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 [NiNHC<sup>IPr</sup>]<sup>+</sup>, formée par abstraction d'halogénure dans le complexe **C25**. Comme précédemment, le complexe **C25** a été activé par TIPF<sub>6</sub> 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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>. 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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup>. 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 [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)]<sup>+</sup> (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<sup>IPr</sup>)(C4H8)]+

Nous avons ainsi montré que des complexes de Ni<sup>I</sup> (**C23** et **C25**) activés par un abstracteur d'halogénure (TlPF<sub>6</sub>) 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<sup>I</sup> 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<sup>I</sup> cationiques, comme nous l'avions réalisée à partir du Ni<sup>0</sup> 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<sub>n</sub>]. 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 [Ni(cod)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 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 [Ni(cod)<sub>2</sub>]<sup>[8]</sup> et [Ni(cod)<sub>2</sub>]<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 Ni<sup>0</sup> et Ni<sup>I</sup> réside dans l'angle de torsion entre les deux ligands cod. En effet, on remarque que dans le cas du Ni<sup>0</sup>, cet angle est de 83,9°, ce qui signifie que la géométrie est quasiment tétraédrique. Dans le cas du complexe de Ni<sup>I</sup>, l'angle étant de 52,9°, la structure est entre tétraédrique et plan carré.

Tableau 13 Paramètres-clés des structures expérimentales des complexes Ni(cod)2 neutre et cationique obtenues par DRX

	Ni-C (moyenne) [pm]	C=C (moyenne)[pm]	θ [°]
Ni(cod) <sub>2</sub>	212,4	139,1	83,9
Ni(cod) <sub>2</sub> +	222,3	135,4	52 <i>,</i> 9

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

La structure décrite du [Ni<sup>I</sup>(cod)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 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° (exp: 52.9°) (Entrée 2). Partant de la structure tridimensionnelle optimisée du [Ni<sup>I</sup>(cod)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, nous avons introduit les paramètres de calculs propres au [Ni<sup>0</sup>(cod)<sub>2</sub>] (charge de 0 et état de spin singulet). Cette optimisation converge naturellement vers une structure proche de celle du [Ni<sup>0</sup>(cod)<sub>2</sub>] neutre expérimentale (Entrée 3). Pour finir, la structure expérimentale du complexe de Ni<sup>0</sup>, 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 Ni<sup>0</sup> décrit avec, notamment, l'angle de torsion  $\theta$  caractéristique de 86.5° (exp : 83.9°) (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 [NiL]<sup>+</sup>.

	Structure	Paramètres de	Ré			
Entrée	ontimisée	calcul	Ni-C (moyenne) [pm]	C-C (movenne)[nm]	θ [°]	
	optimisee	(Charge ; Spin)		c-c (moyenne/[pm]		
1	Ni <sup>1</sup> cod <sub>2</sub> +	(1;2)	230,4	136,4	48,6	Base : LanL2DZ
2	Ni <sup>1</sup> cod <sub>2</sub> +	(1;2)	227,2	136,5	49,9	Base : Def2TZVP
3	Ni <sup>1</sup> cod <sub>2</sub> +	(0 ; 1)	214,3	138,4	87,4	Base : LanL2DZ
4	Nicod <sub>2</sub>	(0 ; 1)	212,2	138,7	86,5	Base : Def2TZVP

Tableau 14 Comparaison distance et angles dans les complexe Ni<sup>0</sup> et Ni<sup>1+</sup> expérimentales et calculées

 $\theta$ [°] = angle de torsion (défini par les centroides 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 [Ni<sup>0</sup>L] (Chapitre III), nous avons, dans un premier temps, optimisé les structures des complexes [NiL(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [NiL(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. 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 NHC<sup>IPr</sup>) sont présentés dans la Figure 91. Avec le ligand dcpp, les structures optimisées des complexes [Ni(dcpp)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Ni(dcpp)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> sont tétraédriques légèrement déformées. D'autre part, avec le ligand NHC<sup>IPr</sup>, les structures [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> sont trigonales planes. Dans le complexe [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, la structure est trigonale (C-Ni-Et<sup>1</sup> = 118,5° ; C-Ni-Et<sup>2</sup> = 118,8° avec Et<sup>1</sup> et Et<sup>2</sup> le centre des liaisons des deux molécules d'éthylène coordinées). Dans le complexe [Ni(NHC<sup>IPr</sup>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, la structure trigonale est déformée à cause de la contrainte imposée par le métallacyle (C<sup>1</sup>-Ni-C<sup>2</sup> = 75,3° avec C<sup>1</sup> et C<sup>2</sup> les deux atomes de C du nickellacycle liés au Ni).



Figure 91 Structures optimisées des complexes  $[Ni(L)(C_2H_4)_2]^+$  et  $[Ni(L)(CH_2)_4]^+$  avec L = dcpp (en haut) et  $L = NHC_{IPr}$  (en bas). B3PW91/Def2TZVP et 6-31G\*

Les enthalpies libres du couplage oxydant à partir du complexe  $[NiL(C_2H_4)_2]^+$  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 Ni<sup>0</sup>, les ligands étant les plus encombrés et  $\sigma$ -donneurs (NHC<sup>IPr</sup> et dcpp) sont ceux qui permettent de favoriser au mieux le couplage.

L	$\Delta$ G (kcal/mol)		
PMe₃	18,8		
PCy₃	14,8		
NHCIPr	7,9		
dcpp	7,6		
dmpp	12,5		

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

Dans un second temps, avec la même méthode que celle décrite pour le Ni<sup>0</sup> 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 [Ni(PMe<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Ni(PMe<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> 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 PCy<sub>3</sub> et NHC<sup>IPr</sup> 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 PMe<sub>3</sub> contre plus de 72h avec PCy<sub>3</sub>) et dans aucun cas un maximum d'énergie a été observé.

Le scan réalisé à partir de la structure  $[Ni(dcpp)(C_2H_4)_2]^+$  vers la structure  $[Ni(dcpp)(CH_2)_4]^+$  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 [Ni(dcpp)]<sup>+</sup>

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 (DG) et enthalpie libre d'activation évaluées pour le couplage oxydant sur le fragment [NiL]<sup>+</sup>. Avec L=dmpp et dcpp.

1	AC (  col /mol )	$\Lambda C^{\frac{1}{2}}$ (keel/mel)
L		
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 [Nidcpp]<sup>+</sup>. 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 [Ni<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> à réaliser la réaction d'oligomérisation de l'éthylène suivant un mécanisme métallacyclique. Deux complexes de Ni<sup>I</sup> ont été synthétisés et isolés sous forme dimérique : Le complexe [NiNHC<sup>IPr</sup>Cl]<sub>2</sub> (C25) a été obtenu par comproportionation et le complexe [NidcppCl]<sub>2</sub> (C23) par réduction organique. Nous avons ensuite réalisé l'abstraction d'halogénure pour accéder aux complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques correspondants grâce au sel de thallium TIPF<sub>6</sub>. Par spectrométrie de masse, nous avons montré que l'espèce attendue de Ni<sup>I</sup> cationique était bien formée. Finalement, nous avons montré que les complexes de Ni<sup>I</sup> cationiques permettaient la transformation de l'éthylène en butènes et hexènes avec des sélectivités en butène-1 modérées. Cependant, la nature des sousproduits 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 Ni<sup>III</sup> 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'ethylène et de perdeuteroéthylène 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 (<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P and <sup>13</sup>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-diisoporpylaniline (22.15 g, 0.125 mol) in npropanol (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%) wich

was collected by filtration and dried in vacuo.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, *CDCl<sub>3</sub>*) δ ppm 1.21 (d, 24H, CH(CH3)<sub>2</sub>); 2.94 (sept, 4H, CH(CH3)<sub>2</sub>); 7.1-7.25 (m, 12H, aromatics); 8.11(s, 2H, HC=N)

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, *CDCl<sub>3</sub>*) δ ppm 22.4 (CH(CH3)<sub>2</sub>); 28.1 (CH(CH3)<sub>2</sub>); 123.1 (meta-C); 125.1 (para-C); 136.6 (ortho-C); 148.0 (ipso-C) 163.0 (HC=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 vigourous 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,  $CD_2Cl_2$ )  $\delta$  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(CH3)<sub>2</sub>) 1.24 (m, 24H, CH(CH3)<sub>2</sub>).

## [Ni(NHCIPr)(Cl)]2 (C25)



8mL of toluene was added to  $[Ni(COD)_2]$  (126 mg, 0.46 mmol),  $[Ni(dme)Cl_2]$  (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  $-34^{\circ}$ 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>, *i*Pr), 2.52 (d(6.6Hz), 24H, CH<sub>3</sub>, *i*Pr), 2.88 (hept(6.8Hz), 2H, CH, *i*Pr), 3.13 (hept(6.7Hz), 8H, CH, *i*Pr), 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>, *i*Pr), 29.73 (CH, *i*Pr), 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> <sub>a</sub>P), 3.00 (t(12.5Hz), 4H, CH or CH<sub>2</sub> <sub>a</sub>P).

<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 (CH2 Cy + CH2), 38.0 (CH Cy αP).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H }-NMR (121 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  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 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  $20^{\circ}$ 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 (AgNtf<sub>2</sub> or TlPF<sub>6</sub>) is dissolved in 2mL 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°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°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.

## **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. Suttil, 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.