

ÉCOLE DOCTORALE des Sciences Chimiques 222

CNRS, LIMA – UMR 7042

THÈSE présentée par :

Franck ULM

soutenue le : **08 novembre 2019**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Sciences Chimiques**

**Synthèses et applications de complexes de nickel(II)
pour l'optimisation et la compréhension des réactions
d'hydrofonctionnalisation et d'activation C-H**

THÈSE dirigée par :

M. RITLENG Vincent

Professeur, Université de Strasbourg

M. CHETCUTI Michael J.

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. MICHON Christophe

Chargé de recherches, Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Lille

M. SORTAIS Jean-Baptiste

Professeur, Université de Toulouse III

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. DJUKIC Jean-Pierre

Directeur de recherches, Université de
Strasbourg

Mme POBLADOR BAHAMONDE Amalia I.

Maître d'enseignements et de recherches,
Université de Genève

Paracelse (1493-1541)

« Alle Dinge sind Gift, und nichts ist ohne Gift, allein die Dosis machts, das ein Ding kein Gift sei »¹

¹ Traduction : « *Toutes les choses sont poison, et rien n'est sans poison ; seule la dose fait qu'une chose n'est pas poison.* »

Remerciements

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'Equipe de Chimie Organométallique Appliquée du Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (UMR 7042 du CNRS) de l'Université de Strasbourg et financée par la région Grand-Est et l'Institut Universitaire de France.

Je tiens premièrement à exprimer mon entière reconnaissance à mon directeur de thèse, le professeur Vincent Ritleng et mon co-directeur de thèse, le professeur Michael J. Chetcuti, qui m'ont permis de rejoindre leur équipe. Je vous remercie énormément pour votre confiance, vos conseils rédactionnels ainsi que les innombrables connaissances que j'ai pu acquérir à vos côtés. Tout ça n'aurait jamais été possible sans vous.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury, Pr. J.-B. Sortais (UPR 8241, Université de Toulouse), Dr. C. Michon (UMR CNRS 8181, Université de Lille), Pr. J.-P. Djukic (UMR CNRS 7177, Université de Strasbourg) et Dr. A. I. Poblador Bahamonde (Université de Genève) qui m'ont fait l'honneur de rapporter et d'examiner ces travaux.

Ce manuscrit présente de nombreuses études physico-chimiques déterminantes qui n'auraient jamais eu lieu d'être sans l'aide infaillible des docteurs C. Bailly et L. Berlot du service radiocristallographie, le docteur E. Wasielewski et M. B. Vincent du service RMN, Mme N. Bourgeois et M. J.-M. Strub du service de spectrométrie de masse et du laboratoire de spectrométrie de masse bioorganique et M. M. Chesse sur la chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie énormément mes collègues de bureau, notamment Bernardo et Ahmed, avec qui je garde aussi beaucoup de souvenirs à l'extérieur du laboratoire. Je ne saurais oublier tous les autres membres de l'étage R5N2, Cuong, Jean-Mario, Housseinou et Klaus pour les nombreux repas partagés mais aussi pour l'ambiance.

Je remercie plus que mille fois mes amis chimistes, Thomas, Zélie, Elodie, Boris, Enzo, Clément, Anna, Benjamin, Julie et mon plus cher ami, Adem avec qui je partage mes deux grandes passions mais aussi mes amis « non-chimistes », Joris, Matthieu, Malik, Maxime et Cécile qui ont su me faire penser à autre chose en dehors des études.

Je remercie ma famille et surtout mes parents qui m'aiment et me soutiennent depuis le début.

Merci aussi à vous tous qui avez contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, je pense notamment à Mme A. Elbakyan qui m'a permis d'avoir facilement accès à la connaissance.

Enfin, merci à toi Pauline, qui m'accompagne et m'épaulé depuis neuf ans.

Abréviations

%V_{bur} – pourcentage d'accessibilité

(+)-BINAP – (2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle)

acac – acétylacétonate

Ad – 1-adamantyle

Anal – analyse

Ar – argon; aryl

BIP – bisiminopyridine

br – broad

ca. – circa

COD – 1,5-cyclooctadiène

Cp – cyclopentadiényle

Cp* – 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène

CV – voltampérométrie cyclique

Cy – cyclohexyle

d – doublet

dcype – (1,2-bis(dicyclohexylphosphino)éthane

DFT – density functional theory

DIPP – 2,6-diisopropylphényl

DIPPB, dppb – 1,4-bis(diphénylphosphino)butane

DIPPE, dppe – 1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane

dmba – diméthylbenzylamine

DME – diméthoxyéthane

dppm – bis(diphénylphosphino)méthane

ee – excès énantiomérique

équiv. – équivalent

esds – estimated standard deviations

Fc – ferrocène

Fc* – ferrocénium

GC – gas chromatography

Het – hétéro

i- – *iso-*

i-Pr – *iso*-propyle

FTIR – spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

KHMDS – potassium bis(triméthylsilyl)amide

LEP – paramètre électronique de Lever

m – multiplet

m- – *méta-*

m/z – mass par charges

Me – méthyle

Mes – mésityle ; 2,4,6-triméthylphényle

NHC – Carbène N-hétérocyclique

NHE – électrode normale à hydrogène

o- – *ortho-*

p- – *para-*

Ph – phényle

ppm – parts par million

Py – pyridine

q – quadruplet

quint. – quintuplet

RMN – résonnance magnétique nucléaire

T.A. – température ambiante

ref – référence

s – singulet ; strong

T – température

t – temps

t – *tert*-

t-Bu – *tert*-butyle

TEMPO – (2,2,6,6-tetraméthylpiperidin-1-yl)oxyl

THF – tetrahydrofurane

tol – toluène

w. – weak

v. – very

vs. – versus

Sommaire

Avant-propos	21
---------------------------	----

Introduction : de l'hydroélémentation aux catalyseurs de nickel(II) à ligand NHC

I. Généralités	27
II. Méthode de réduction des liaisons multiples.....	28
III. L'hydrofonctionnalisation par voie catalytique.....	31
III.1. L'hydroboration.....	31
III.1.a) Hydroboration sans catalyseur.....	31
III.1.b) Hydroboration catalytique.....	33
III.2. L'hydrosilylation.....	58
III.2.a) L'utilisation des métaux nobles.....	61
III.2.b) L'utilisation des métaux abondants.....	67
IV. Le nickel.....	78
IV.1. Sa découverte.....	78
IV.2. Son intérêt.....	79
IV.3. Applications en hydrofonctionnalisation.....	79
IV.3.a) Hydroboration des alcènes.....	79
IV.3.b) Hydroboration des carbonyles.....	81
IV.3.c) Hydrosilylation des alcènes.....	82
IV.3.d) Hydrosilylation des carbonyles.....	85
V. Conclusion.....	88
VI. Références.....	88

Chapitre 2 : Etude de l'activité d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'optimisation et la compréhension de la réaction d'hydroboration de dérivés du styrène

I. Introduction.....	105
II. Résultats et discussions	111
II.1. Synthèse et caractérisation d'une série de complexes de type $[\text{Ni}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}(\text{NHC})]^{(+)}$	111
II.1.a) Synthèses des pro-ligands a , b et c	111
II.1.b) Synthèses des complexes $[\text{NiCpCl}(\text{NHC})]$ 1a , 1b et 1c	112
II.1.c) Synthèses des complexes $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]$ 2a , 2b et 2c	113
II.2. Etude catalytique.....	114
II.2.a) Screening des pré-catalyseurs pour l'hydroboration de styrène.....	114

II.2.b) Optimisation des conditions réactionnelles.....	115
II.2.c) Etude du champ réactionnel avec HBCat.....	117
II.2.d) Etude du champ réactionnel avec HBPIn.....	119
II.3. Etude mécanistique.....	121
II.3.a) Test au mercure.....	121
II.3.b) Piégeurs de radicaux.....	121
II.3.c) Voltampérométrie cyclique.....	122
II.3.d) Etudes stœchiométriques.....	123
II.3.e) Pré-activation du borane pour la catalyse.....	125
II.3.f) Piézométrie.....	125
II.3.g) Proposition de mécanisme.....	127
II.4. Synthèses des intermédiaires réactionnels.....	129
II.4.a) Tentative de synthèse du complexe [NiCp*H(IMes)] 5a	129
II.4.b) Synthèse du complexe [Ni(I)Cp*(IMes)] 6a	129
III. Conclusion.....	130
IV. Partie expérimentale.....	131
IV.1. Materials and methods.....	131
IV.2. Synthetic procedures.....	134
V. Références.....	141

Chapitre 3 : Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand ($\kappa^1\text{-C}$)-, ($\kappa^2\text{-C,S}$)- et ($\kappa^2\text{-C,M}$)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

Partie 1 : Etude des complexes à ligands NHC-thioéthers.....	153
I.1. Introduction.....	153
I.2. Résultats et discussions.....	156
I.2.a) Synthèses des pro-ligands a-d	156
I.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes neutres non chélatés 1a-d	157
I.2.c) Synthèses et caractérisations des complexes cationiques 2a-c	161
I.3. Etude catalytique.....	167
I.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique.....	167
I.3.b) Etude du champ réactionnel avec 2c	170
I.4. Conclusion.....	171
Partie 2 : Etude des complexes ligand NHC-picolyle.....	172

II.1. Introduction.....	172
II.2. Résultats et discussions.....	172
II.2.a) Synthèse du pro-ligand à bras picolyle e	172
II.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes [NiCp(Mes-NHC-(CH ₂)-Py)]L 3e et 4e	172
II.3. Etude catalytique.....	176
II.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique.....	176
II.3.b) Etude du champ réactionnel avec 3e et 4e	177
II.3.c) Hydratation des nitriles catalysée par 3e et 4e	178
II.4 Conclusion.....	180
III. Conclusion générale.....	180
IV. Partie expérimentale	181
IV.1. Materials and methods.....	181
IV.2. Synthetic procedures.....	186
V. Références.....	197

Chapitre 4 : Etude de la cyclonickelation de la N,N-diméthylbenzylamine et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme de type AMLA/CMD

I. Introduction.....	211
I.1. Contexte historique.....	212
I.2. Mécanisme de l'activation C–H.....	214
I.3. Palladium vs. Nickel.....	216
II. Résultats et discussions.....	218
III. Conclusion.....	222
IV. Partie expérimentale.....	222
IV.1. Materials and methods.....	222
IV.2. Synthetic procedures.....	223
V. Références.....	224
Conclusions Générales.....	229

Avant-propos

De sa première définition par Lavoisier à son utilisation moderne, la réaction de réduction est considérée comme un outil indispensable pour tout chimiste et ce, davantage encore depuis l'arrivée de la catalyse dans le monde de la chimie organique. Bien qu'une multitude de systèmes aient montré d'excellentes activités pour ces transformations, nous avons trouvé plus judicieux de nous intéresser qu'à ceux pour lesquelles les applications sont le plus en rapport avec nos travaux, en l'occurrence, les réactions d'hydrofonctionnalisation. Ainsi, dans le chapitre introductif nous dresserons un état de l'art des réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation des alcènes et des carbonyles catalysées soit par des complexes à base de ruthénium, rhodium, palladium, iridium ou platine, soit par des métaux abondants de la croûte terrestre, manganèse, fer ou cobalt (à l'exclusion du nickel). En effet, alors que les performances des métaux nobles sont souvent sans égal, pour ces transformations, leurs utilisations s'essouffent au profit des métaux de la première ligne du bloc d. En outre, l'intérêt du laboratoire porté au nickel nous amènera à parler, ensuite, de l'histoire de cet élément depuis sa découverte jusqu'à son implication dans des systèmes à ligand N-hétérocyclique pour les réactions d'hydrofonctionnalisation.

Les précédents résultats du laboratoire associés aux exemples de la littérature sur l'hydroboration et l'hydrosilylation catalysée par le nickel sont directement introduits dans le corps de ce manuscrit, qui décrit, dans le chapitre 1, la synthèse et l'application d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'optimisation et la compréhension de la réaction d'hydroboration de dérivés du styrène, puis dans le chapitre 2 sur la synthèse, la caractérisation et l'étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes.

Finalement, le dernier chapitre, sans réelles attaches aux précédents, autres que la chimie du nickel et l'intérêt pour les réactions à économie d'atome, porte sur la synthèse de complexes de nickel à ligand amidate capables, via un mécanisme concerté métallation-déprotonation, d'activer les liaisons C-H de la phénylpyridine et de la N,N-diméthylbenzylamine. Afin de garantir une clarté et éviter toute confusion du lectorat, son introduction sera faite directement en amont des résultats obtenus.

Chacun des chapitres se termine par une conclusion partielle, sa partie expérimentale et ses références bibliographiques, tandis qu'une conclusion générale clôt ce manuscrit.

Chapitre 1

Introduction : de l'hydroélémentation aux catalyseurs de nickel(II) à ligand NHC

Table des matières

I. Généralités	27
II. Méthode de réduction des liaisons multiples.....	28
III. L'hydrofonctionnalisation par voie catalytique.....	31
III.1. L'hydroboration.....	31
III.1.a) Hydroboration sans catalyseur.....	31
III.1.b) Hydroboration catalytique.....	33
III.2. L'hydrosilylation.....	58
III.2.a) L'utilisation des métaux nobles.....	61
III.2.b) L'utilisation des métaux abondants.....	67
IV. Le nickel.....	78
IV.1. Sa découverte.....	77
IV.2. Son intérêt.....	78
IV.3. Applications en hydrofonctionnalisation.....	79
IV.3.a) Hydroboration des alcènes.....	79
IV.3.b) Hydroboration des carbonyles.....	81
IV.3.c) Hydrosilylation des alcènes.....	82
IV.3.d) Hydrosilylation des carbonyles.....	85
V. Conclusion.....	88
VI. Références.....	88

I. Généralités

La chimie trouve son origine dans l'utilisation de matières premières pour élaborer de nouvelles molécules. Depuis une centaine d'années, l'augmentation rapide de la population mondiale et, par conséquent, de la demande en substances chimiques a suscité un fort développement des connaissances scientifiques et des capacités des procédés industriels. Pour y répondre, il a fallu repenser les sciences chimiques en actualisant les réactions à l'aide de nouveaux réactifs moins toxiques et de nouvelles conditions moins drastiques, mais aussi développer de nouvelles réactions. En outre, le besoin en molécules de plus en plus variées et complexes a conduit à l'essor de la catalyse, qui a permis de diminuer considérablement les coûts des procédés de production des composés chimiques.¹ Comme en témoignent les nombreuses publications sur le développement de nouvelles méthodes et applications, la catalyse est devenue incontournable dans le domaine des sciences et technologies. Actuellement, 80 % des procédés industriels et 60 % des produits chimiques dans le monde impliquent la catalyse, ce qui lui a valu d'être l'objet de plusieurs prix Nobel de chimie.^b

Un nombre important de catalyseurs bien définis utilisant des complexes à base de platinoïdes ont été développés pour être très performants dans une large variété de transformations. Cependant, bien que la catalyse soit au neuvième rang sur la liste des douze principes de la chimie verte énoncée par Anastas et Warner, ses seules performances ne suffisent plus à son attrait. Elle doit dorénavant répondre à un certain nombre de critères, notamment en ce qui concerne l'impact sur l'environnement des catalyseurs et des déchets réactionnels ainsi que leur recyclabilité. Le déclin des ressources en métaux de transition de la deuxième et troisième lignes du tableau périodique,²⁻⁴ menant à l'instabilité de leur prix, a rendu l'utilisation des métaux plus abondants, tels que le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre, très avantageux économiquement et écologiquement. Il a été estimé que le potentiel de réchauffement climatique (global warming potential)(GWP) pour la production de 1 kg de palladium était de 3 880 kg équivalent (équiv.) CO₂ et pour 1 kg de rhodium de 35 100 kg équiv. CO₂ alors que le GWP de la production de 1 kg de nickel ne requerrait que 6,5 kg équiv. CO₂ et celle de 1 kg de fer que 1,5 kg équiv. CO₂.⁵ D'après Simmons, la tendance des métaux nobles à être plus nocifs pour l'environnement que les métaux abondants se retrouve également dans d'autres facteurs d'impact tels que la demande en énergie cumulée (CED), l'acidification des terres et l'eutrophisation des eaux.⁶ En plus d'être davantage présents dans

^b1909 (F. W. Ostwald), 1963 (K. Ziegler, G. Natta), 1973 (E. O. Fischer, G. Wilkinson), 1975 (J. W. Cornforth, V. Prelog), 1989 (S. Altman, T. R. Cech), 2001 (W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless), 2005 (Y. Chauvin, R. Grubbs, R. R. Schrock), 2010 (R. F. Heck, E. Negishi, A. Suzuki).

la croûte terrestre,⁷ les métaux abondants apporteraient une nouvelle vision à la chimie grâce à leur réactivité unique impliquant des états d'oxydation différents.

Néanmoins, le remplacement des procédés catalytiques utilisant des métaux du groupe du platine par des métaux plus abondants ne s'avère pas facile. Bien que le prix du fer, du nickel et du cuivre reste un facteur très important d'un point de vue du développement durable – le prix du nickel est d'environ 1\$/mol tandis que le palladium coûte 3000\$/mol – la question du traitement des potentiels déchets accompagnant l'usage de catalyseurs bon marché est incontournable et affecte le coût global d'efficacité.⁸ En outre, l'emploi de complexes comportant un ligand, dont la synthèse est multi-étapes ou hors conditions atmosphériques, sera systématiquement plus cher que l'utilisation d'une source de platine disponible sur le marché.⁹ Ainsi, selon Sonneman, une solution au problème de l'impact des métaux sur l'environnement résiderait dans une résolution à double approche où il y aurait d'un côté, le développement des alternatives métalliques plus abondantes et de l'autre côté, le développement de l'efficacité du recyclage des procédés existant avec des métaux nobles.¹⁰

II. Méthode de réduction des liaisons multiples

Parmi l'immense variété de domaines d'application de la catalyse, un nombre incalculable d'équipes de recherche ont montré l'intérêt de travailler sur les réactions de réduction des liaisons multiples Carbone–Carbone, Carbone–Hétéroatome et Hétéroatome–Hétéroatome en chimie fine ainsi que l'avantage apporté par ces réactions dans les procédés industriels.^{11–14} Plusieurs types de réaction existent pour réaliser cette transformation. On en distingue trois principales. La première, utilisant des agents réducteurs tels que le borohydrure de sodium, NaBH_4 , ou le tétrahydroaluminate de lithium, LiAlH_4 , s'avère être très efficace pour la réduction de nombreuses fonctions aussi variées que les carbonyles, les imines, les esters et/ou les amides. Cependant, lorsqu'elle est effectuée à grande échelle, cette méthode engendre de nombreux problèmes de réalisation,¹⁵ notamment concernant l'instabilité des réactifs en présence d'humidité et la quantité de déchets formée.¹⁶ La seconde, appelée hydrogénation, se décline en deux familles (Schéma 1).¹⁷ On retrouve d'une part l'hydrogénation directe, utilisant de l'hydrogène moléculaire sous pression.^{18,19} Cette méthode, bien qu'utilisant des réactifs à prix abordables, demande de travailler à des pressions quelquefois très élevées, limitant ses applications. D'autre part, l'hydrogénation par transfert d'hydrogène permet de manipuler, contrairement à l'hydrogénation directe, une source d'hydrogène moins dangereuse et moins onéreuse à pression atmosphérique tels que les solvants protiques (iPrOH notamment).

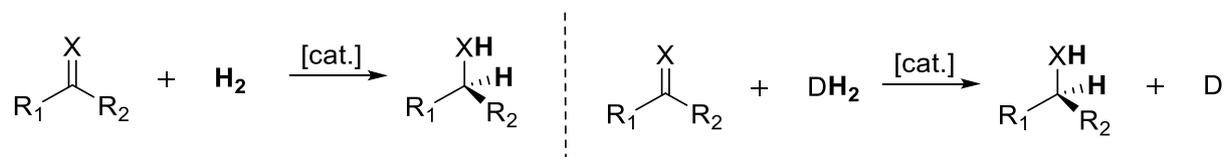


Schéma 1. Hydrogénation directe avec H₂ (gauche). Hydrogénation par transfert d'hydrogène (droite).

Le 3^e mode de réduction est l'hydrofonctionnalisation qui consiste à additionner un atome d'hydrogène et un groupe fonctionnel sur le système π d'une molécule insaturée afin d'accéder rapidement et efficacement à une vaste gamme de substrats potentiellement utiles pour des réactions ultérieures comme par exemple des réactions de couplage croisé suite à une hydroboration (Schéma 2). Comparée aux autres méthodes de réduction, l'hydrofonctionnalisation présente ainsi plusieurs avantages : (i) elle ne nécessite pas l'utilisation d'hydrogène sous pression, (ii) la régio- et chimio-sélectivité est modulable en fonction des réactifs utilisés et (iii) dans certains cas, les produits d'hydrofonctionnalisation (non-suivis d'une hydrolyse) sont stables et donc utiles lors de schémas de synthèse organique.

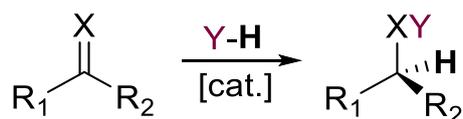


Schéma 2. Réaction générale d'hydrofonctionnalisation.

Parmi ces réactions d'hydroélémentation figurent notamment les réactions d'hydrocarboxylation, d'hydroestérification et d'hydroformylation (Schéma 3) dont les réactifs sont souvent des dérivés pétroliers formant des produits généralement d'importance industrielle.²⁰ Il existe également l'hydrophosphinylation, l'hydrothiolation et l'hydroamination.²¹

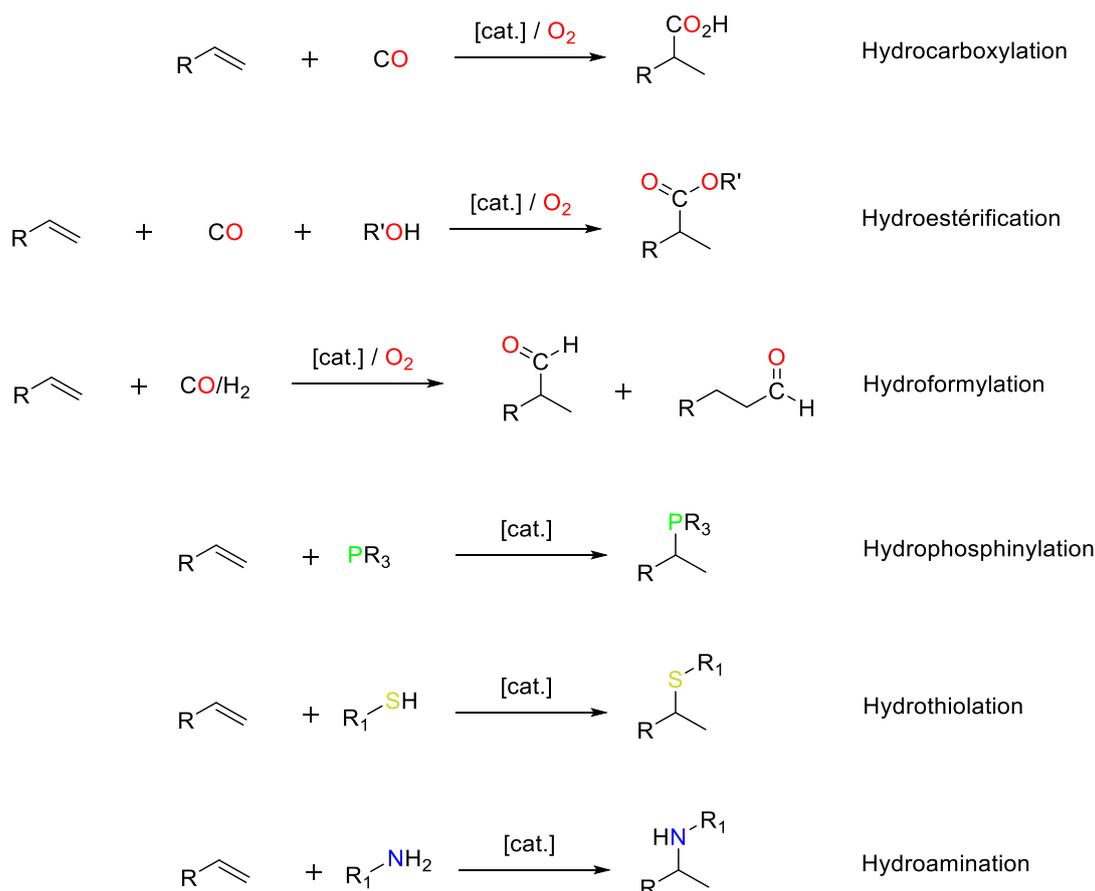


Schéma 3. Différentes réactions d'hydrofonctionnalisation.

De façon plus intéressante pour nos travaux, on retrouve également l'hydroboration développée par Brown à partir de 1957^{22,23} (qui a également travaillé sur l'hydrocyanation)²⁴ et l'hydrosilylation décrite pour la première fois par Speier la même année (Schéma 4). Bien que l'hydroboration présente beaucoup de similitudes avec l'hydrosilylation, on note un certain retard pour la première dans l'implémentation des catalyseurs à base de métaux de transition abondants. Cette différence est probablement due à la pression économique supérieure qui s'applique sur les réactions à volume important comme l'hydrosilylation pour supprimer l'utilisation des métaux précieux.

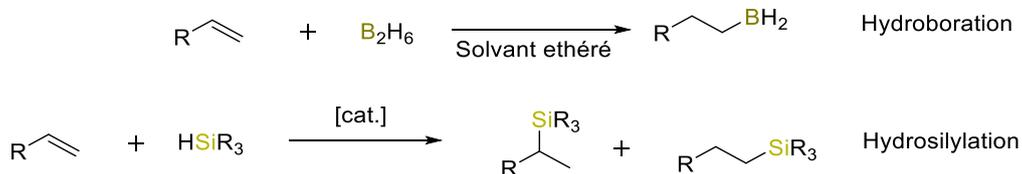


Schéma 4. Réaction d'hydrofonctionnalisation étudiée par Brown et Speier.

III. L'hydrofonctionnalisation par voie catalytique

III.1. L'hydroboration

III.1.a) Hydroboration sans catalyseur

L'hydroboration, découverte par H. C. Brown en 1957,^c est un moyen facile d'accéder à des substrats borés – habituellement préférés aux autres réactifs organométalliques du fait de leur stabilité à l'air et de leur faible toxicité – utiles pour la formation de nouvelles liaisons Carbone-Carbone ou l'introduction d'autres groupes tels que les alcools, les amides, les amines ou les halogènes.⁹ Elle permet notamment aux réactions d'hydrofonctionnalisation d'avoir accès à une régiosélectivité plus modulable (par rapport à l'hydrosilylation), particulièrement sur les alcènes et les alcynes. Malgré ses limites d'utilisation à la chimie fine et la formation d'intermédiaires réactionnels, l'hydroboration est connue pour fonctionner avec un grand nombre de substrats tels que les oléfines, les aldéhydes, les cétones, les esters et les imines. A l'instar de l'hydrosilylation, l'hydroboration peut être suivie d'une oxydation par un peroxyde ou une hydrolyse afin de produire les alcools correspondants.

L'orientation *anti-Markovnikov*, caractéristique de l'addition de l'atome de bore sur le carbone le moins substitué d'une oléfine, résulte de la combinaison des effets stériques et électroniques des réactifs. Le borane étant un réactif électrophile, il est attaqué par les électrons π de l'alcène, laissant un carbone électro-déficient. En examinant les deux états de transition possibles, on s'aperçoit que, lorsque le bore est lié au carbone terminal, le carbone électropositif résultant est stabilisé par l'effet inductif donneur du groupement R_1 (1). Tandis que lorsque le bore est lié au carbone le plus substitué, aucun effet inductif ne stabilise le carbone électropositif terminal (2). La régiosélectivité AM de la réaction provient donc principalement de la vitesse de formation de l'état de transition (1) plus bas en énergie que l'état de transition (2) (Schéma 5).

^c Co-lauréat avec Georg Wittig du Prix Nobel de chimie en 1979

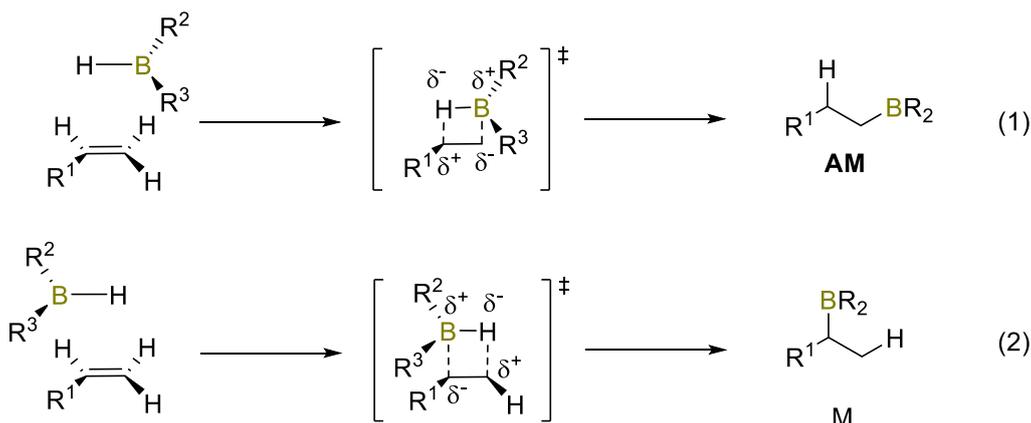


Schéma 5. Mécanisme d'hydroboration expliquant la régiosélectivité.

Un des procédés fondamentaux de la synthèse asymétrique est la construction stéréosélective de centres chiraux sur un substrat. Le premier exemple d'hydroboration asymétrique d'oléfines a été proposé par Brown en 1961 (Schéma 6).²⁵ Il a remarqué que certains terpènes pouvaient réagir comme l' α -pinène pouvait réagir avec des hydroboranes pour former des organoboranes optiquement actifs. A partir de cette étude, Veenstra a proposé en 1985 l'utilisation de dérivés alkylborés chiraux plus simples, capables d'hydroborer une série d'alcènes mono-, di- et trisubstitués en alcools correspondants avec des activités optiques non nulles.²⁶

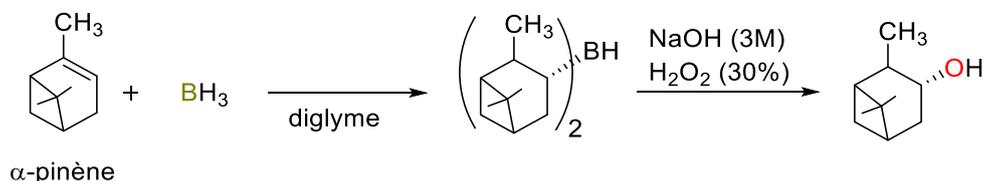


Schéma 6. Hydroboration asymétrique proposée par Brown en 1961.

En outre, afin de mieux contrôler la réactivité des boranes, Brown s'est servi de l'acidité du bore selon Lewis pour former un complexe de type $[BH_3 \cdot X]$ par réaction avec une base de Lewis. Par exemple, il a fait réagir B_2H_6 dans du THF pour donner le complexe $BH_3 \cdot THF$ qu'il a ensuite fait réagir avec le catéchol pour créer le borane le plus utilisé pour l'hydroboration : le catécholborane (HBcat) (Schéma 7).²³ Quelques années plus tard, en 1992, Knochel s'est intéressé à la diversification de la structure des alkoxyboranes. Ainsi, il a proposé la synthèse du pinacolborane (HBPin) à partir de $BH_3 \cdot SMe_2$ et du pinacole. Il a aussi montré que ce nouveau borane supporterait autant de groupements fonctionnels que son homologue, validant son utilisation dans des réactions d'hydroboration.²⁷ Ces nouveaux alkoxyboranes auraient l'avantage de posséder un caractère hydrure plus fort que les alkyboranes, du fait de l'effet mésomère donneur des oxygènes.

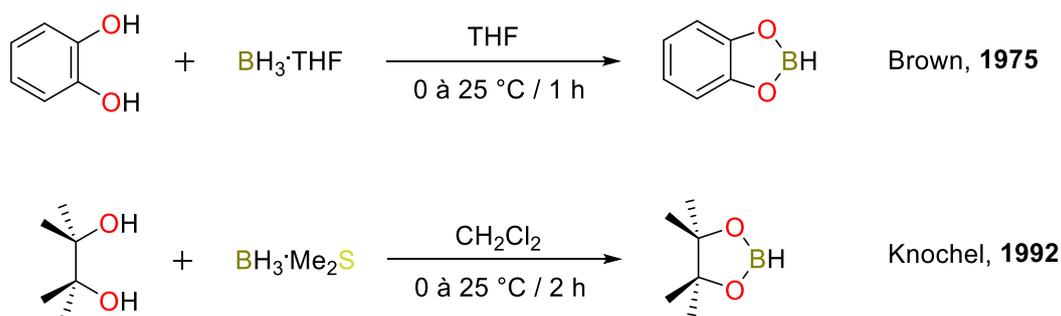


Schéma 7. Synthèse du catécholborane par Brown (haut) et du pinacolborane par Knochel (bas).

Toutefois, tandis que les boranes simples de type B_nH_m et alkylboranes BH_nR_m peuvent réagir avec des oléfines en absence de catalyseurs, le possible caractère moins électrodéficient du bore des dialkoxyboranes requiert régulièrement l'implication d'une espèce catalytique pour réagir.

III.1.b) Hydroboration catalytique

L'utilisation des métaux nobles

Le développement de systèmes catalytiques performants pour l'hydroboration s'est rapidement tourné vers les métaux nobles déjà connus dans les réactions de réduction de substrats insaturés. Parmi ces métaux nobles, ce sont les platinoïdes qui ont montré le plus d'efficacité pour cette transformation.

Réduction des liaisons multiples C–C

Rhodium

Le rhodium est de loin le métal du bloc d le plus utilisé pour cette transformation. En 1985, une étude de Männig et Nöth a montré que le pré-catalyseur de Wilkinson **1** était le plus performant des complexes de rhodium pour la catalyse de l'hydroboration de 4 alcènes (ainsi que des carbonyles, voir plus bas) (Schéma 8).²⁸

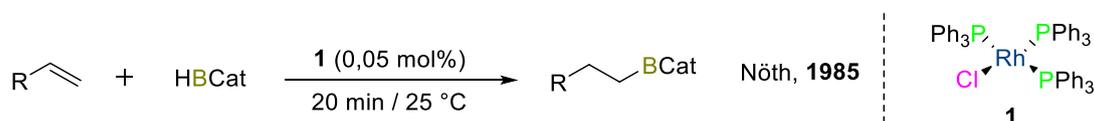
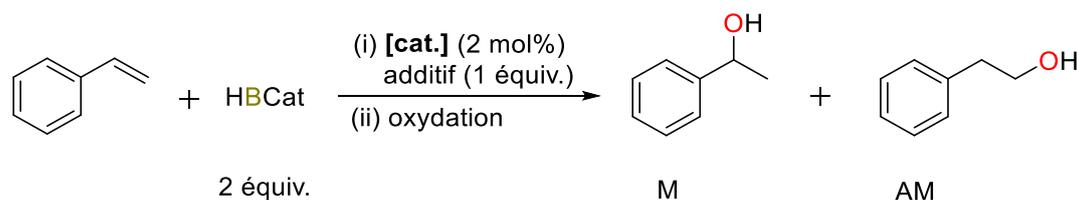


Schéma 8. Hydroboration d'alcènes catalysée par le catalyseur de Wilkinson **1** selon Männig et Nöth.

Pour la même réaction, le groupe de Calabrese a montré en 1992 que le rapport des différents produits possibles de la réaction était dépendant du rapport [cat.]/borane, du solvant et de la température. Il a aussi montré que catalyser la réaction par un complexe stocké sous argon a une influence sur les résultats, évitant l'oxydation prématurée du complexe **1**^{29–31} et la diminution du ratio PPh₃/[cat.] par l'oxydation des ligands triphénylphosphine (Figure 1).³² Afin d'évaluer l'influence directe de l'oxygène sur l'activité du complexe, l'auteur a synthétisé le

complexe $[\text{RhCl}(\text{O}_2)(\text{PPh}_3)_3]$ **2**. Toutefois, ce dernier a montré la même activité que son prédécesseur en absence et en présence de O_2 .



Catalyseur	Additifs	Ratio M/AM
1a	-	99:1
1b	-	24:76
1a	O_2	60:40
1b	PPh_3	99:1
2	-	99:1
2	O_2	14:86

Figure 1. Hydroboration du styrène catalysée par **1** en absence et présence d'oxygène ou de triphénylphosphine. **1a** = **1** synthétisé sous argon. **1b** = **1** synthétisé à l'air.

A la suite de cette étude, Calabrese a proposé un mécanisme réactionnel, confirmé par les calculs DFT des groupes de Morokuma en 1994 et Ziegler en 2000 (Schéma 9),^{33,34} qui s'avère être, dorénavant, le cycle catalytique le plus fréquemment proposé pour l'hydroboration des alcènes.³² La première étape fondamentale est la perte d'un ligand phosphine de la part du catalyseur de Wilkinson pour former l'espèce active $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ trigonale à 14 électrons **A**, stabilisée par l'effet π donneur d'un groupement phényle des phosphines restantes (formation d'un intermédiaire π -benzylrhodium). Après l'addition oxydante du borane menant à la formation d'une espèce de Rh(III) bipyramidal à base triangulaire **B**, la complexation de l'oléfine au centre métallique en position *trans* par rapport au chlore mènerait à l'espèce octaédrique **C**. A ce stade, plusieurs chemins sont possibles. L'oléfine peut s'insérer soit dans la liaison Rh-H avec une migration de l'hydrure sur les atomes de carbone terminal ou interne, soit dans la liaison Rh-B. Selon les calculs DFT de Mokomura et Ziegler, ce dernier chemin réactionnel passant par **F** serait le plus favorable et permettrait d'obtenir plus facilement la molécule Markovnikov désirée par élimination réductrice, régénérant l'espèce active de Rh(I).

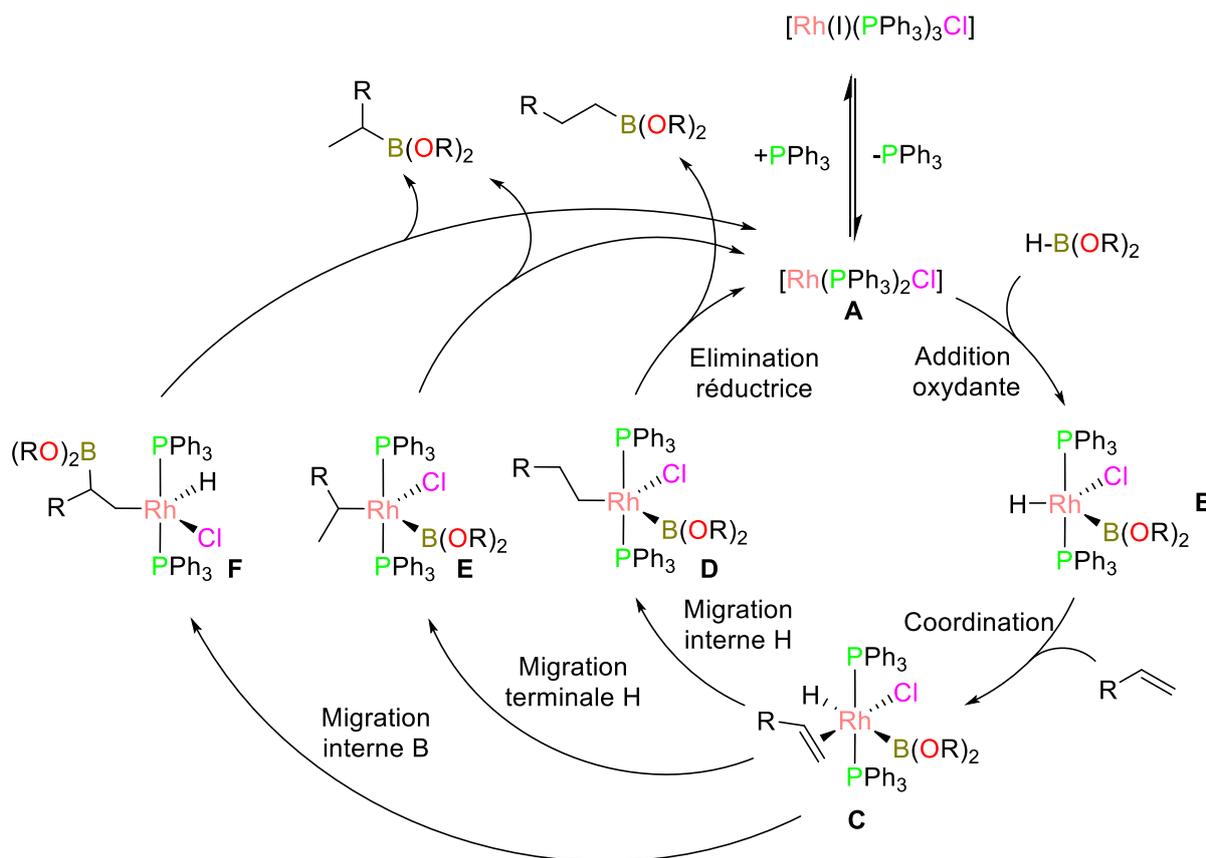


Schéma 9. Mécanisme de l'hydroboration d'alcènes proposé par Calabrese, Ziegler et Morokuma.

Toujours en 1992, Baker a décrit l'utilisation d'un complexe de rhodium de type $[\text{Rh}(\eta^3\text{-2-Me-allyl})(\text{DIPPE})]$ (DIPPE = 1,2-bis(diisopropylphosphino)éthane) **3** capable, en présence de 1,05 équiv. de HBCat et 2 mol% de charge catalytique dans du THF à température ambiante, de catalyser l'hydroboration régiosélective d'une série de vinylarènes, formant le produit Markovnikov (M) avec d'excellentes conversions en 30 min (Schéma 10). De plus, contrairement au catalyseur de Wilkinson, Baker a montré que les complexes **3** et $[\text{Rh}(\eta^3\text{-2-Me-allyl})(\text{DPPB})]$ (DPPB = 1,4-bis(diphénylphosphino)butane) **4** étaient capables dans les mêmes conditions de catalyser l'hydroboration d'alcènes encombrés tels que le 2,3-diméthylbut-2-ène (alcène tétrasubstitué), avec 1,5 équiv. de HBCat et une conversion de 99 % en respectivement 80 et 24 h.

L'activité supérieure et la sélectivité de ces deux complexes seraient, selon Baker, attribuées d'une part à la labilité des anions $[\text{B}(\text{Cat})_2]^-$ liés par des interactions π au centre métallique de l'espèce active zwitterionique $[\text{Rh}(\eta^6\text{-catBcat})(\text{PP})]$ **5** et d'autre part, à la formation d'un intermédiaire η^3 -benzylrhodium **6** ne favorisant que l'élimination réductrice de l'ester boronique branché.³⁵

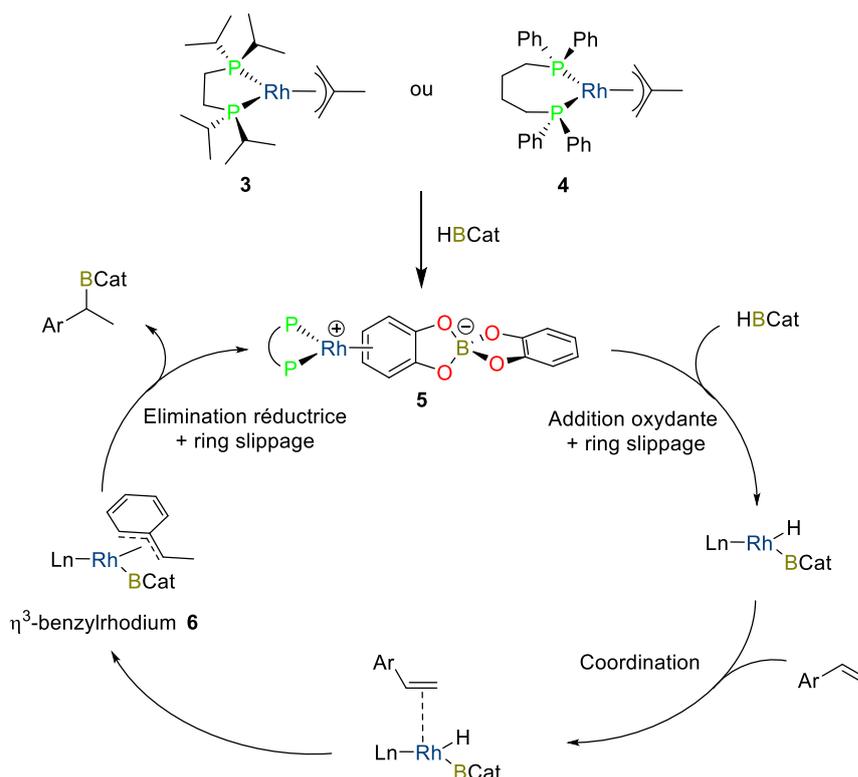


Schéma 10. Cycle catalytique de l'hydroboration d'arènes vinyliques proposé par Baker.

En 1988, Yoshihiko a publié le premier exemple d'hydroboration asymétrique. La réaction du styrène avec 1,1 équiv. de catécholborane dans du THF à 25 °C, en présence de 1 mol% de **7** – préparé *in situ* en mélangeant $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{BF}_4^-$ et 1 équiv. de (DPPB) – et de 1 équiv. de (+)-BINAP (2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle), suivie de l'oxydation de l'ester boronique résultant, a majoritairement donné le produit d'addition M (*R*) avec un excès énantiomérique de 57 % et une conversion de 99 % en 30 min (Schéma 11).³⁶ Quelques soient les conditions, la formation du régioisomère M est toujours quasi-exclusive. En revanche, descendre la température à -30 °C permet dans le même solvant d'augmenter l'excès énantiomérique en faveur du produit (*R*) à 76 %. De plus, l'auteur a aussi montré que descendre davantage la température en utilisant le DME permet d'obtenir le produit M 96 % ee en 2 h.

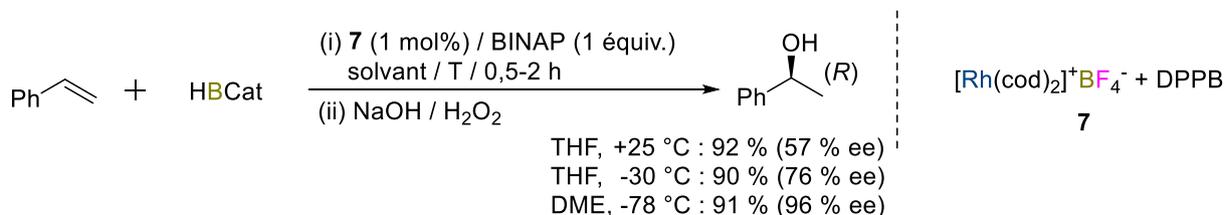


Schéma 11. Hydroboration asymétrique du styrène catalysée par **7**, suivie de l'oxydation de l'ester boronique.

En se basant sur les travaux de Yoshihiko et en s'inspirant des études de Nishiyama sur la diboration asymétrique d'alcènes terminaux catalysée par un complexe de rhodium chiral de type [(S,S)-Rh(Phebox-ip)(OAc)₂(H₂O)] **8**,³⁷ Aggarwal a décrit en 2017 l'hydroboration hautement énantiosélective et efficace de 20 alcènes terminaux avec le pinacolborane activé en 16 h.³⁸ (Schéma 12).

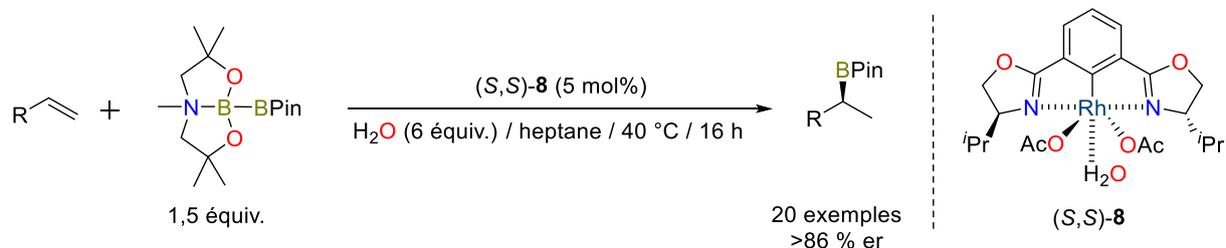


Schéma 12. Hydroboration énantiosélective d'alcènes terminaux aliphatiques et benzyliques catalysée par **8**.

L'utilisation d'un réactif boré pré-activé a été justifiée par la volonté d'inhiber la métathèse des liaisons σ Rh-alkyl et B-B et de favoriser la déprotomélation (Schéma 13). En outre, le diborane saturé permettrait de s'acquitter de la présence d'une base externe lors de l'activation du pré-catalyseur.

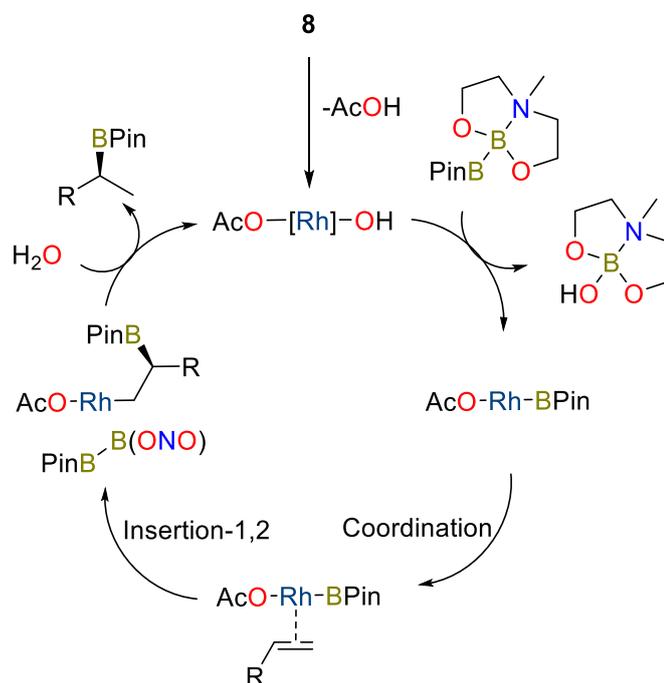


Schéma 13. Mécanisme d'hydroboration énantiosélective d'alcènes en présence de pinacolborane pré-activé proposé par Aggarwal.

La tendance du catécholborane à favoriser des réactions secondaires de dégradation nécessite régulièrement de utiliser un nombre d'équiv. supérieurs à 1,5.^{39,40} Pour contourner le problème, Srebnik a souligné en 1996 l'intérêt du pinacolborane dans l'hydroboration des

alcènes. Avec seulement 1 équiv. de HBPIn, en présence de 0,2 à 1 mol% de **1** dans du CH₂Cl₂ à 25 °C, le produit d'addition linéaire AM serait obtenu avec 99 % de conversion en 10 à 180 min.^{41,42} Des résultats contestés par la suite^{43,44} mais qui ont avec les travaux de Westcott en 2000 grandement contribués à la démocratisation du HBPIn. Ainsi, ce dernier a proposé d'utiliser le pinacolborane pour tenter d'augmenter la sélectivité en faveur des produits d'addition désirés. Toutefois, en mettant à réagir une série de vinyléthers avec 1,5 équiv. de HBPIn, seul le produit de déhydroboration linéaire est obtenu après 3 h de réaction.⁴⁵

Ruthénium

De manière générale, les complexes à base de rhodium ont largement montré leur efficacité pour l'hydroboration des alcènes. Cependant, la formation trop fréquente des produits de déshydrogénation ou de déhydroboration, engendrant une baisse de la sélectivité, a eu tendance à orienter les études vers l'utilisation d'autres espèces métalliques, en l'occurrence le ruthénium.

Ainsi, dans l'optique de catalyser l'hydroboration d'alcènes avec un système plus performant et plus propre que le complexe **1**, Jaspars a proposé en 1993 de comparer l'activité catalytique de cinq complexes organométalliques à base de ruthénium pour l'hydroboration du styrène par rapport à celle de **1**.⁴⁶ Malheureusement, bien que [RuCl₃(PPh₃)₂(MeOH)] **9** et [RuH₄(PPh₃)₃] **10** aient montré de meilleures activités, formant respectivement le produit linéaire (M/AM/Hydrogénation = <1/86/14) et branché (M/AM/Hydrogénation = 71/18/11), ces derniers se dégradent rapidement. Ainsi, un TOF maximal de 780 h⁻¹ a été observé avec **9**, nettement inférieur au TOF de 3800 h⁻¹ observé avec **1** pour la même réaction.

Toutefois, suite à cet exemple, Sabo-Etienne a décrit en 2007 que la substitution des ligands triphénylphosphine de **10** par des ligands tricyclohexylphosphine engendre la formation du complexe de ruthénium bis(dihydrogène) [RuH₂(H₂)₂(PCy₃)₂] **11** capable de catalyser efficacement l'hydroboration d'alcènes linéaires et cycliques (Schéma 14).⁴⁷ Dans le cas du styrène, seul le produit AM saturé est obtenu avec une conversion totale en 3 h. Les auteurs ont aussi montré qu'augmenter le ratio styrène/borane à 2/1 et 5/1 permet de garder la même conversion en diminuant le temps réactionnel à 150 et 75 min. Malheureusement, l'entrée en compétition de la déhydroboration perturbe les performances du catalyseur pour l'hydroboration du cycloheptène, et le produit saturé n'est obtenu qu'avec un ratio saturé/insaturé de 80:20. En outre, augmenter ici le ratio alcène/borane mène à favoriser davantage la formation du vinylborane, qui s'avère toutefois être un précurseur intéressant pour le couplage croisé de type Suzuki-Miyaura.

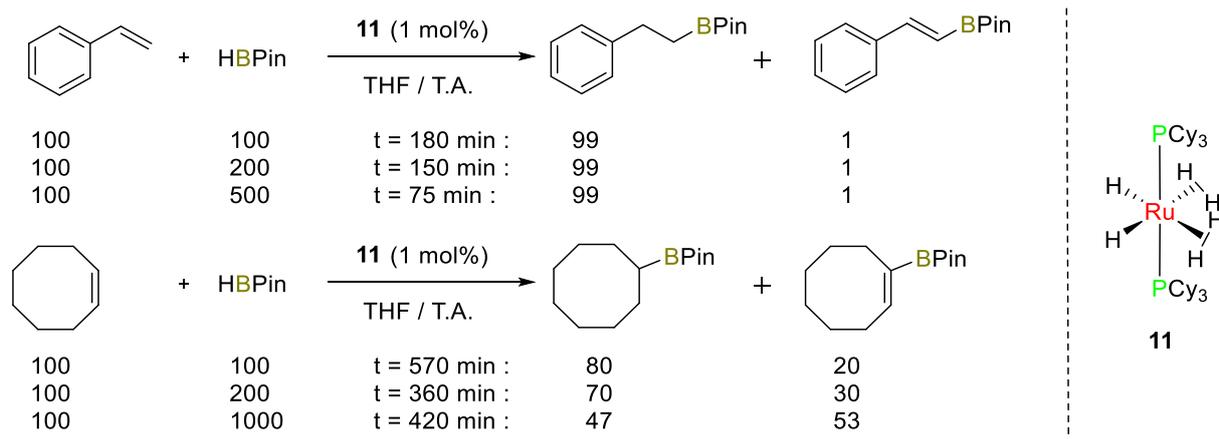


Schéma 14. Evaluation de l'effet du ratio substrat/borane sur le temps de réaction de l'hydroboration.

En 2016, le groupe de Whittlesey a montré que la réaction de $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})\text{HCl}]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-}\{2,6\text{-isopropylphényl}\}\text{imidazole}$) avec $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ ($\text{BAR}_4^{\text{F}} = \text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(3,5\text{-CF}_3)_2\}_4$) formait l'espèce cationique $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})\text{H}](\text{BAR}_4^{\text{F}})$ **12** contenant une interaction agostique entre le ruthénium et un hydrogène d'un groupement IPr d'un des deux ligands IPr. Comparé à son homologue IMes (IMes = 1,3-{2,4,6-triméthylphényl}imidazole), les auteurs ont mis en évidence l'intérêt de cette interaction dans l'isolation et la caractérisation de ce dernier. Les auteurs ont aussi montré que **12** était capable de former majoritairement le produit AM dans l'hydroboration de l'hex-1-ène.⁴⁸ De façon intéressante, ils se sont aperçus que le traitement de **12** par HBCat permettait de former l'espèce $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{BCat})](\text{BAR}_4^{\text{F}})$ **13** qui donne une régiosélectivité du même ordre (Schéma 15).

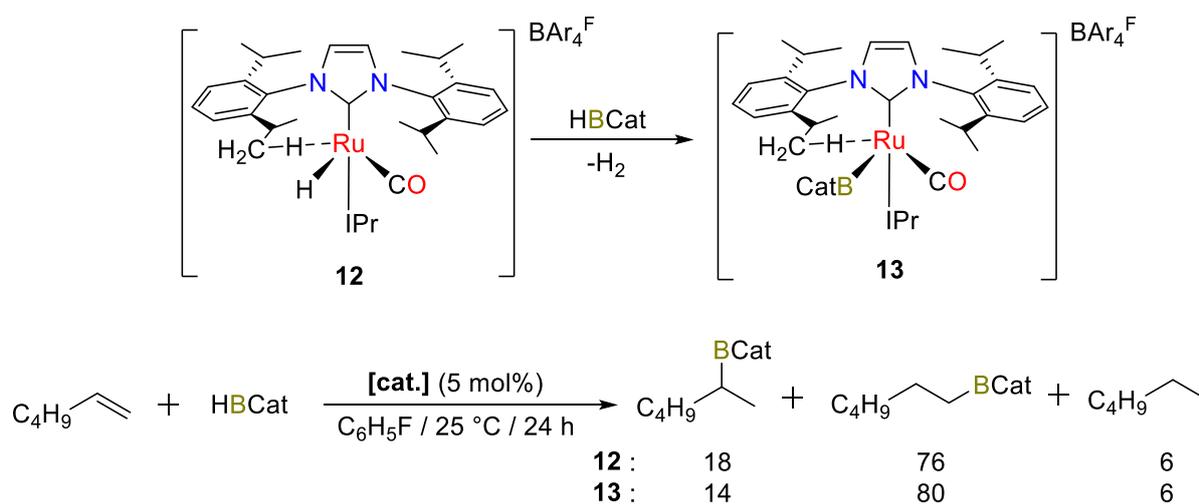


Schéma 15. Traitement de **12** avec HBCat (haut). Hydroboration de l'1-hexène catalysée par **12** et **13** (bas).

Un an plus tard, Gunanathan a proposé l'utilisation du complexe dinucléaire de ruthénium à ligand *p*-cymène $[\text{Ru}(p\text{-cymène})\text{Cl}_2]_2$ **14** pour l'hydroboration de 24 alcènes. En présence de 0,05 mol% de **14** à 25 °C, seuls les produits d'addition AM sont formés avec des

rendements allant de moyens à excellents en 24 h.⁴⁹ Bien que les exemples du XXI^e siècle tendent à être centrés sur l'utilisation de catalyseurs à base de métaux abondants, Guanathan justifie son étude par le fait qu'il n'existe que trois exemples d'hydroboration d'alcènes utilisant du ruthénium⁴⁶⁻⁴⁸ et que la synthèse de son complexe est bien plus simple et moins onéreuse que certains complexes à base de métaux de la première ligne du bloc d. De plus, dans les trois mécanismes catalytiques qu'il propose pour l'hydroboration des liaisons multiples C–C mais aussi C–O et C–N, l'espèce active de type $[(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{RuCl}(\text{H})(\text{BPin})]$ est formée par activation du pré-catalyseur avec 2 équiv. de HBPin, suivie de la coordination de l'alcène au ruthénium (Schéma 16). Le mécanisme se poursuit ensuite par l'insertion de l'alcène dans la liaison Ru–H et l'élimination réductrice du produit d'hydroboration.^{48,50,51}

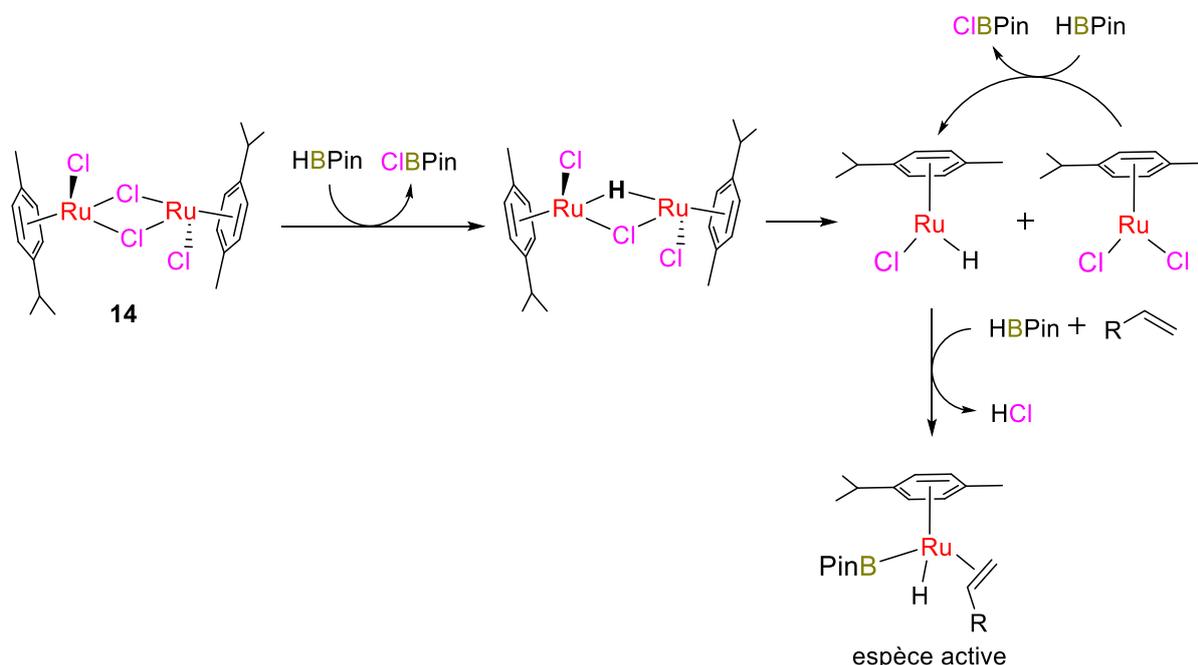


Schéma 16. Voie de synthèse de l'espèce active mononucléaire de ruthénium pour l'hydroboration d'alcènes selon Guanathan.

Palladium

L'hydroboration des alcènes n'a à notre connaissance jamais été étudiée avec le palladium. Le seul exemple qui s'en rapproche le plus de l'hydroboration d'alcènes catalysée par un complexe de palladium a été décrit par Miyaura en 1989. Il y utilise $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ **15** pour réaliser l'addition-1,4 du catécholborane sur un diène-1,3 (Schéma 17).⁵²

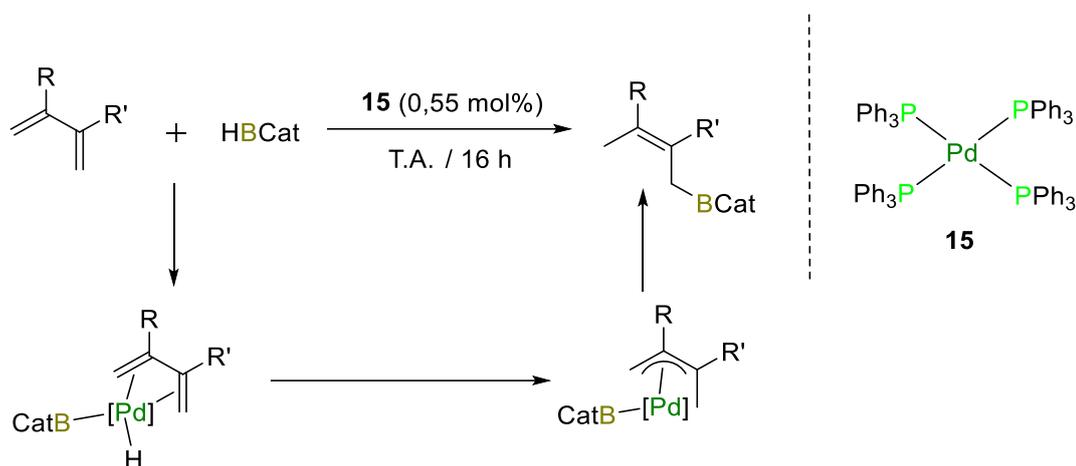


Schéma 17. Hydroboration-1,4 d'un diène-1,3 catalysée par **15**.

Iridium

Contrairement à son homologue du groupe 9, l'iridium n'a pas réussi à avoir le succès escompté des platinoïdes pour l'hydroboration. En effet, bien qu'il soit très utile en hydrogénation catalytique,⁵³ très peu d'exemples d'hydroboration d'alcènes sont catalysés par l'iridium.

Ainsi, en 1992, alors que l'hydroboration totale d'alcènes di- ou tri-substitués semble être lente avec le complexe de rhodium **1** (vide supra), Hoveyda a proposé d'utiliser un complexe d'iridium cationique à ligand tricyclohexylephosphine et pyridine $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$ **16** décrit initialement par Crabtree,⁵⁴ pour l'hydroboration d'alcènes disubstitués (Schéma 18). Malheureusement, malgré l'optimisation des conditions, l'activité de **16** s'avère encore plus faible pour cette transformation, le produit d'addition AM n'étant obtenu qu'avec 2 % de conversion maximum contre 2 à 4+ % avec **1**.

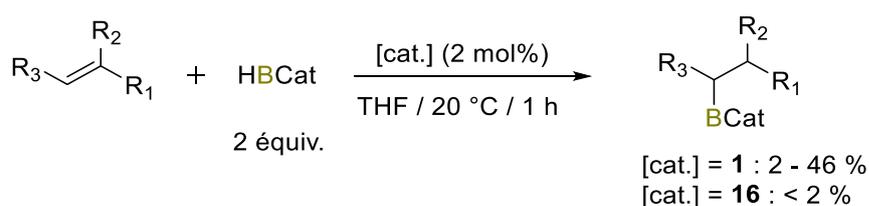


Schéma 18. Comparaison des activités de **1** et **16** pour l'hydroboration d'alcènes di- ou tri-substitués. $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{alkyl}$ et $\text{R}_3 = \text{H}$ ou alkyl.

En 1993, Marder et Calabrese³⁹ ont montré que, malgré la dégradation du borane en absence de substrat, le complexe $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{COE})_2]_2$ (COE = cyclooctène) **17** était très actif pour l'hydroboration d'alcènes aliphatiques et benzyliques. Ainsi, par exemple, l'hydroboration de 4-méthoxystyrène avec 1,2 équiv. de HBCat, en présence de 2 mol% de **17** et de 20 mol% de PPh_3 dans du THF à 25 °C, donne le produit AM avec 98 % de rendement en 0,5 h.

Enfin, en 2004, Miyaura a présenté deux complexes d'iridium capables, en présence de 1,2 équiv. de pinacolborane et de 3 mol% de charge catalytique à température ambiante, de catalyser efficacement l'hydroboration d'alcènes terminaux et internes possédant des substituants aliphatiques ou aromatiques en 24 h.⁴³ La réaction de 1 équiv. de $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ avec 2 équiv. de DPPM (Bis(diphénylphosphino)méthane) forme les complexes neutres $\{[\text{Ir}(\text{I})(\text{cod})\text{Cl}]_2/2\text{dpmm}\}$ **18** le plus actif pour l'hydroboration régiosélective M des alcènes aliphatiques alors que la réaction avec DPPE forme $\{[\text{Ir}(\text{I})(\text{cod})\text{Cl}]_2/2\text{dppe}\}$ **19**, le plus actif pour les dérivés du styrène. En outre, contrairement aux précédents résultats, notamment ceux de Van de Putte,²⁹ Evan³⁰ et Burgess,³¹ la préparation en conditions aérobiques de ces pré-catalyseurs n'a aucune influence sur leur activité.

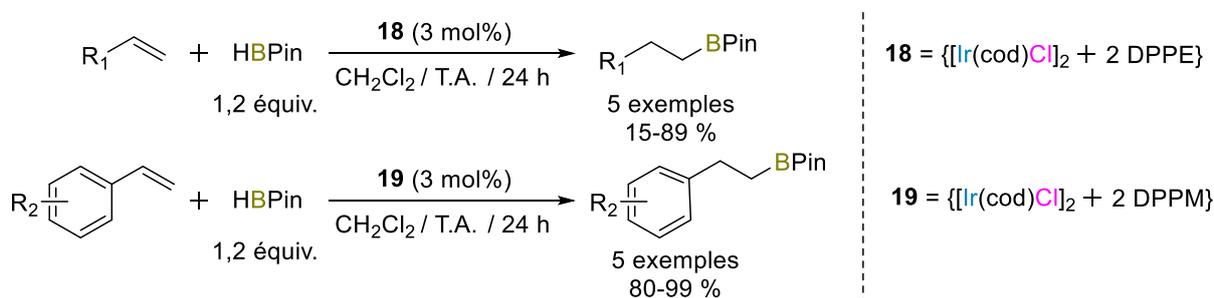


Schéma 19. Hydroborations de 5 alcènes aliphatique et de 5 vinylarènes catalysées par **18** et **19**.

Réduction des liaisons multiples C=O

Malgré leur réactivité, l'hydroboration des fonctions carbonyles reste rare avec les métaux nobles. A notre connaissance, le ruthénium et le palladium sont les deux seuls éléments à avoir été utilisés pour cette transformation.

Ruthénium

Ainsi, en 2009, l'étude de Clark sur l'hydroboration d'aldéhydes et cétones a montré que le dimère $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ **20** était capable de catalyser l'hydroboration de huit aldéhydes avec des rendements isolés supérieurs à 60 % pour les alcools résultant de l'oxydation des esters boroniques après *work-up* (Schéma 20).⁵⁵

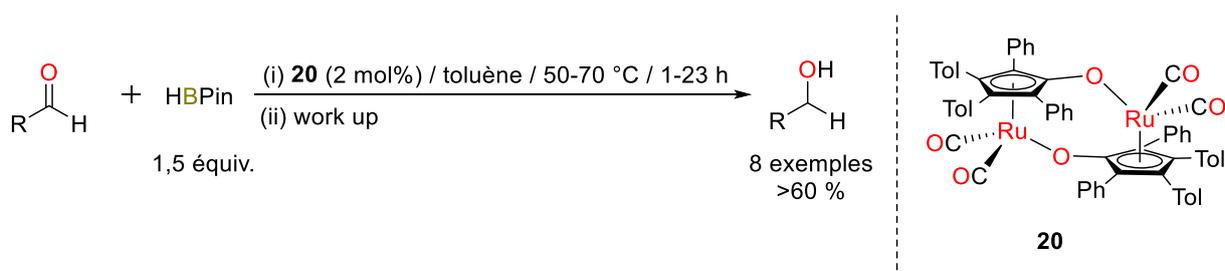


Schéma 20. Hydroboration de 8 aldéhydes catalysée par **20**, suivie de l'oxydation de l'ester boronique.

Inspiré par une étude de Casey ayant montré l'utilité de l'acidité du proton du monomère $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$ pour l'hydrogénation des carbonyles,⁵⁶ Clark a réalisé une étude stœchiométrique afin de former l'intermédiaire $[2,5\text{-Ph}_2\text{-3,4-Tol}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{COBpin})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$ **21**, potentielle espèce active, par réaction de **20** avec HBPin (Schéma 21). De façon intéressante, les auteurs ont observé que **21** avait les mêmes performances que **20** dans l'hydroboration des aldéhydes, validant sa place dans le mécanisme.

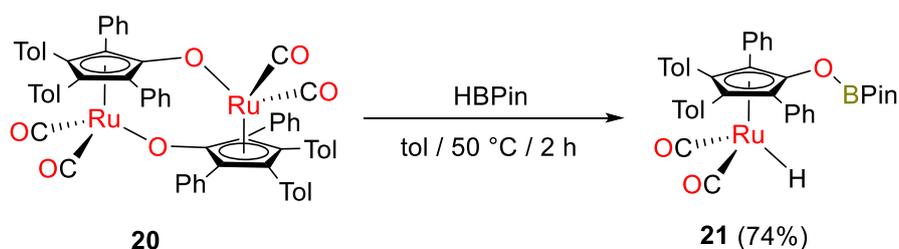


Schéma 21. Synthèse de **21** par réaction de **20** avec HBPin.

Enfin, en 2015, Guanathan a décrit le seul exemple d'hydroboration quantitative de quinze aldéhydes après 3 à 4,5 h de réaction avec 1 équiv. de HBPin en présence de seulement 0,1 mol% de $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymène})\text{Cl}_2]$ **14** (Schéma 22a).⁵¹ Lorsque le mélange est chauffé à 60 °C, **14** est en outre capable de réduire dix cétones en alcools correspondants avec des conversions allant de 60 à 99 % en 15 h. En présence d'un mélange de substrats composé d'un aldéhyde et d'une cétone, ce système catalyse chimiosélectivement l'hydroboration de l'aldéhyde (Schéma 22b).

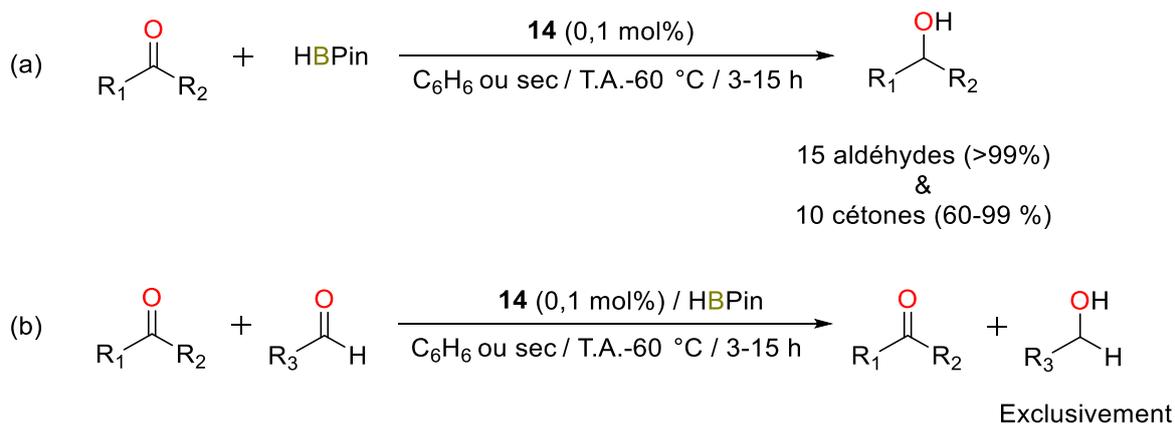


Schéma 22. (a) Hydroboration de 15 aldéhydes et de 10 cétones catalysées par **14**. (b) Hydroboration chimiosélective d'un mélange d'un aldéhyde et d'une cétone catalysée par **14**.

Palladium

A notre connaissance, à l'instar des réactions d'hydroboration des alcènes, le palladium n'a jamais été utilisé pour l'hydroboration des carbonyles. En revanche, dans l'optique d'établir un cycle catalytique cohérent et vérifié pour la réaction de carboxylation des

allènes par le dioxyde carbone (CO₂) catalysée par le complexe de palladium à ligand pince [Pd(CyPSiP)OTf] (CyPSiP = Si(Me)(2-PCy₂-C₆H₄)₂) **22**, Hazari a réalisé en 2014 une étude mécanistique détaillée.⁵⁷ De façon fortuite, il a développé un système capable d'atteindre un TON inédit de 63 500 (en 5 jours) pour l'hydroboration du CO₂ sous 1 atm avec du pinacolborane (Schéma 23).

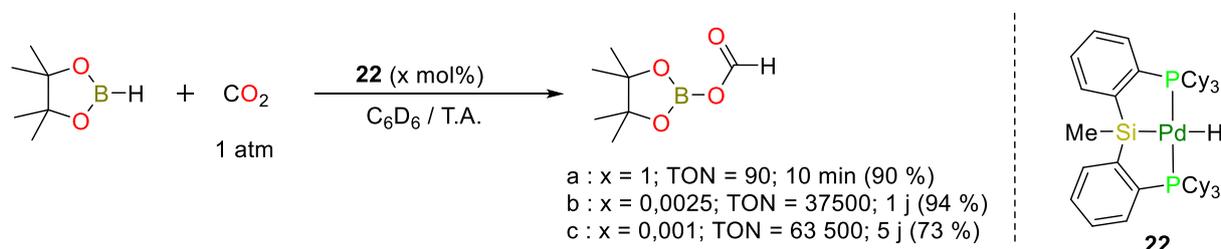


Schéma 23. Hydroboration du CO₂ catalysée par **22**.

L'utilisation des métaux abondants

Durant les dix dernières années, les efforts menés pour le développement de l'hydroboration des alcènes catalysée par des métaux abondants sont évidents et ont largement contribué à son attractivité. Des exemples de plus en plus nombreux ont déjà montré que ces catalyseurs à base de métaux de la première ligne du bloc d sont capables d'être plus actifs et sélectifs que leurs homologues 4 et 5d.

Réduction des liaisons multiples C–C

Manganèse

Malgré toutes les avancées déjà répertoriées pour les réactions d'hydrofonctionnalisation, aucun exemple utilisant des complexes bien définis de manganèse n'a été décrit pour l'hydroboration des alcènes avant 2016. Cette année-là, Fettinger a décrit l'utilisation de [Mn(κ³-terpyridine)Cl₂] **23** pour l'hydroboration de 16 alcènes (13 dérivés du styrène et 3 alcènes aliphatiques) (Schéma 24). La réaction menée dans des conditions douces avec HBPIn a permis de former le produit d'addition M avec une forte régiosélectivité et des conversions allant de bonnes à excellentes en 1 à 24 h.⁵⁸

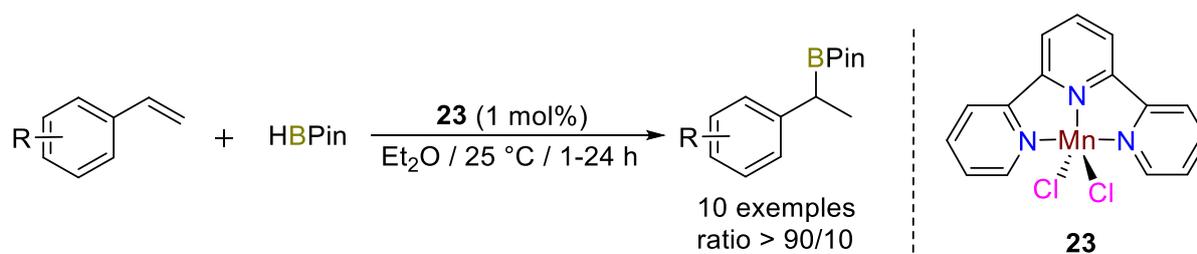


Schéma 24. Hydroboration de 10 dérivés du styrène catalysée par **23**.

Plus récemment, Thomas s'est intéressé à étudier l'activité catalytique d'un complexe de manganèse(II) à ligand NNN tridentate de type [^{DIPP}BIPMnBr₂] (BIP = bisiminopyridine) **24** pour l'hydroboration d'alcènes terminaux avec 3 équiv. de HBPin.⁵⁹ Alors que ce complexe connaît très peu d'applications,^{60,61} principalement à cause du comportement haut spin désactivant du Mn(II),⁶² il est capable de catalyser l'hydroboration de 10 alcènes terminaux à substituants électrodonneurs ou attracteurs (7 aromatiques et 3 aliphatiques) pour former les produits d'addition AM avec des ratio supérieurs à 89/11 et d'excellentes conversions en 18 h (Schéma 25).

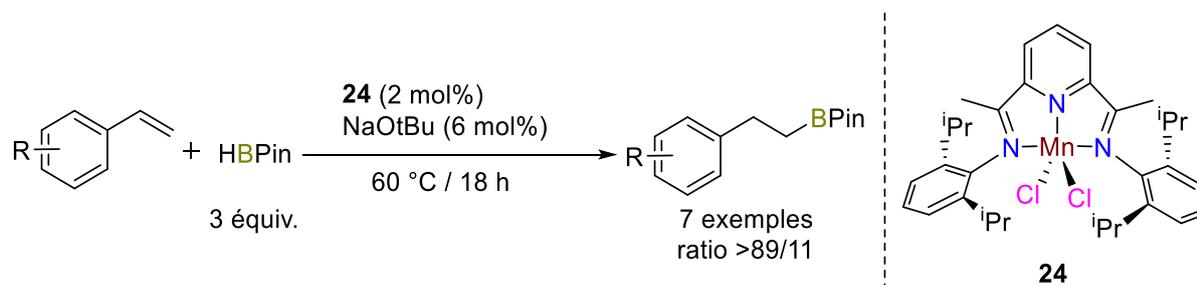


Schéma 25. Hydroboration de 7 dérivés du styrène catalysée par **24**.

Fer

Parmi les métaux de transition, le fer est l'élément le plus abondant de la croûte terrestre. Dans ce contexte, l'étude de ses minerais (FeO, Fe₂O₃ et Fe₃O₄) ont rapidement trouvés d'innombrables applications dans l'industrie. En outre, son abondance a également permis de facilement étudier ses propriétés catalytiques. De ce fait, il fait partie des éléments de la première ligne du bloc d qui ont le plus contribué à la démocratisation des métaux abondants pour l'hydroboration et donc le remplacement des métaux nobles.

Le premier exemple notable d'hydroboration catalysée par le fer a été publié en 2009 par le groupe de Ritter.⁶³ L'auteur a développé un système efficace pour l'hydroboration chimiosélective et régiosélective-1,4 de onze 1,3-diènes. Ainsi, le complexe de type [Fe(2-iminopyridine)Cl₂] **25** catalyse la formation quasi-exclusive du produit linéaire AM avec une configuration (*E*) de l'alcène et des conversions allant de 66 à 92 % en 4 à 240 min (Schéma 26).

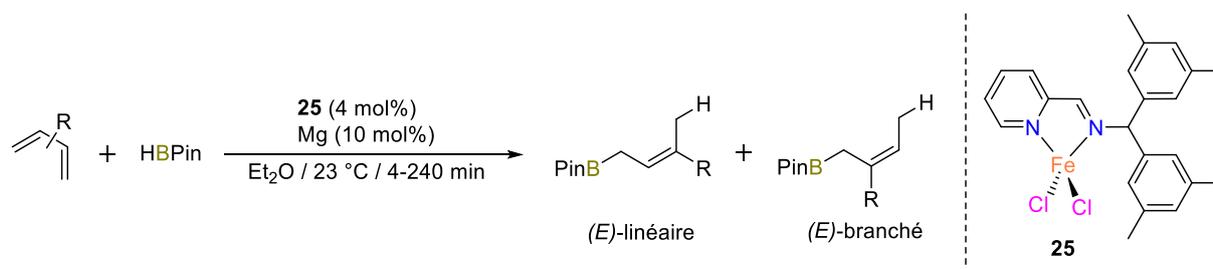


Schéma 26. Addition-1,4 du pinacolborane sur un 1,3-diène catalysée par **25**.

En 2013, Thomas a montré que 1 mol% de **26** était capable de catalyser l'hydroboration de 12 alcènes linéaires pour former le produit AM avec des conversions supérieures à 84 % en 1 h (sauf pour 2 substrats) (Schéma 27). Dans le cas de l'hydroboration du 4-phénylbutène il a même été possible d'obtenir une fréquence de cycle (*turnover frequency* (TOF)) de 30 000 h⁻¹ avec une charge catalytique de 0,2 mol%.⁶⁴

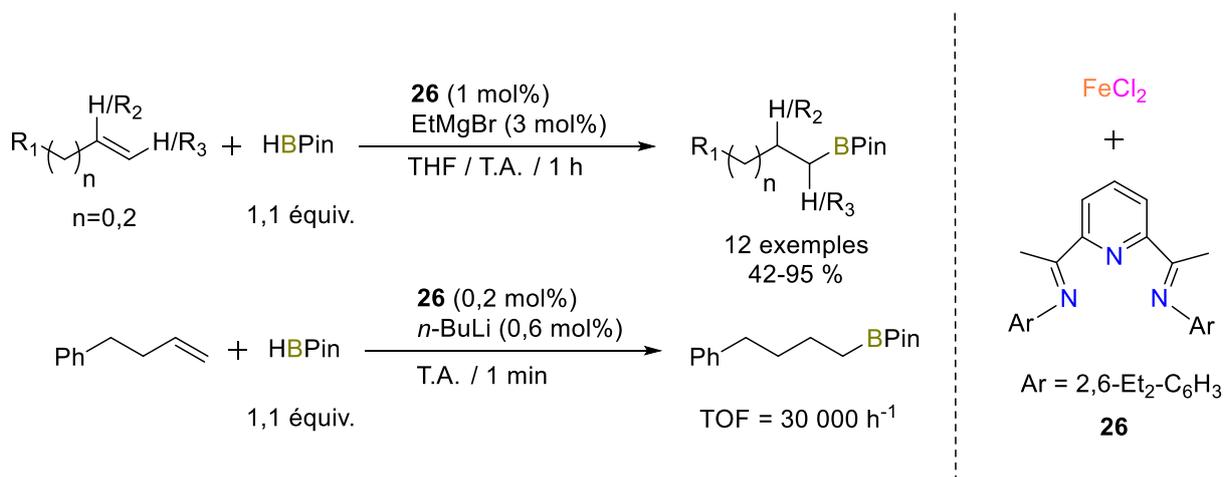


Schéma 27. Hydroboration d'alcènes mono- ou disubstitués catalysée par **26**.

La même année, Huang a décrit que le complexe de fer(II) **27** à ligand pince PNN (décrit par Milstein)⁶⁵ était un pré-catalyseur plus efficace que les catalyseurs connus de Rh (**1**)⁴² et de Ir (**18** et **19**)⁴³ pour l'hydroboration du 4-méthyl-1-pentène (Schéma 28). Le produit d'addition AM est ainsi obtenu avec un rendement supérieur à 99 % en 1 h. En outre, contrairement au pré-catalyseur **25**, **27** serait également capable de catalyser l'hydroboration sélective d'oléfines terminales encombrées dans des substrats variés et complexes.⁶⁶

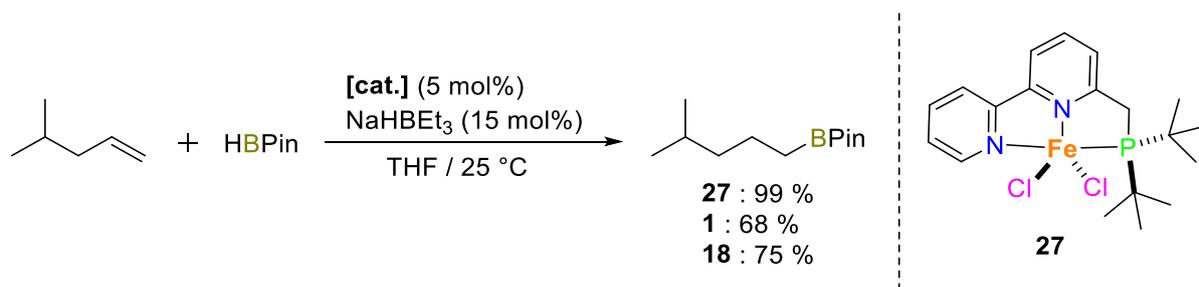


Schéma 28. Hydroboration du 4-méthyl-1-pentène catalysée par **27**.

Un an plus tard, Darcel et Sortais ont publié une étude sur l'hydroboration de 16 alcènes terminaux catalysée par un complexe bien défini de fer à ligand NHC, [Fe(CO)₄(IMes)] **28**. Ils ont montré que lorsque le système est soumis à une irradiation ultra-violet (UV) à 350 nm, des conversions de 95 % pouvaient être obtenues en 24 h (Schéma 29).⁶⁷

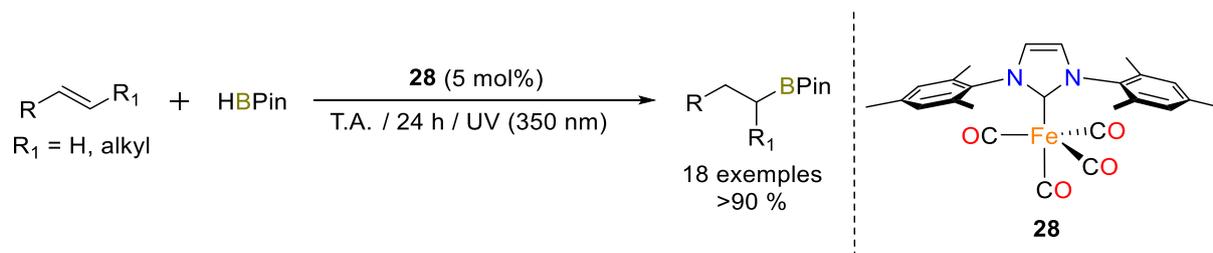


Schéma 29. Hydroboration de 18 alcènes catalysée par **28** sous rayons UV.

En 2015, le groupe de Szymczak a réutilisé le ligand (bMepi = 1,3-bis(6'-méthyl-2'-pyridylimino)isoindolate) – qu'il avait déjà utilisé avec du ruthénium pour former un système performant en hydrogénation des alcools et des amines^{68,69} – pour former le complexe **29** capable de catalyser l'hydroboration d'alcènes. En outre, il a aussi montré que l'ajout d'un groupement méthyl sur un azote non-coordinant résultait en la formation de [Fe(b-Mepi^{Me})OTf₂] **30** qui présente une meilleure activité que **29** (Schéma 30).⁷⁰

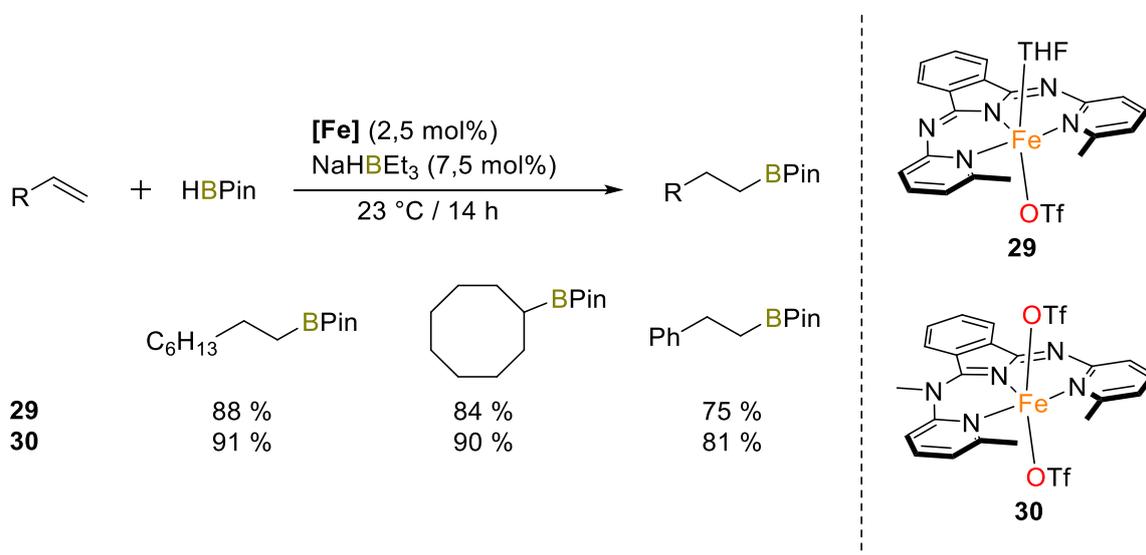


Schéma 30. Hydroboration d'hydrocarbures insaturés catalysée par **29** et **30**.

En 2016, Webster s'est intéressé à réaliser l'hydroboration catalytique d'alcènes simples et encombrés à l'aide d'un catalyseur à base de fer à ligand anionique de type β -dikétimide **31** (Schéma 31). Contrairement aux précédents exemples requérant un additif de type RMgX ou NaHBEt₃, **31** n'a pas besoin de réducteur pour hydroborer efficacement 19 alcènes ou diènes terminaux de composés simples ou naturels avec des conversions totales en 16 h.⁷¹ L'auteur a également montré que substituer les groupements ^tPr de **31** par des groupements méthyles et benzyles permettait d'obtenir **32**, qui contrairement à **31** favorise la formation majoritaire du produit branché M. En outre, **31** ne montre malheureusement aucune chimiosélectivité pour des substrats insaturés comportant aussi des groupements carbonyles.

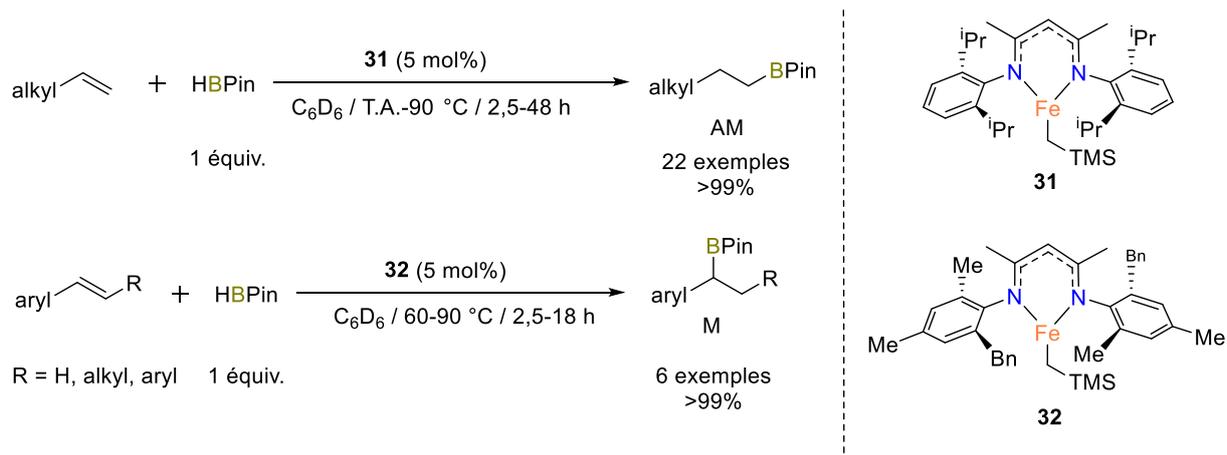


Schéma 31. Hydroboration d'alcènes aliphatiques terminaux, de dérivés du styrène et de composés naturels catalysée par **31** et **32**.

Webster a réalisé une étude mécanistique afin de tenter d'élucider le mécanisme réactionnel. La réaction stœchiométrique de **31** avec HBPin a notamment montré la formation de l'espèce $\text{BPinCH}_2\text{TMS}$, sous-entendant la formation d'une espèce active de type fer-hydrure (Schéma 32). Depuis, une étude cinétique a indiqué une réaction de premier ordre en catalyseur, borane et substrat.

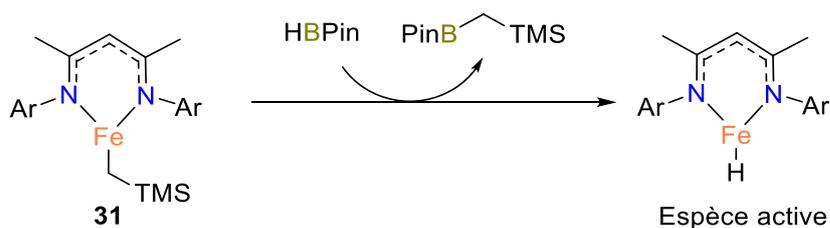


Schéma 32. Voie d'activation des pré-catalyseurs selon Webster.

La même année, le groupe de Thomas a décrit l'efficacité de deux complexes de fer à ligand NHC alkoxy-éthéré **33** et **34** pour l'hydroboration, régio-dépendante du borane et du catalyseur utilisés, d'une vingtaine de dérivés du styrène (Schéma 33). Ainsi, **33** favorise la formation majoritaire du produit d'addition M avec des conversions plutôt bonnes en 4 h avec HBPin alors qu'à l'inverse, **34** favorise la formation exclusive du produit d'addition AM en 5 h, avec HBCat.⁷²

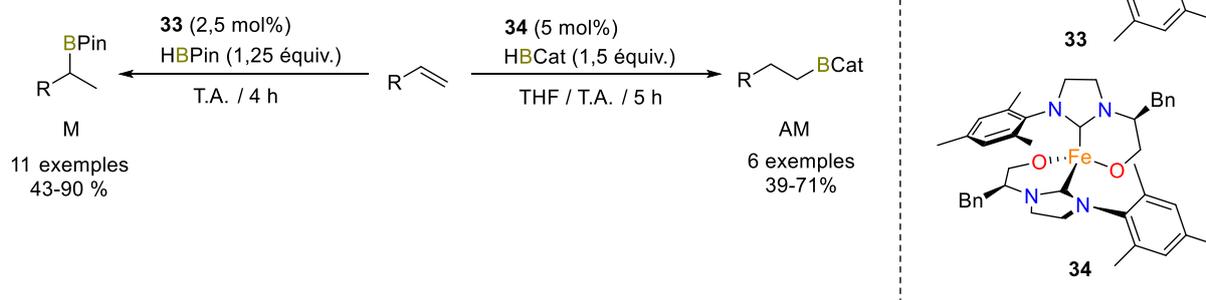


Schéma 33. Hydroborations d'alcènes, régio-dépendante du borane et du catalyseur utilisés, catalysées par **33** et **34**.

Malgré l'utilisation de ligands chiraux sur des complexes à base de rhodium ou d'iridium, aucun n'est parvenu à catalyser l'hydroboration régiosélective d'alcènes avec une forte énantiosélectivité. De plus, alors que le fer a été de nombreuses fois employé en partenariat avec un ligand chiral pour catalyser des réactions asymétriques, il ne l'avait jamais été pour l'hydroboration avant 2014.⁷³ Ainsi, cette année-là, Lu a décrit un complexe de fer à ligand iminopyrindine oxazoline (IPO) **35** pour l'hydroboration asymétrique anti-Markovnikov d'alcènes 1,1-disubstitués (Schéma 34).⁷⁴ Selon l'auteur, le groupement iminopyridine permet au nouveau ligand IPO de stabiliser le centre métallique et le groupement oxazoline, de contrôler l'énantiosélectivité de l'addition.

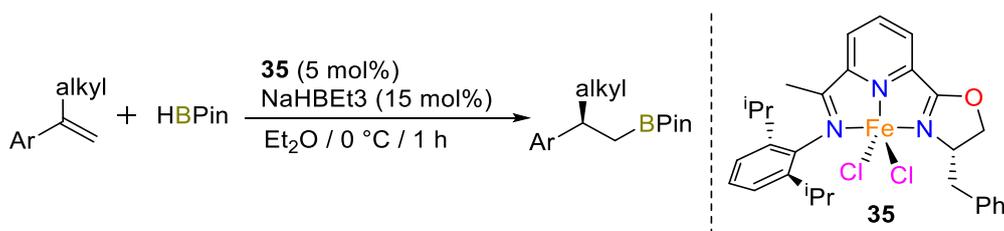


Schéma 34. Hydroboration hautement énantiosélective d'alcènes 1,1-disubstitués catalysée par **35**.

Cobalt

A la suite de son étude sur l'activité catalytique de **27**,⁷⁵ Huang a montré en 2014 qu'un complexe similaire à base de cobalt à ligand pince redox-actif de type [*iPr*PNN)CoCl₂] (PNN = (diisopropylphosphino)méthyl-2,2'-bipyridine) **36** était un pré-catalyseur « extrêmement » efficace pour l'hydroboration des alcènes (Schéma 35).⁷⁶ Ainsi, il est capable non seulement de catalyser l'hydroboration de 13 styrènes mais aussi de quatorze alcènes terminaux aliphatiques avec d'excellentes sélectivités et conversions en 15 à 30 min.

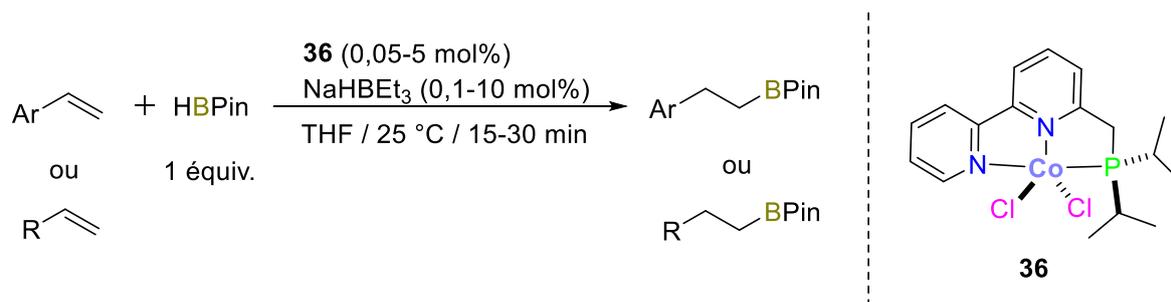


Schéma 35. Hydroboration de 13 dérivés du styrène et 14 alcènes aliphatiques terminaux catalysée par **36**.

De plus, on peut observer une conversion totale du styrène en seulement 3 min avec un impressionnant TOF de 40 000 h⁻¹ lorsque la réduction du styrène est réalisée sans solvant, et, la formation du produit AM avec un TON jamais égalé de 19 800 après 1 h dans le THF en présence de seulement 0,005 mol% de **36** (Schéma 36). De façon intéressante, cette étude s'est soldée par l'utilisation des produits fraîchement hydroborés comme réactifs pour les couplages croisés de type Suzuki-Miyaura. A l'aide du système catalytique **36** + Pd/RuPhos, cette méthode représente le premier exemple de synthèse directe d'un produit de couplage alkyl-aryle à partir d'un alcène et d'un chlorure d'aryle avec HBPin comme réactif d'hydroboration.

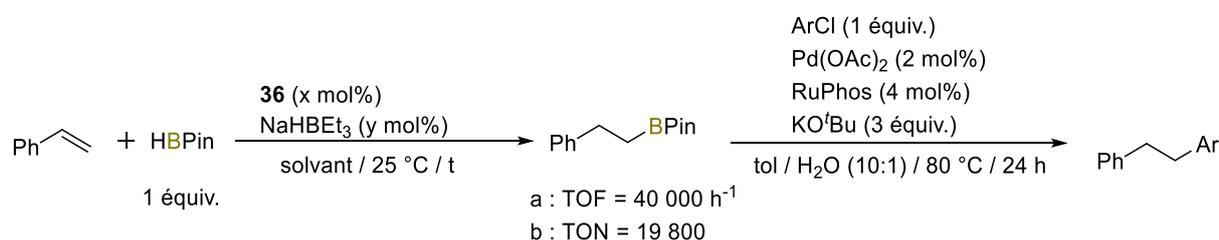


Schéma 36. Meilleures conditions d'hydroboration du styrène catalysée par **36**. ^ax=0,05, y = 0,1, sans solvant, 3 min, >99 %. ^bx = 0,005, y = 0,01, THF, 1 h, 100 %.

En 2013 puis en 2015, Chirik s'est intéressé aux réactions d'isomérisation-hydroboration d'alcènes encombrés tri-, tetra- et géminisubstitués. Par conséquent, il a décrit deux complexes de cobalt à ligand α -diimine **37** et (Pyridinediimine) PDI **38**, capables de catalyser l'hydroboration de trente alcènes (11 internes et 19 terminaux) pour former exclusivement le produit d'addition linéaire AM avec des conversions souvent supérieures à 90 % en 5 min à 144 h (Schéma 37).^{77,78} Les pré-catalyseurs à base de cobalt ayant prouvé leur efficacité pour cette transformation, l'auteur s'est ensuite consacré au contrôle de la régiosélectivité d'addition afin de trouver un système qui favorise la formation majoritaire du produit branché M. Ainsi, la même année, Chirik a décrit le complexe de cobalt stable à l'air et facilement synthétisable [(PPh₃)₃CoH(N₂)] **39**, capable de catalyser efficacement l'hydroboration des alcènes avec des conversions de 98 % en 0,2 à 24 h.⁷⁹ L'auteur a également montré que, contrairement aux complexes **37** et **38** qui favorisent la formation du

produit linéaire,^{77,78} **39** promeut l'addition du bore sur le carbone le plus substitué avec une importante régiosélectivité. Dans le cas de 5 allylbenzènes, l'espèce catalytique favorise même la boration du carbone adjacent au cycle aromatique par isomérisation de l'insaturation le long de la chaîne carbonée.

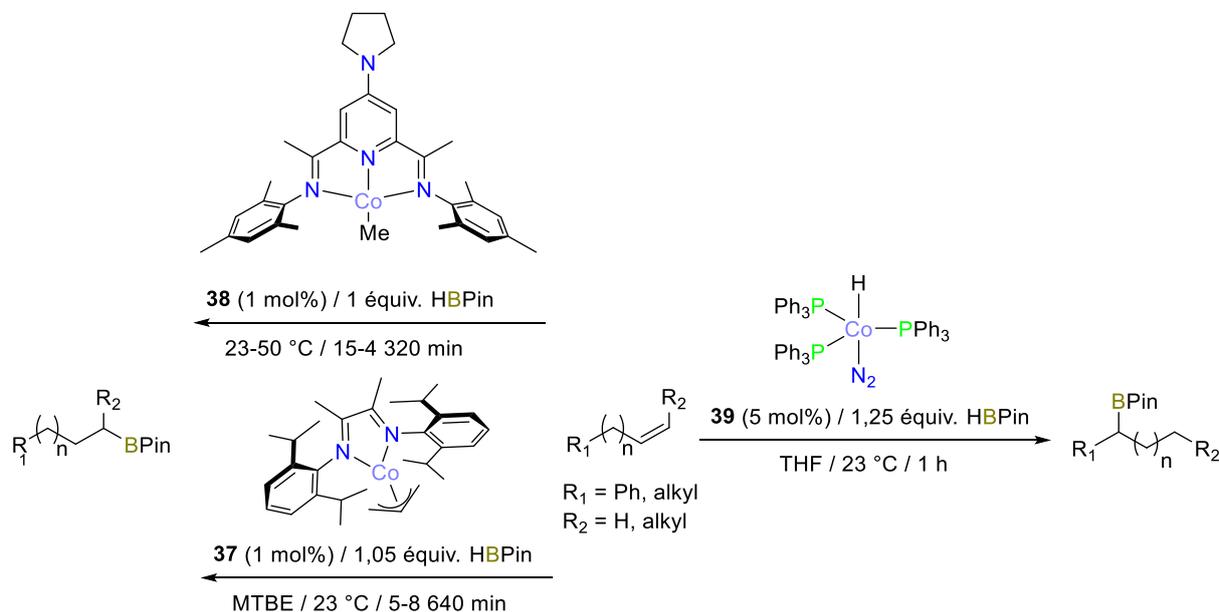


Schéma 37. Hydroboration d'alcènes internes formant l'ester boronique linéaire AM avec **37** et **38** et isomérisation-hydroboration formant l'ester boronique ramifié M avec **39**.

L'étude stœchiométrique et d'étiquetage au deutérium réalisée par Chirik afin d'élucider le mécanisme à l'oeuvre dans cette transformation a révélé que la perte d'un ligand phosphine lors de l'activation du pré-catalyseur **39** permettrait l'insertion de l'oléfine dans la liaison Co–H. L'intermédiaire de type η^3 -benzylcobalt formé instantanément – similaire à l'intermédiaire de rhodium proposé par Baker en 1992 (cf. Schéma 11) – favoriserait ensuite l'isomérisation.

Suite aux études des groupes de Chirik^{77,78} et d'Hollis⁸⁰ sur l'hydroboration des alcènes, Thomas a décrit en 2017 un système de type $[(^t\text{BuBPO})\text{CoCl}_2]$ (BPO = bispyridyl-oxazoline) **40** capable, en présence de 1,1 équiv. de HBPIn, de 2 mol% de NaO^tBu comme activateur et de 1 mol% de charge catalytique dans du THF à température ambiante, de catalyser la réduction d'une vaste gamme d'alcènes en produit M avec une forte sélectivité et des conversions généralement supérieures à 80 %.⁸¹ L'objectif de son étude était de proposer un protocole robuste et facilement réalisable pour la réaction d'hydroboration à l'aide d'un complexe de cobalt bon marché et stable à l'air et à l'humidité.

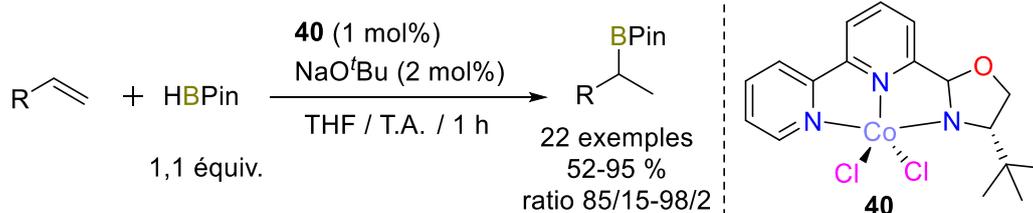


Schéma 38. Hydroboration de 22 alcènes terminaux catalysée par **40**.

En 2017 encore, Fout s'est inspiré des études de Chirik⁷⁹ et Thomas⁸¹ pour proposer un pré-catalyseur de cobalt(I) à ligand pince riche en électrons de type $[(^{\text{DIPP}}\text{CCC})\text{Co(I)}(\text{N}_2)]$ **41** capable de catalyser chimiosélectivement et en absence d'additif l'hydroboration d'alcènes terminaux (Schéma 39).⁸² Ainsi, l'hydroboration de composés polyfonctionnels avec présence aux côtés de l'alcène d'autres fonctions réactives telles que des amines, esters, époxydes et carbonyles mène exclusivement à la formation du produit d'hydroboration AM de la double liaison en 1h.

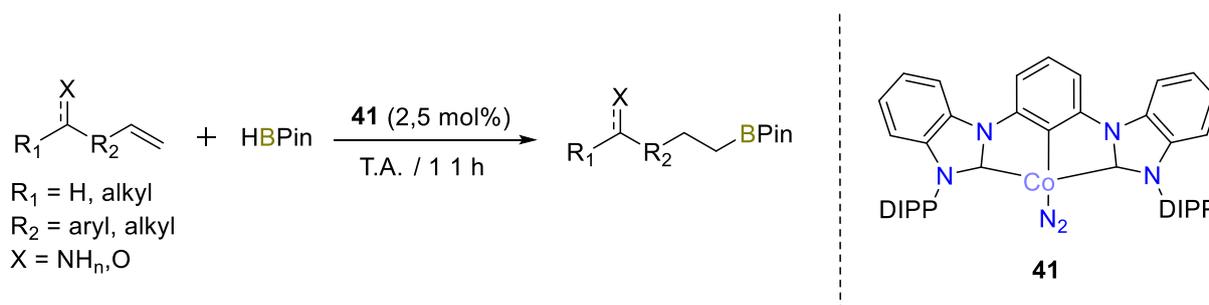


Schéma 39. Hydroboration chimiosélective d'alcènes catalysée par **41**.

Un autre exemple, décrit par Findlater en 2018, a montré que le complexe commercial $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ **42** pouvait catalyser, en présence de NaO^tBu et PPh_3 , l'hydroboration d'alcènes terminaux pour former le produit branché M avec des ratios et des conversions souvent supérieurs à 86 % en 4 à 5 h pour les dérivés simples du styrène.⁸³

Enfin, à la suite de son étude de 2014, Huang a montré que la modification du ligand pince PNN par un ligand chiral IPO (cf. le complexe **35** de Lu) permettait de former un complexe de cobalt(II) de type $[(\text{S})\text{-}^i\text{Pr-IPO})\text{CoMe}]$ **43** capable d'induire une énantiosélectivité sans précédent de 99 % pour l'hydroboration de l' α -méthylstyrène (Schéma 40).⁸⁴

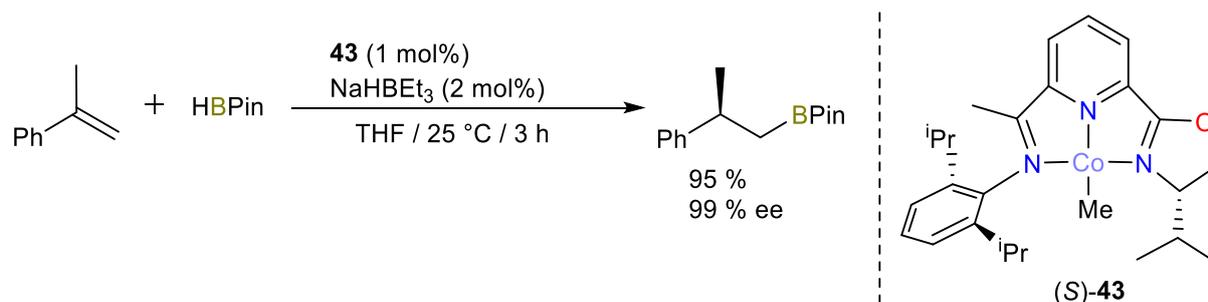


Schéma 40. Hydroboration énantiosélective de l' α -méthylstyrène catalysée par **43**.

De plus, **43** est aussi capable, en absence d'additif, de catalyser l'hydroboration de vingt-six alcènes avec des rendements et des ratios énantiomériques souvent supérieurs à 95 %.

Réduction des liaisons multiples C=O

Manganèse

Comme pour les alcènes, bien qu'un nombre important de publications ait montré que les pré-catalyseurs à base de métaux abondants pouvaient être très efficaces pour l'hydroboration de composés insaturés, à notre connaissance, seulement 2 exemples utilisent un complexe à base de manganèse pour la fonctionnalisation des carbonyles.

Ainsi, à la suite de son étude sur l'hydroboration des alcènes (cf. Schéma 24), Fettinger a étudié l'activité catalytique de son complexe de manganèse **23** pour l'hydroboration de neuf cétones et six aldéhydes (Schéma 41).⁵⁸ Pour cela, il a mis à réagir le substrat avec 1,1 équiv. de HBPIn pour donner les alcools correspondants après oxydation des esters boroniques avec des conversions supérieures à 62 % en 16 h.

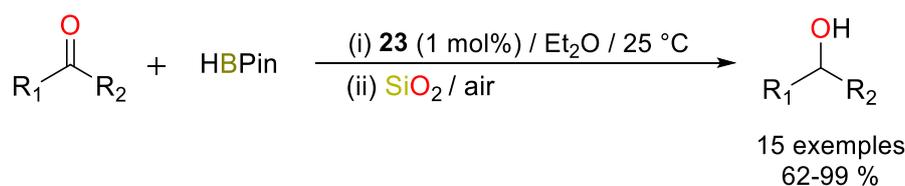


Schéma 41. Hydroboration de 9 cétones et 6 aldéhydes catalysée par **23**.

En 2018, le groupe de Gade a décrit à l'aide d'expériences stœchiométriques, cinétiques et computationnelles l'étude de la compréhension du mécanisme d'hydroboration de cétones catalysée par **44**.⁸⁵ En fonction de la concentration des réactifs, les auteurs ont observé, lors des réactions stœchiométriques, que l'entrée du catalyseur dans le cycle catalytique se passerait soit sous la forme d'une espèce Mn-hydrure par métathèse avec HBPIn, soit sous la forme d'une espèce Mn-alkoxyde par alcoolyse. En accord avec ces données les études cinétiques ont révélé deux cycles catalytiques possibles, dont un majoritaire faisant intervenir le processus d'échange Mn-alkoxyde/borane (Schéma 42). En

confirmant ces expériences par des calculs DFT, Gade a mis en évidence la complexité des mécanismes d'hydroélémentation catalysés par des métaux abondants, en particulier avec le manganèse

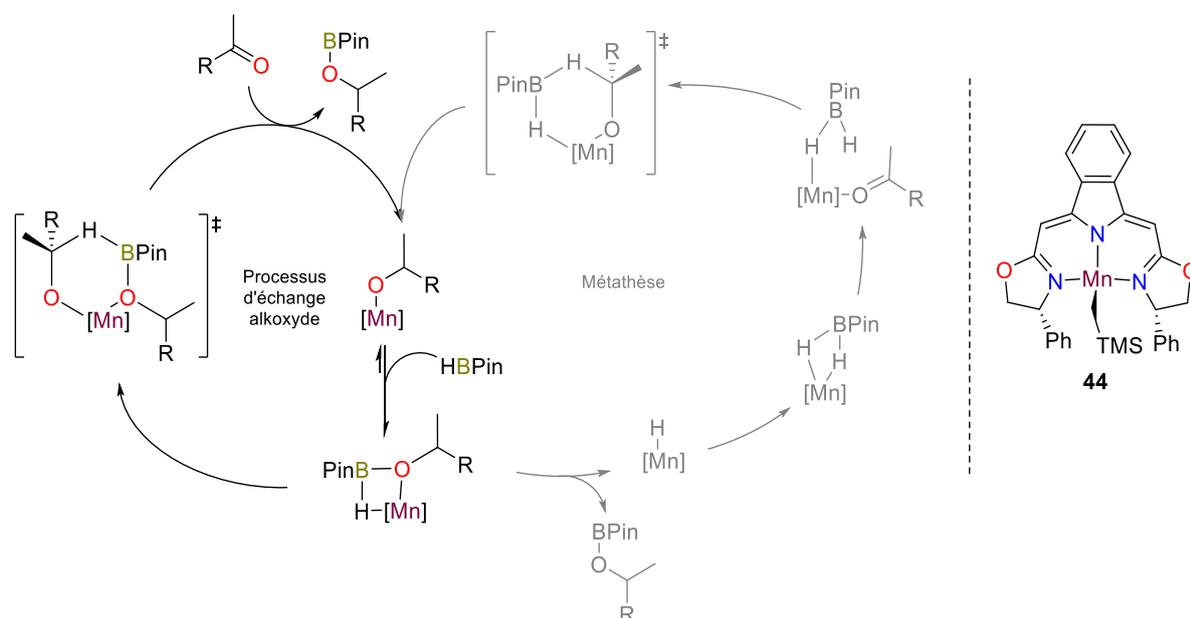


Schéma 42. Cycles catalytiques de l'hydroboration des cétones catalysée par **44**, proposé par Gade.

Fer

A la différence de l'hydroboration des alcènes, relativement peu d'études ont été consacrées à sa réactivité avec les carbonyles. Ainsi seulement trois exemples existent pour l'hydroboration de fonctions carbonyles catalysée par un pré-catalyseur à base de fer. Le premier, publié en 2017 par Findlater⁸⁶ utilise 10 mol% du complexe de fer à ligand bidentate acétylacétonate, $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ **45** et 10 mol% de NaHBEt_3 pour catalyser l'hydroboration de dix aldéhydes avec de bonnes conversions en alcools après oxydation de l'ester boronique (Schéma 43). Des réactions de compétition ont montré que le système catalytique réduit préférentiellement les aldéhydes à substituants électroattracteurs. De la même manière, la réduction des cétones s'avère plus facile avec un substrat désactivé. Dans le cas d'un mélange d'aldéhydes et de cétones non-substitués, l'hydroboration s'effectue principalement sur l'aldéhyde. En revanche, pour des substrats plus complexes, la réaction semble moins chimiosélective.

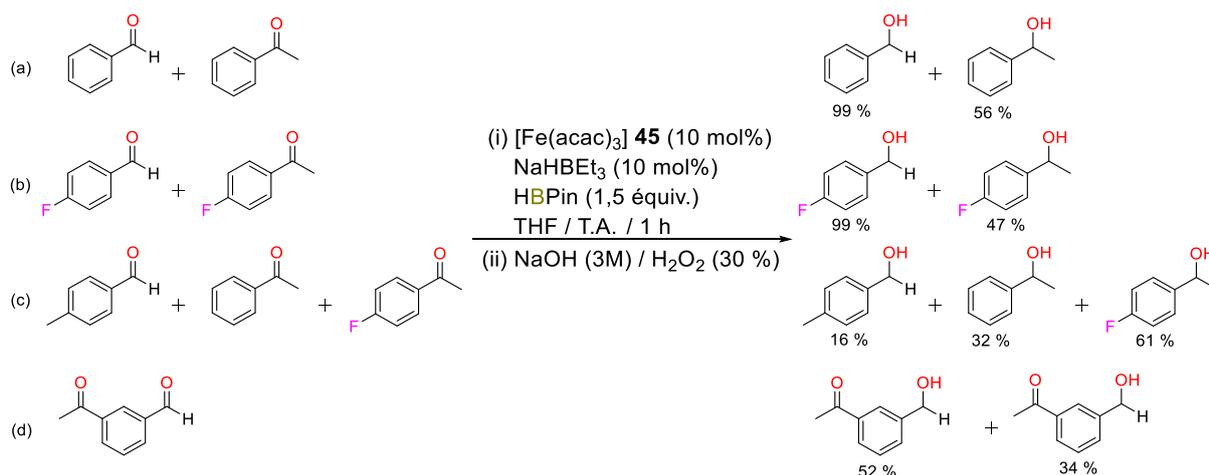


Schéma 43. Hydroboration chimiosélective d'aldéhydes et de cétones catalysée par **45**.

Le second exemple, paru en 2018,⁸⁷ a montré que le complexe bimétallique de fer à ligand benzothiazolidine de type $[\text{Fe}(\text{N}_2\text{S}_2)]_2$ **46** pouvait catalyser l'hydroboration de dix-sept aldéhydes avec des conversions souvent totales en 30 min (Schéma 44). De plus, ce système tolère un grand nombre de substituants et favorise la réduction exclusive de l'aldéhyde dans le cas du 4-acétylbenzaldéhyde.

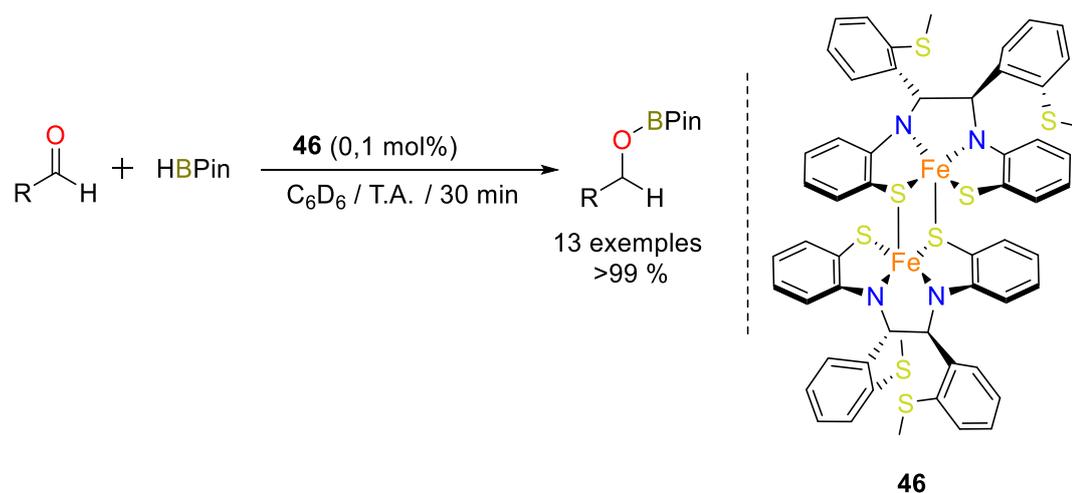


Schéma 44. Hydroboration de 13 aldéhydes catalysée par **46**.

En outre, modifier l'ordre d'addition des réactifs en ajoutant le borane sur une solution contenant le pré-catalyseur et le substrat abaisse drastiquement la conversion finale alors qu'utiliser un ratio substrat/borane de 1/1,5 permet d'obtenir les meilleurs résultats. Ainsi, l'ordre d'addition et le ratio des réactifs semblent avoir un effet considérable sur l'activité de l'espèce métallique. En accord avec ces données, Baker et collaborateurs suggèrent que la consommation plus rapide du borane est due au fait que l'activation de l'espèce pré-catalytique de fer passe par une réaction avec le HBPin pour former une espèce de type fer-hydrure, stabilisée par le transfert du bore sur l'atome de soufre ou d'azote voisin (Schéma 45).

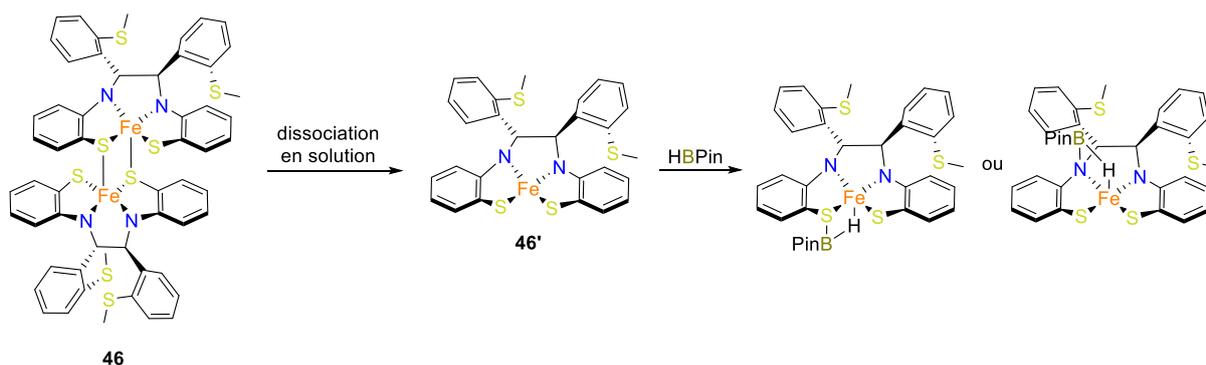


Schéma 45. Voie d'activation de **46** proposée par Baker.

Intrigué par la formation probable d'un complexe de type fer-hydrure dans l'exemple de Baker,⁸⁷ Fenske a rapporté récemment que le pré-catalyseur de fer hydrido à ligand bidentate N-hétérocyclique silylène de type $[\text{Fe}(\kappa^2\text{-Si},\text{N})(\kappa^2\text{-Si},\text{C})(\text{H})(\text{PMe}_3)]$ **47** était capable de catalyser l'hydroboration de seize aldéhydes et seize cétones avec des conversions souvent supérieures à 90 % en 2 à 6 h.⁸⁸ En outre, la disparition de la liaison Fe–H observée à l'aide d'une étude combinant spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H et spectrométrie de masse (MS) a permis à l'auteur de montrer que, contrairement au cas de espèce stabilisée **46**, la formation de l'intermédiaire actif **47'** passait plutôt par l'insertion du carbonyle dans la liaison métal-hydrure (Schéma 46).

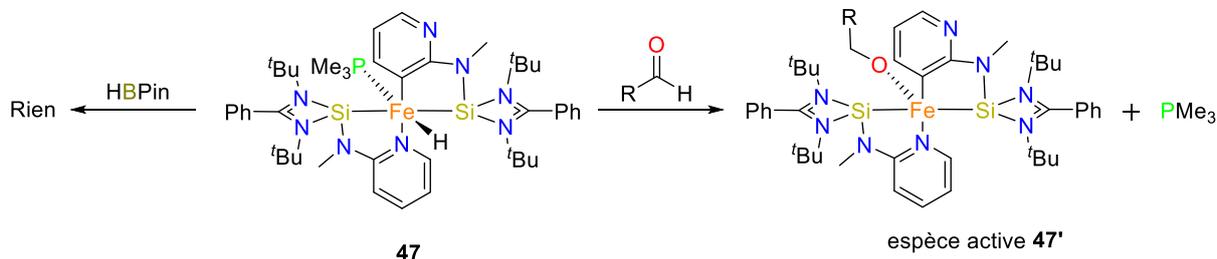


Schéma 46. Voie d'activation de **47** proposée par Fenske.

Cobalt

Convaincu par les résultats obtenus avec $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ **45**, Findlater a décrit en 2018 l'activité catalytique de son homologue du groupe 9, $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ **42** pour l'hydroboration des carbonyles.⁸³ Ainsi, après avoir développé une méthode générale permettant à ce dernier de catalyser efficacement l'hydroboration des alcènes (vide supra), l'auteur a aussi montré que **42** permettait l'hydroboration de dix-sept dérivés carbonylés avec des rendements souvent supérieurs à 90 % en 4 h. De plus, **42** semble être plus chimiosélectif que **45** pour les mêmes réactions (Schéma 47).

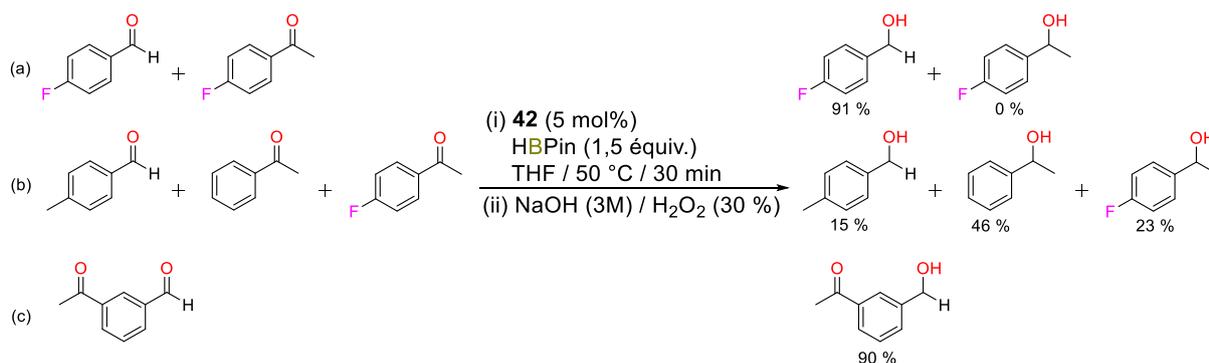


Schéma 47. Hydroboration chimiosélective d'aldéhydes et de cétones catalysée par **42**.

Les métaux abondants offrent une alternative durable et moins chère aux métaux précieux. En l'occurrence, le fer et le cobalt ont montré à plusieurs reprises que, dans les bonnes conditions et coordonnés aux bons ligands, les performances des métaux de la première ligne du bloc d sont largement capables de dépasser celles de leurs homologues rares dans les réactions d'hydroélémentation. Malheureusement, parmi les métaux abondants, beaucoup sont trop sensibles aux conditions atmosphériques, freinant leurs applications et leurs utilisations à grande échelle. Dans une étude de 2017 sur le mode d'activation des pré-catalyseurs à base de métaux abondants, Thomas a montré que l'alcoolate de sodium NaO^tBu , stable à l'air, facile à utiliser et bon marché, réagissait facilement avec le borane pour former une espèce hypervalente de type alkoxopinacoloborohydrure, $[\text{H}(\text{}^t\text{BuO})\text{B}(\text{OR})_2]^-$,⁴⁷ capable de réduire sans encombre une série d'espèces de fer(II), cobalt(II), manganèse(II) et nickel(II) en espèce active correspondante (Schéma 48). Cette découverte ouvre la voie à l'utilisation de précurseurs catalytiques de métaux abondants stables à l'air et donc plus facilement manipulables que la plupart des complexes décrits jusqu'ici.

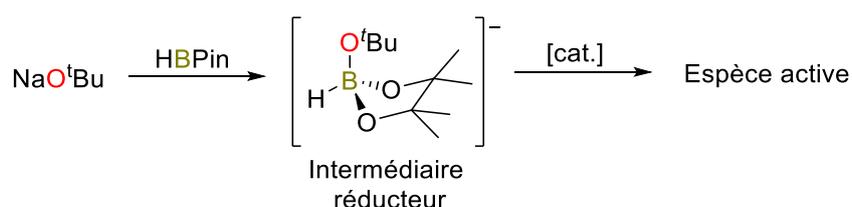


Schéma 48. Mécanisme d'activation via l'adduit d'après Thomas.

III.2. L'hydrosilylation

L'hydrosilylation consiste à réduire une insaturation de type C=C, C-Hétéroatome ou Hétéroatome-Hétéroatome par l'addition catalysée d'un hydrosilane de type $H_nSiR_{(4-n)}$ sur cette insaturation.⁸⁹ Ce dernier, composé d'une fonction hydrogénosilane polarisée $Si^{\delta+}-H^{\delta-}$ est très souvent stable à l'air et facilement modifiable. Parmi les silanes usuels on retrouve le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) et le tétraméthylidisiloxane (TMDS) bon marché et très utilisés à l'échelle industrielle (Tableau 1, ligne 1 et 2) ainsi que le phénylsilane ($PhSiH_3$) (ligne 9) très utile à l'échelle du laboratoire mais bien plus cher.⁹⁰

Tableau 1. Coût moyen des silanes en € par mmol.^d

Entrée	Hydrosilane	Prix (€/mmol)
1	PMHS	0,01
2	TMDS	0,24
3	(EtO) ₃ SiH	1,05
4	Cl ₃ SiH	0,53
5	Et ₃ SiH	0,46
6	Et ₂ MeSiH	1,38
7	Ph ₃ SiH	1,09
8	Ph ₂ SiH ₂	1,62
9	PhSiH ₃	2,36

En termes de volume économique, l'hydrosilylation des alcènes catalysée par des métaux est l'une des applications les plus répandues en catalyse homogène, son marché est estimée à 15 milliard de dollars.^{89,91} Les produits organosilylés sont des réhausseurs de performances dans une vaste gamme de produit de consommation tels que les cosmétiques, les pneumatiques, les lentilles de contact, les textiles ou les peintures.⁹ On les retrouve également dans des adjuvants agricoles ou le revêtement des rubans adhésifs.

Les mécanismes historiques couramment acceptés pour l'hydrosilylation de liaisons multiples de composés organiques sont celui de Chalk-harrod pour l'hydrosilylation d'oléfines catalysée par des métaux du groupe VIIIb publié en 1965 (Schéma 49)⁹² et celui d'Ojima pour l'hydrosilylation des fonctions carbonyles catalysée par le catalyseur de Wilkinson en 1975 (Schéma 50).⁹³

Après une étape d'activation consistant en la formation d'un complexe- π , Chalk et Harrod proposent un cycle catalytique en trois étapes composé (i) de l'addition oxydante de l'hydrosilane sur le métal pour obtenir une espèce de type $[(\eta^2-RCHCH_2)MH(SiR_3)]^{n+2}$, (ii) de

^d Consulté sur Sigma Aldrich le 25/09/2019.

l'insertion- β de l'hydrogène dans la double liaison, et (iii) de la formation du produit silylé par élimination réductrice.

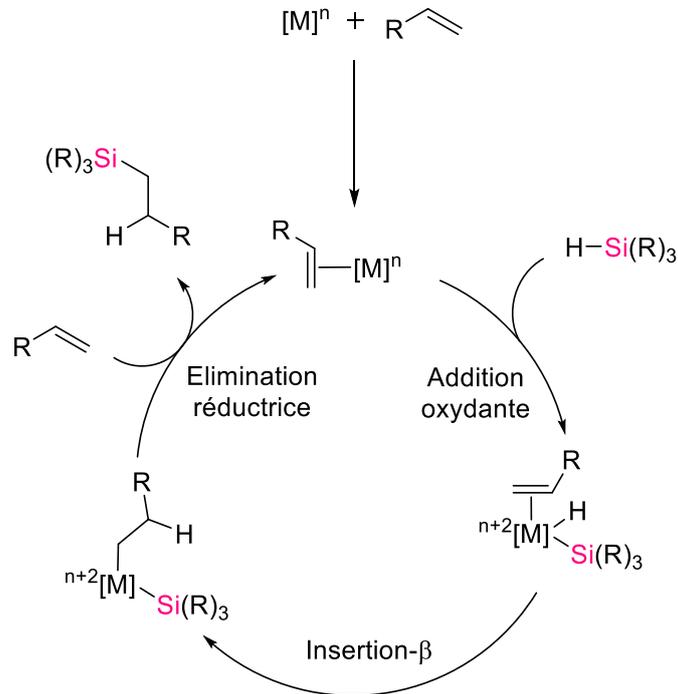


Schéma 49. Mécanisme de l'hydrosilylation d'oléfine proposé par Chalk-Harrod.

Dans le cas de l'hydrosilylation des dérivés carbonylés, Ojima propose que le cycle catalytique commence par l'addition oxydante du silane sur le métal suivie de la coordination du substrat et de l'insertion de la liaison multiple dans la liaison M-Si. La molécule désirée est ensuite obtenue par élimination réductrice qui permet également de régénérer l'espèce active.

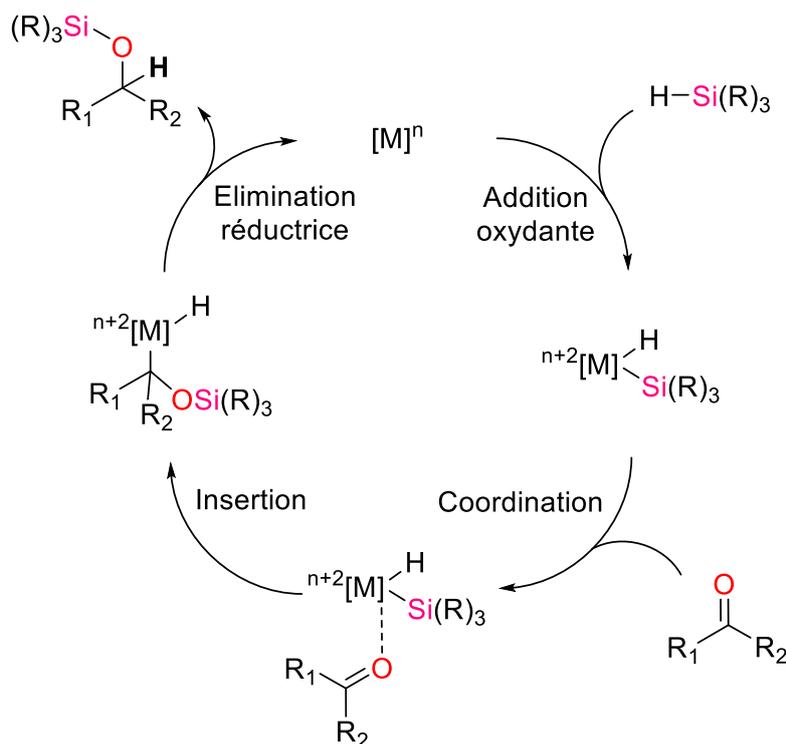


Schéma 50. Mécanisme de l'hydrosilylation d'une fonction carbonyle proposé par Ojima.

Depuis, d'autres mécanismes d'hydrosilylation et modes d'activations des silanes ont été proposés. En 2000, Sauvet a effectué une étude cinétique mettant en exergue l'importance de l'ordre d'addition des réactifs.⁹⁴ En 2003, Tilley a décrit une double addition oxydante du phénylsilane sur un complexe mononucléaire de ruthénium(II).^{95,96} Uyeda s'est ensuite servi de cette étude pour proposer en 2015 une double addition oxydante du diphenylsilane sur un complexe bimétallique de nickel(0).⁹⁷ En 2007, Toste a montré que la formation d'une espèce métal-hydrure par activation du silane était le fruit de la coopération entre un catalyseur de rhénium(V) et son ligand.⁹⁸ La même année, Stradiotto a publié l'étude d'un complexe de ruthénium capable aussi à l'aide de son ligand de réaliser une double activation pour former une espèce de type métal-silane.⁹⁹ Plus récemment les groupes de Brookhart et Oestreich ont montré qu'il était possible d'avoir un mécanisme où l'activation du silane se ferait par actions concomitantes du centre métallique et du substrat (Schéma 51).^{100,101}

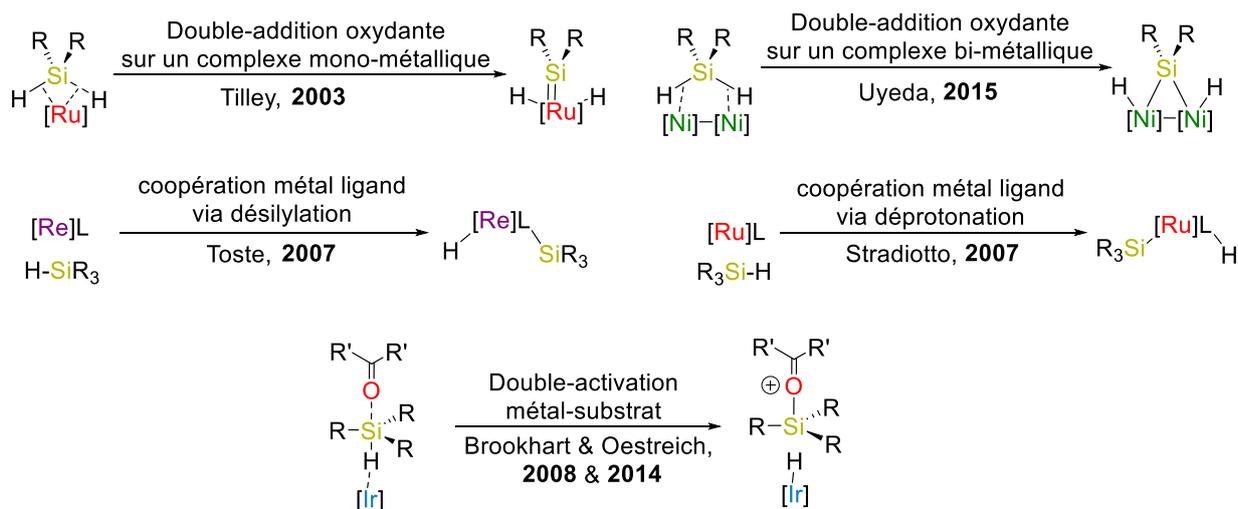


Schéma 51. Différents modes d'activation du silane par des complexes organométalliques.

Par ailleurs, bien que le groupement silicium fasse régulièrement partie de la molécule finale, une étape de désilylation permet d'obtenir l'alcool correspondants (Schéma 52).

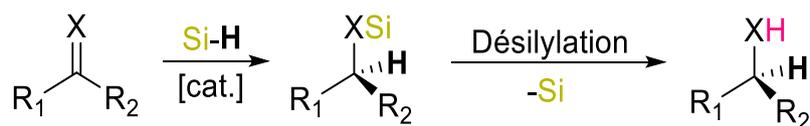


Schéma 52. Réaction générale d'hydrosilylation d'une insaturation suivie d'une désilylation.

III.2.a) L'utilisation des métaux nobles

Depuis une cinquantaine d'année, la promotion de l'hydrosilylation à l'échelle industrielle est basée sur l'utilisation de complexe de platine, iridium, rhénium, ruthénium et rhodium possédant une forte activité catalytique et une importante stabilité à l'air et à l'humidité.¹⁰²

Réduction des liaisons multiples C–C

Platine

En 1957, Speier s'est inspiré des travaux de Sommer sur l'hydrosilylation de l'oct-1-ène avec le trichlorosilane, en présence de peroxyde de diacétyle,¹⁰³ pour décrire le premier exemple historique d'hydrosilylation d'alcène catalysée par un complexe organométallique de platine (Schéma 53a).¹⁰⁴ Cette découverte de l'activité catalytique du complexe $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **48** dans l'hydrosilylation des alcènes a permis une avancée sans précédent dans le domaine de la catalyse et a engendré une forte diversification des utilisations des catalyseurs de platine dans l'industrie du silicone.^{91,105}

Les performances de **48** ont néanmoins été dépassées par celles du catalyseur de Karstedt, $\text{Pt}_2[(\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ **49**, décrit en 1970, et montrant un temps d'activation – aussi

appelé «no flow time » – beaucoup plus court (Schéma 53b). Depuis, **49** est devenu le plus usité et l'est encore actuellement.

Toutefois, afin de supprimer la formation de nanoparticules et d'être plus sélectif Markó a introduit en 2002 l'utilisation d'un ligand NHC – fortement σ -donneur – dans la sphère de coordination du platine pour former le complexe $[\text{Pt}((\text{Me}_2\text{SiCH}=\text{CH}_2)_2\text{O})(\text{ICy})]$ **50** capable de catalyser l'hydrosilylation du 1-octène avec une conversion de 95 % après 5 h contre seulement 78 % avec **49** (Schéma 53c).^{106,107}

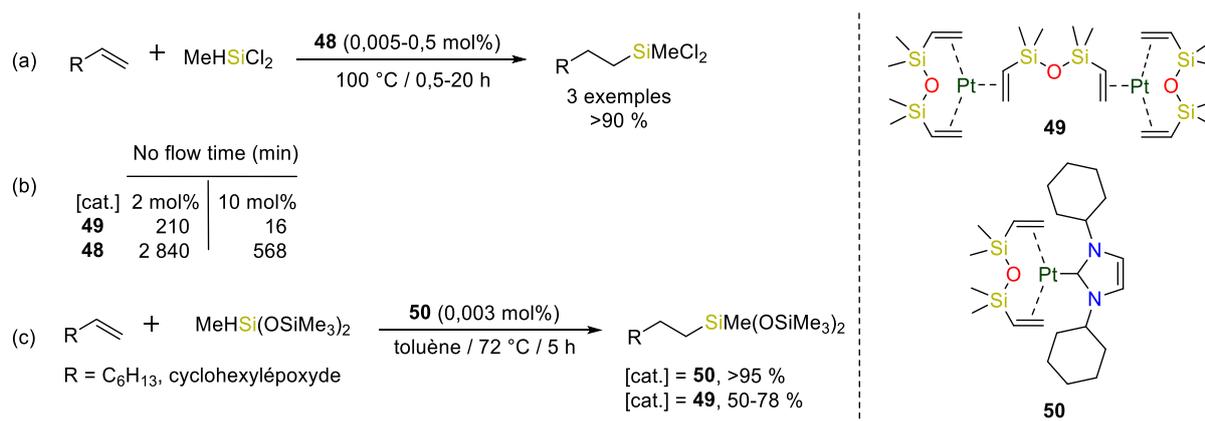


Schéma 53. Comparaison des pré-catalyseurs **48**, **49**, **50** pour l'hydrosilylation d'alcènes.

Iridium

Le 1^{er} exemple d'hydrosilylation d'alcène catalysé par un complexe d'iridium remonte à 1986. Dans sa quête de la conception d'un complexe d'iridium capable de catalyser la déhydrosilylation d'alcène, Jimenez a également décrit la première synthèse de l'hexyl(triéthyl)silane via l'hydrosilylation catalytique du hex-1-ène.¹⁰⁸ Il a ainsi montré que la réaction des complexes $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ avec XPh_3 (X = P ou As) formait les systèmes **51** capables de catalyser la réaction secondaire d'hydrosilylation de l'hex-1-ène avec le triéthylsilane en 1 h (Schéma 54).

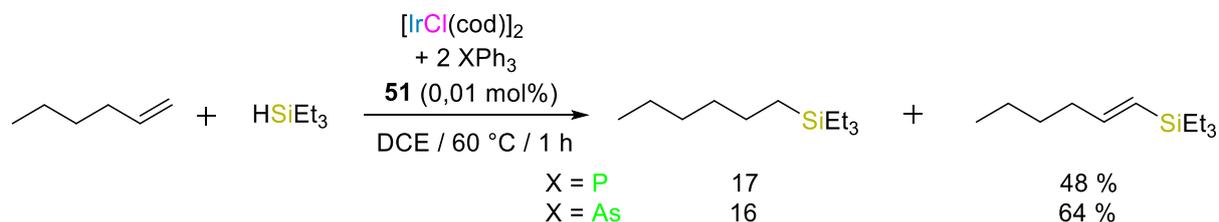


Schéma 54. Hydrosilylation de l'hex-1-ène catalysée par **51**.

A la suite de son étude de 2003,^{95,96} Tilley a décrit en 2009 deux complexes d'iridium à ligand pince PNP et silylène disubstitué **52** permettant la fonctionnalisation AM du styrène, du *p*-chlorostyrène, du vinyltriméthylsilane et de l'hex-1-ène avec de bonnes conversions en 3,5 à 38 h.¹⁰⁹ Tilley suggère aussi que **52** favoriserait l'insertion de l'oléfine nucléophile dans la liaison Si-H pour former **53** (Schéma 55).

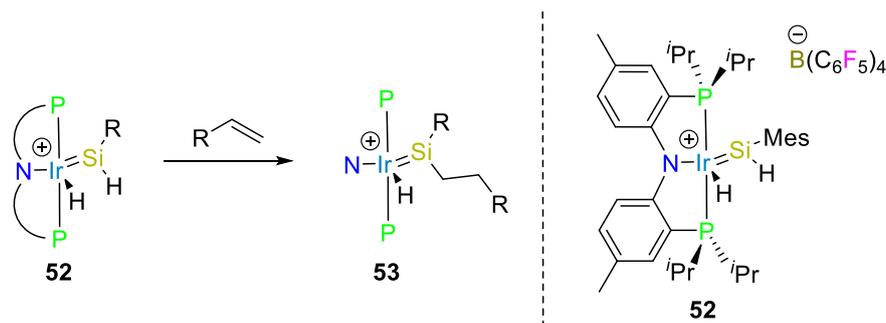


Schéma 55. Insertion de l'oléfine dans la liaison Si-H dans **52** d'après Tilley.

En 2014, le groupe de Rahaim a publié un complexe bimétallique d'iridium de type $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ **54** capable de catalyser efficacement l'hydrosilylation d'une série de composés allyliques en 2 à 48 h (Schéma 56).¹¹⁰

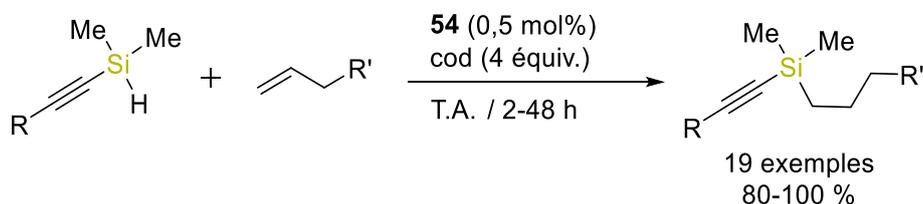


Schéma 56. Hydrosilylation de 19 composés allyliques catalysée par **54**.

Rhénium

Le rhénium a été très peu étudié pour l'hydrosilylation d'alcènes. Toutefois on peut noter cet exemple de 2014 dans lequel Berke et collaborateurs ont montré que le complexe $[\text{ReBr}_2(\text{NO})(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ **55** était capable, en présence de 1,2 équiv. de triéthylsilane et 1,5 mol% de charge catalytique dans l'acétonitrile à 115 °C, de catalyser sélectivement l'hydrosilylation de l'acrylonitrile pour obtenir majoritairement le produit branché (73 M/ 27AM) avec une conversion totale en 8 h (Schéma 57).¹¹¹

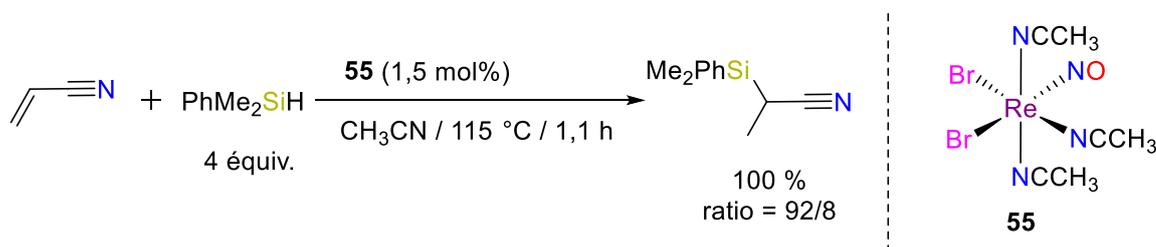


Schéma 57. Hydrosilylation de l'acrylonitrile catalysée par **55**.

Ruthénium

Dans une courte revue publiée en 2016, Marciniec et Pawluc mettent en avant les complexes de ruthénium qui ont montré d'excellentes activités dans l'hydrosilylation des alcènes.¹¹² Ainsi, deux études de 1993^{113,114} ont montré que le complexe trimétallique $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ **56** normalement connu pour favoriser la réaction de déhydrosilylation de dérivés du styrène

comportant un groupement électro-attracteur, permet de catalyser l'hydrosilylation de l'oct-1-ène avec le triéthoxysilane et du chlorure d'allyle avec le triméthoxysilane pour former les produits linéaires AM correspondants (Schéma 58).

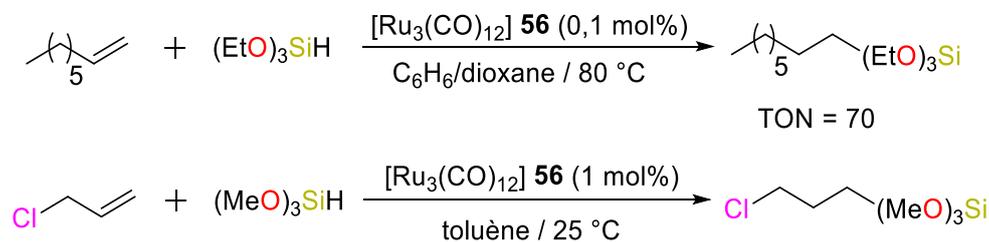


Schéma 58. Hydrosilylation d'alcènes catalysée par 56.

On retrouve aussi l'exemple de Tilley qui utilise le complexe 57 pour catalyser l'hydrosilylation de six alcènes avec 1 équivalent de phénylsilane avec des rendements allant de 54 à 94 % en 3 à 18 h (Schéma 59).

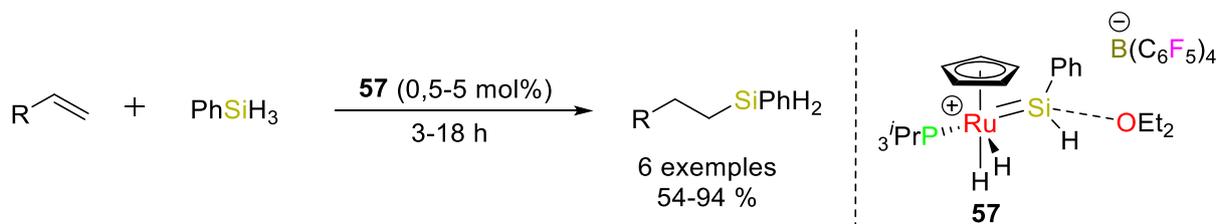
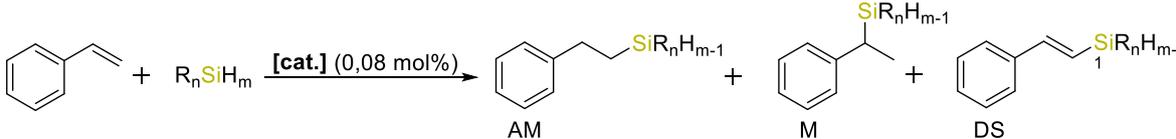


Schéma 59. Hydrosilylation d'alcènes cycliques et terminaux catalysée par 57.

Rhodium

En 1975, Hetflejs a testé l'activité de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ 1 dans la réaction modèle à cette époque, l'hydrosilylation du styrène avec le triéthylsilane.¹¹⁵ 1 étant connu pour catalyser efficacement l'hydrogénation des oléfines, sa faible sélectivité pour l'hydrosilylation n'était pas une surprise pour l'auteur (tableau 2, entrée 1). Malheureusement, la substitution du chlorure par un halogène plus encombrant ou d'un ligand phosphine par un groupement carbonyle n'a pas eu les effets escomptés (entrées 2 & 3). En revanche, Hetflejs a noté que la formation de l'isomère linéaire dépendait de l'électronégativité des groupements du silane utilisé. Ainsi, il a réalisé l'hydrosilylation du styrène avec le triéthoxysilane qui a permis, malgré un mauvais rendement, d'obtenir de façon très majoritaire le produit d'addition linéaire AM avec les trois pré-catalyseurs (entrées 4, 5 & 6).

Tableau 2. Optimisation des conditions d'hydrosilylation du styrène par Hetflejls et Yamamoto.


Entrée	[cat.](mol%)	Silane	Conditions	AM (%)	M (%)	DS (%)
1	1(0,08)	Et ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 80 °C / 2 h	10	16,5	5,5
2	[RhI(PPh ₃) ₃](0,08)	Et ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 80 °C / 2 h	9	14	5
3	[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂](0,08)	Et ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 80 °C / 2 h	19	23,5	11
4	1(0,08)	(EtO) ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 100 °C / 2 h	46	7	0
5	[RhI(PPh ₃) ₃](0,08)	(EtO) ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 100 °C / 2 h	40	5	0
6	[RhCl(CO)(PPh ₃) ₂](0,08)	(EtO) ₃ SiH	C ₆ H ₆ / 100 °C / 2 h	62	13	0
7	1 (1)	Ph ₂ SiH ₂	THF / 25 °C / 20 h	89	0	0,06

Dans la même idée, Yamamoto s'est demandé en 1995 si l'utilisation d'un diorganosilane pouvait avoir un effet positif sur la sélectivité de **1**.¹¹⁶ A sa grande surprise, il a observé que l'hydrosilylation du styrène avec 1 équiv. de Ph₂SiH₂, permettait d'obtenir le produit linéaire AM de façon quasi-exclusive avec un rendement de 89 % en 20 h (tableau 2, entrée 7).

En outre, pour contourner la faible régiosélectivité de **1**, Lai a décrit plus récemment l'utilisation d'un système à base du sel de rhodium [RhCl₃] **58** et de ligands phosphines fonctionnalisés par des sels d'imidazolium.¹¹⁷ De façon satisfaisante, tous les systèmes ont montré de meilleures activités et sélectivités que **1** (Schéma 60).

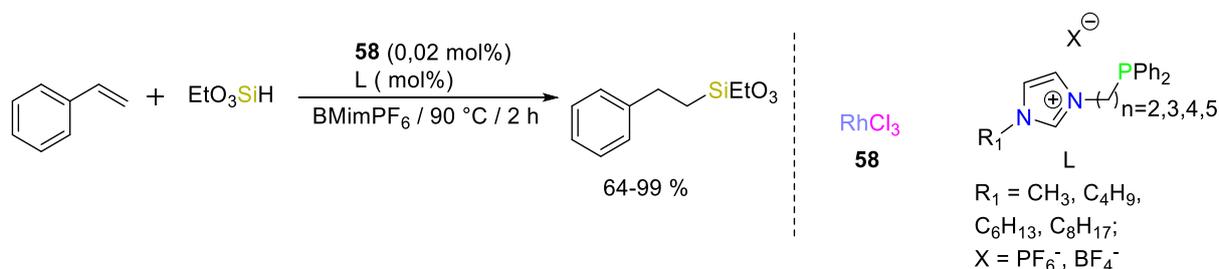


Schéma 60. Hydrosilylation du styrène catalysée par le système **58**/L. BMimPF₆ = (1-méthyl-3-butylimidazolium hexafluorophosphate).

Sur la base de cette étude, Peng a décrit, en 2018, 9 systèmes composés de **58** et de ligands acylphosphines très performants pour l'hydrosilylation AM des alcènes.¹¹⁸ En particulier, le système **58** (0,25 mol%), en partenariat avec la (diphénylphosphino)(phényl)méthanone (1,25 mol%), catalyse la formation des produits linéaires avec des ratios et des conversions régulièrement supérieurs à 99 % (Schéma 61).

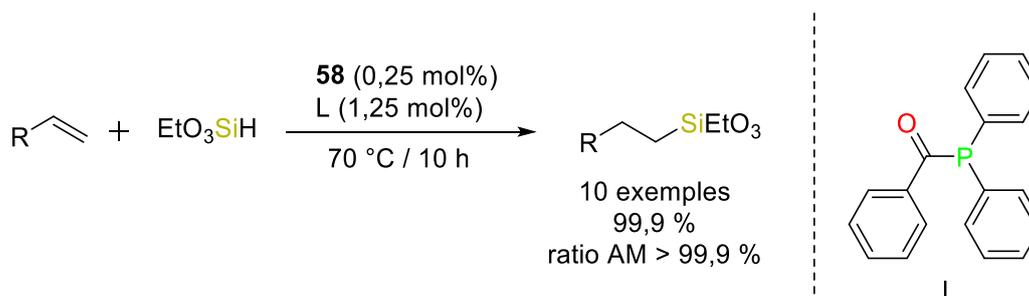


Schéma 61. Hydro-silylation très régiosélective de 10 alcènes catalysée par le meilleur système de Peng; **58** + (diphénylphosphino)(phényl)méthanone (L).

Palladium

Malgré la faible réactivité du palladium dans l'hydro-silylation des oléfines, Beller a montré qu'en utilisant la phosphoramidite chriale (MOP) (décrite par Hayashi en 1991) comme ligand avec $[\{\text{Pd}(\text{méthylallyl})\text{Cl}\}_2]$ **59**, il avait un système capable de catalyser l'hydro-silylation asymétrique de treize dérivés du styrène avec des conversions modérées à bonnes mais surtout des excès énantiomériques souvent supérieurs à 75 % en faveur du produit branché (S) en 16 h (Schéma 62).¹¹⁹

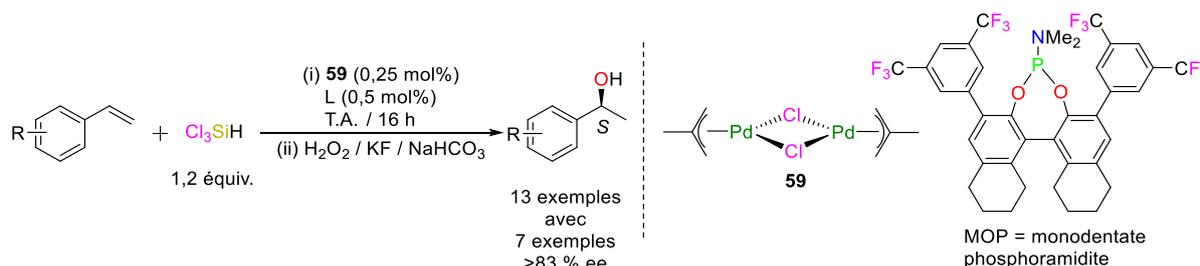


Schéma 62. Hydro-silylation asymétrique de 13 dérivés du styrène catalysée par le système **59**/MOP.

Réduction des liaisons multiples C–O

Iridium

Les métaux nobles sont aussi connus pour l'hydro-silylation des carbonyles. On retrouve notamment les études de Marciniec,⁸⁹ Oestreich¹⁰¹ et Tilley⁹⁶ dont on ne discutera pas au profit des études utilisant l'iridium. En effet, ce métal noble s'avère être doté d'une activité catalytique sans précédent pour cette transformation. Alors que certaines espèces organométalliques sont capables de catalyser la réduction des aldéhydes et des cétones couramment utilisés,^{89,120,121} le groupe de Michon et Agbossou-Niedercorn s'est inspiré des études de Brookhart^{122,123} pour décrire en 2017 un complexe demi-sandwich d'iridium à ligand cyclométablé phénylpyridine, $[\text{IrCp}^*(\text{phpy})\text{Cl}]$ **60** capable de catalyser la réduction d'un large gamme de substrats carbonylés dont les esters et les acides carboxyliques. Ainsi, douze aldéhydes ont été hydro-silylés avec une conversion supérieure à 99 % en 5 min à 24 h dans

le CH_2Cl_2 à T.A..¹²⁴ La protodésilylation en présence de 2 équiv. de fluorure de tétrabutylammonium permet d'obtenir les alcools correspondants en 1 nuit avec d'excellentes conversions. Le même système a été employé afin de réduire douze cétones avec des conversions allant de 77 à 100 % après 2 à 15 h de réaction et protodésilylation. Mis à part la réduction de la 2-acétylpyridine qui s'avère être exigeante, la réaction semble avoir peu de limites en termes de substrats supportés (Schéma 63a).

La polyvalence de **60** lui a donc permis de catalyser l'hydrosilylation sélective de seize esters majoritairement en alcools avec des conversions souvent supérieures à 70 % en 1 à 24 h. Il est à noter ici que 3 équiv. de Et_3SiH sont nécessaires pour réaliser la transformation. Enfin, étant donné l'efficacité de **60** pour la réduction des esters, les auteurs se sont intéressés à la réduction de dix-sept acides carboxyliques. Des conversions totales en alcools sont obtenues après 5 à 40 h de réaction. Malgré l'utilisation d'une charge catalytique plus faible (0,5 mol%), l'utilisation du 1,1,3,3-tetraméthylidisiloxane (TMDS) requiert d'augmenter la température à 40 °C pour obtenir de bonnes conversions (Schéma 63b).

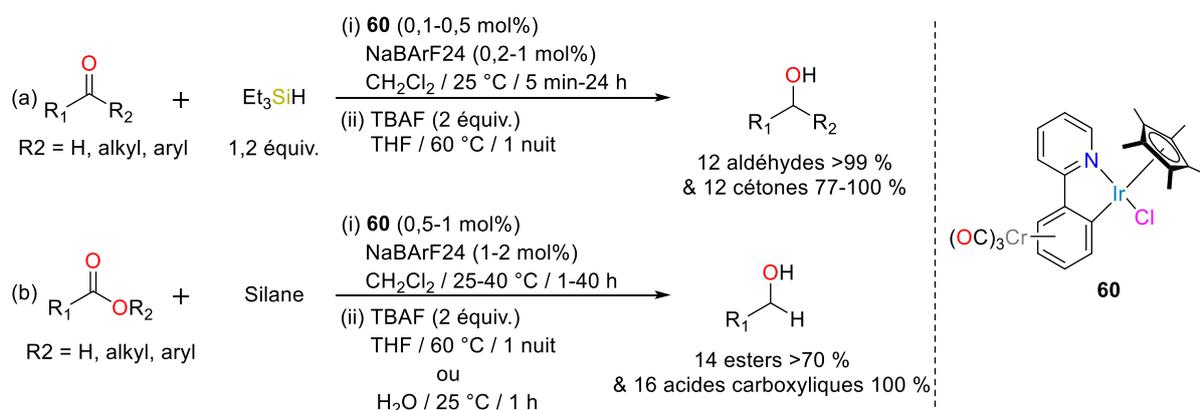


Schéma 63. Hydrosilylation d'une longue série de dérivés carbonylés catalysée par **60**. Silane = Et_3SiH (3 équiv.) avec les esters ou TMDS (2 équiv.) avec les acides carboxyliques.

II.2.b) L'utilisation des métaux abondants

Réduction des liaisons multiples C–C

Manganèse

En 2018, Thomas s'étonnait du peu d'exemples décrivant l'utilisation d'un complexe de manganèse pour catalyser l'hydrosilylation d'oléfines (Schéma 64a).¹²⁵⁻¹²⁸ Son groupe a donc montré que l'activation de **24** par NaO^tBu (6 mol%), efficace pour l'hydroboration des alcènes (cf. Schéma 25) formait aussi une espèce active efficace pour l'hydrosilylation de 16 alcènes

terminaux comportant des substituants très variés. Le produit linéaire est formé majoritairement avec des conversions modérées à excellentes (35 à 95 %) en 4 h (Schéma 64b).⁵⁹

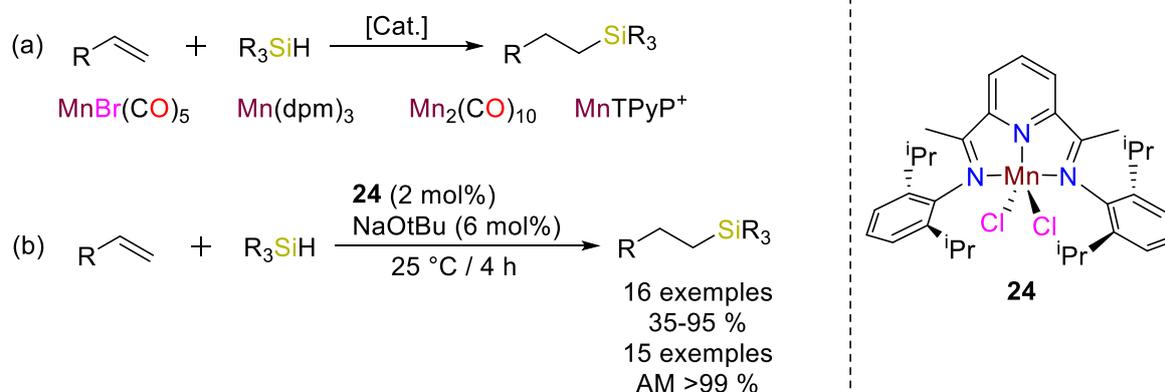


Schéma 64. Hydrosilylation d'alcènes catalysée par des complexes de manganèse. TPYP⁺ = tetra(4-pyridyl)porphyrin.

Fer

Les chimies du fer et du cobalt étant souvent comparées,¹²⁹ certains systèmes à base de fer sont traités dans la partie consacrée au cobalt afin de permettre au lecteur une comparaison plus aisée de leurs activités respectives (cf. Schémas 66-68).

Le premier exemple d'hydrosilylation d'alcènes catalysée par un complexe à base de fer a été publié en 1962.¹³⁰ Dans son article, Belyavsky s'intéresse à l'avantage que le pré-catalyseur de fer(0) pentacarbonylé $[Fe(CO)_5]$ **61** pourrait avoir par rapport au peroxyde de benzoyle dans la formation du produit silylé saturé. Malheureusement, la modification du silane et/ou du ratio silane/oléfine n'a pas permis d'établir de conditions optimales. De plus, il a également montré que l'utilisation d'un simple complexe de fer colloïdal pouvait, dans certain cas, être aussi actif que **61**.

En 1977, Wrighton s'est inspiré des travaux de Belyavski pour étudier l'activité de **61** dans l'hydrosilylation d'une série d'alcènes terminaux et internes avec le triéthyle- ou le triméthylsilane sous irradiation UV (300 à 380 nm). Dans ses conditions, il montre que ce système catalyse l'hydrosilylation des alcènes terminaux avec des conversions supérieures à 80 % mais tolère faiblement les substrats plus complexes.¹³¹ Dans son étude ultérieure de la compréhension du mécanisme de l'hydrosilylation des alcènes internes,¹³² Wrighton suggère que la formation du mélange alcane, alkylsilane et alkénysilane proviendrait de l'isomérisation de la double liaison par l'espèce $[(H)(R_3Si)Fe(CO)_3(alcène)]$ **61**[‡] photogénérée (Schéma 65).

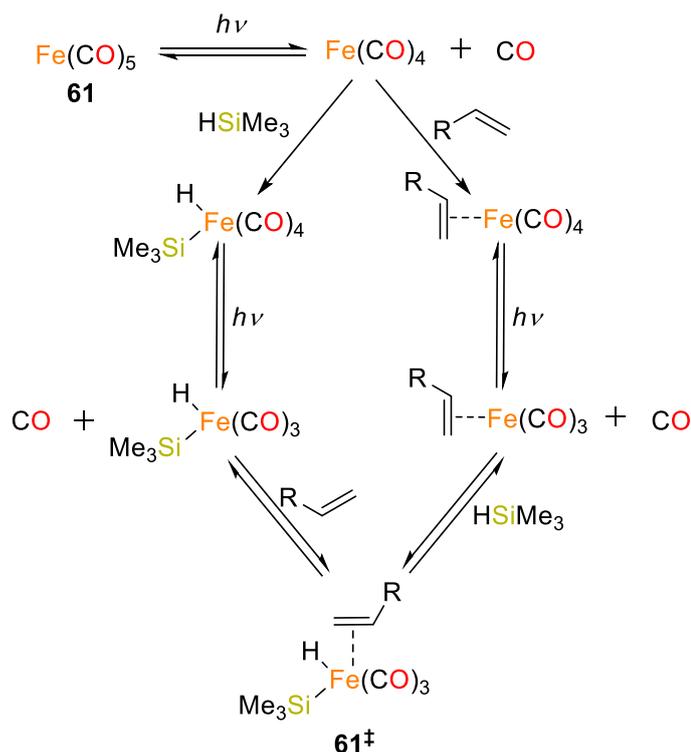


Schéma 65. Photogénération de l'espèce active **61*** à partir de **61**.

Depuis ces travaux initiaux, Chirik a largement contribué au succès des complexes à base de fer pour cette transformation. En 2004, il a montré que la réduction du complexe $[\text{Fe}(\text{iPrPDI})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) avec un amalgame de sodium formait un complexe de fer(0) de type $[\text{Fe}(\text{iPrPDI})(\text{N}_2)_2]$ **62**, très actif pour l'hydrosilylation AM des alcènes.¹³³ En l'occurrence, **62** est capable de réduire une série d'alcènes internes et terminaux, mono ou disubstitués avec des conversions de l'ordre de 98 % en 60 à 4200 min avec le PhSiH_3 . En 2012, Il réutilise **62** (0,05 mol%) pour l'hydrosilylation de l'oct-1-ène, en présence de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{MeSiH}$ (MD'M). Ainsi, Chirik montre que **62** peut aussi réagir avec des silanes tertiaires commerciaux (Schéma 66). En outre, il montre également que le dimère $(\mu\text{-N}_2)[(\text{MePDI})\text{Fe}(\text{N}_2)]_2$ **63** permet d'obtenir le produit silylé avec la même conversion mais avec seulement 0,004 mol%.¹³⁴ Selon l'auteur, ces exemples sont parmi les premiers qui montrent nettement le potentiel des métaux abondants à remplacer les métaux précieux. Au-delà de sa forte activité, le fer semble être très régiosélectif et tolérer un grand nombre de groupes fonctionnels.

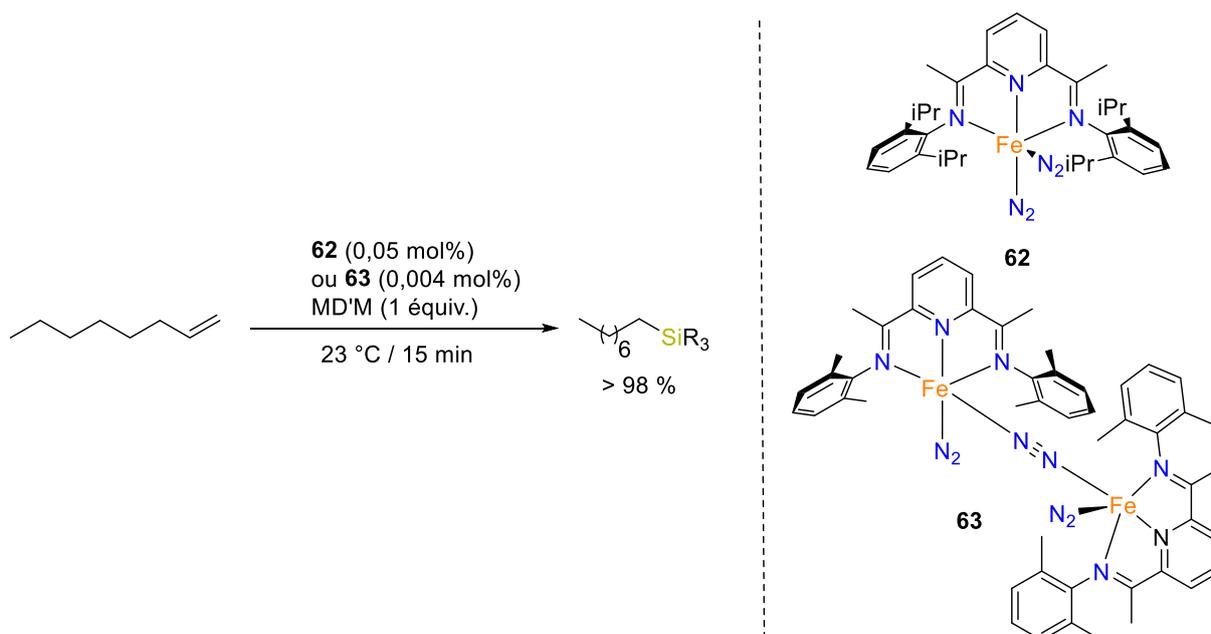


Schéma 66. Hydrosilylation de l'oct-1-ène catalysée par **62** et **63**. MD'M = (ME₃SiO)₂MeSiH.

Plus récemment, le groupe de Lu s'est inspiré des études de Chirik (cf. Schéma 64) pour montrer que **35** (cf. Schéma 34) catalysait aussi l'hydrosilylation d'alcènes 1,1-disubstitués avec 0,83 équiv. de Ph₂SiH₂ et une énantiosélectivité encore jamais égalée par des métaux nobles (Schéma 67).¹³⁵⁻¹³⁷

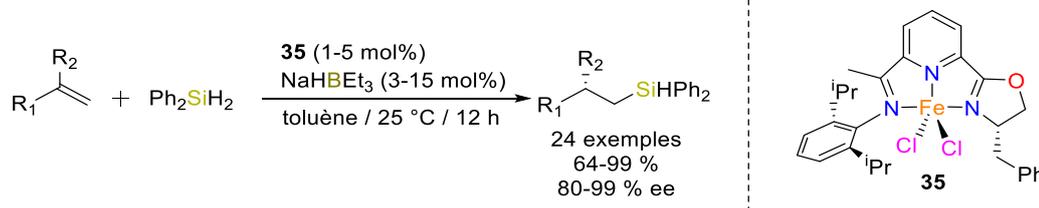


Schéma 67. Hydrosilylation énantiosélective de 24 alcènes catalysée par **35** (cf. Schéma 34).¹³⁷

Cobalt

En 2016, Huang a continué son étude sur l'effet des ligands pince PNN (cf. Schéma 28) en utilisant le complexe de fer **64** pour l'hydrosilylation des alcènes.^{75,138,139} Ainsi, il montre que quinze alcènes peuvent être réduits en produits silylés correspondants avec d'excellentes conversions en 24 h (Schéma 68). Dans la même étude Huang a aussi montré que l'homologue de **64** à base de cobalt **65** était capable, sans additif, de catalyser l'hydrosilylation très régiosélective de 26 alcènes avec des ratio souvent supérieurs à 95/5 en faveur des produits branchés correspondants et des conversions allant de 53 à 98 % en 24 h (Schéma 68).¹³⁸

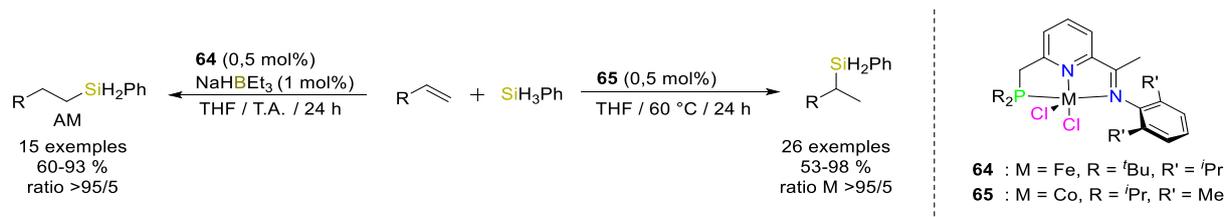


Schéma 68. Hydro-silylation très régiosélective d'alcènes catalysée par **64** et **65**.

De son côté Nagashima a proposé un système à base d'une espèce métallique $[M(OPv)_2]$ (Pv = pivaloyle) et de l'isocyanure CNAd. N'étant pas satisfait des performances silane-dépendantes du complexes de fer(II) $[Fe(OPv)_2]$ **66** pour l'hydro-silylation de dérivés du styrène, il a montré que son homologue à base de cobalt(II) **67** permettait de catalyser l'hydro-silylation en absence d'additif de dix exemples d'alcènes avec d'excellentes conversions quelque soit le silane utilisé (Schéma 69).¹⁴⁰ Toutefois, il est notable que les dérivés du styrène ne réagissent pas dans ces conditions.

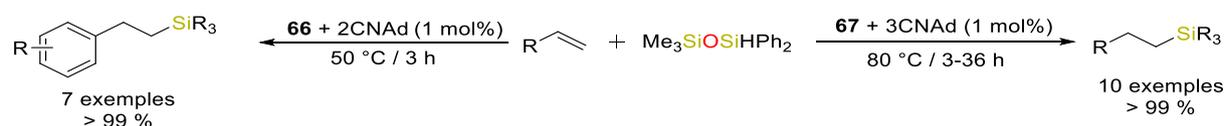


Schéma 69. Hydro-silylation de dérivés du styrène catalysée par le système $[66 + 2CNAd]$ et d'alcènes catalysée par le système $[67 + 3CNAd]$.

Plus récemment, afin de gagner en efficacité, Nagashima s'est inspiré de l'étude de Karstedt – qui avait proposé d'utiliser **49** comportant un centre métallique déjà réduit de Pt(0) à la place de **48** – pour synthétiser les complexes de fer(0), $[Fe(CNR)_5]$ **68** et de cobalt(I) $[Co_2(CNR)_8]$ **69** (R = 'Bu, Ad, Mes), déjà réduits et comparer leurs activités avec celles de leurs analogues **66** et **67**.¹⁴¹ Curieusement, **68** est moins performant que **66** pour l'hydro-silylation du styrène mais **69** catalyse plus facilement l'hydro-silylation de l' α -méthylstyrène que **67** (Schéma 70).

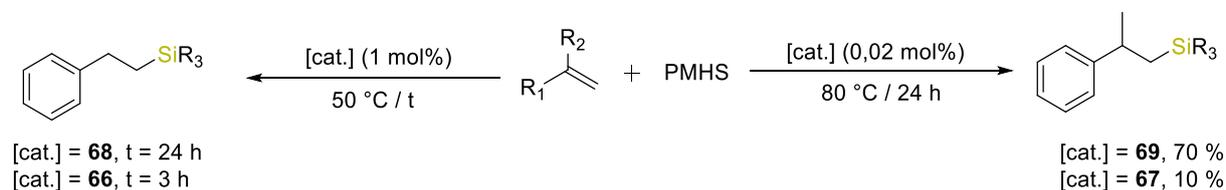


Schéma 70. Comparaison des activités des complexes **66** et **67** avec respectivement celles de leurs analogues réduits **68** et **69** pour l'hydro-silylation du styrène et de l' α -méthylstyrène.

En 2016, Chirik a fait un état de l'art des différentes méthodes possibles pour contourner l'utilisation des platinoïdes. Bien qu'il existe de nombreux systèmes à base de métaux abondants plus performants que ceux à base de métaux précieux, l'auteur a mis en

avant l'emploi trop fréquent de pré-catalyseurs sensibles à l'air et à l'humidité. Par conséquent, il a décrit une nouvelle approche d'activation des substrats en utilisant un complexe de cobalt bis(carboxylate) à ligand PDI **70**, stable à l'air et qui réagit facilement avec des silanes tertiaires (Schéma 71).¹⁴² Il a aussi noté que la réaction peut s'effectuer à l'échelle du gramme et tolère une large gamme de substrats.

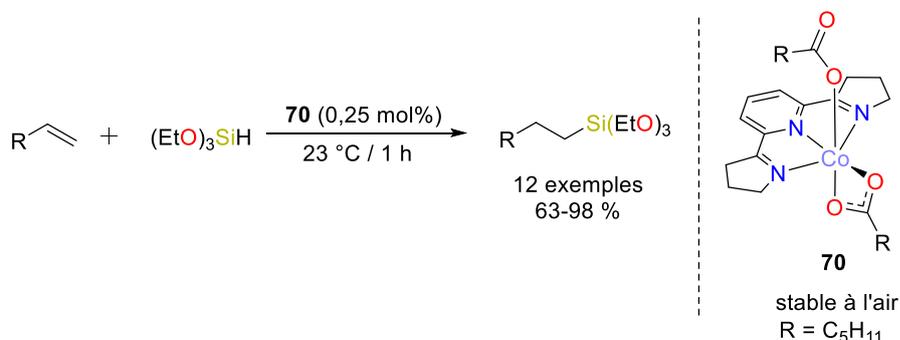


Schéma 71. Hydrosilylation de 12 alcènes catalysée par **70** (stable à l'air).

En 2017, Lu a montré que le remplacement de l'atome de fer de **35** (cf. Schéma 34 et 65) par un atome de cobalt, permettait d'obtenir le complexe de cobalt analogue **71**. A l'instar de **35**, **71** est capable de catalyser l'hydrosilylation asymétrique d'une large gamme d'alcènes et de dérivés du styrène avec des ratio énantiomériques quasi-tous supérieurs à 99% et de bonnes conversions en 1 h (Schéma 72).¹⁴³

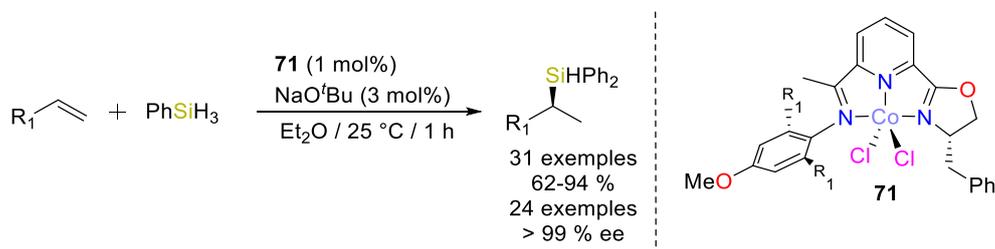


Schéma 72. Hydrosilylation asymétrique de 31 alcènes catalysée par **71**. R₁ = CHPh₂.

De manière intéressante pour l'industrie, la réaction peut facilement être réalisée à l'échelle du gramme en présence de 0,1 mol% de charge catalytique pour former des dérivés silylés avec un TOF et un TON de respectivement 1800 h⁻¹ et 860.

Réduction des liaisons multiples C–O

Manganèse

En 1995, alors que la réduction des esters est connue pour être difficile, Cutler a rapporté plusieurs études pionnières pour l'hydrosilylation de ces fonctions.^{144–146} Il a notamment montré que l'utilisation d'un complexe de manganèse à ligand acétyle [(PPh₃)(CO)₄Mn{C(O)CH₃}]₃ **72** était capable de réduire une série d'esters aliphatiques et cycliques sélectivement en éthers correspondants avec des conversion d'environ 40 % pour

les dérivés cycliques et supérieures à 80 % pour les dérivés aliphatiques en 15 à 720 min (Schéma 73).

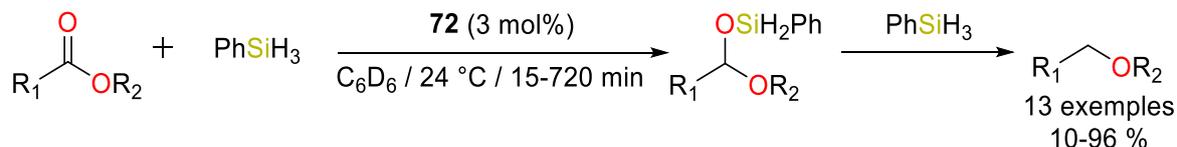


Schéma 73. Premier exemple d'hydro-silylation de dérivés carbonyles catalysée par **72**.

Jusqu'en 2000, seulement deux autres études de l'activité catalytique de complexes de manganèse ont été décrites.^{147,148} Dans celles-ci, le groupe de Chung a utilisé deux complexes de manganèse tricarbonylé à ligand naphthalène, $[\text{Mn}(\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_9)(\text{CO})_3]$ neutre **73** et $[\text{Mn}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_3](\text{PF}_6)$ cationique **74**, capables de catalyser l'hydro-silylation de 25 cétones en présence de 1,5 équiv. de PhMe_2SiH avec des conversions allant de modérées à totales en 2 à 18 h. De manière intéressante, la réduction totale de l'acétophénone s'effectue en 0,5 h avec **74** mais requiert 3 h en présence de **73**. D'après Chung, cette différence de réactivité proviendrait de la capacité du ligand naphthalène de **74** à changer d'hapticité (de η^6 à η^4) pour diminuer l'encombrement stérique autour du centre métallique et ainsi stabiliser les intermédiaires insaturés lors du mécanisme réactionnel (Schéma 74).

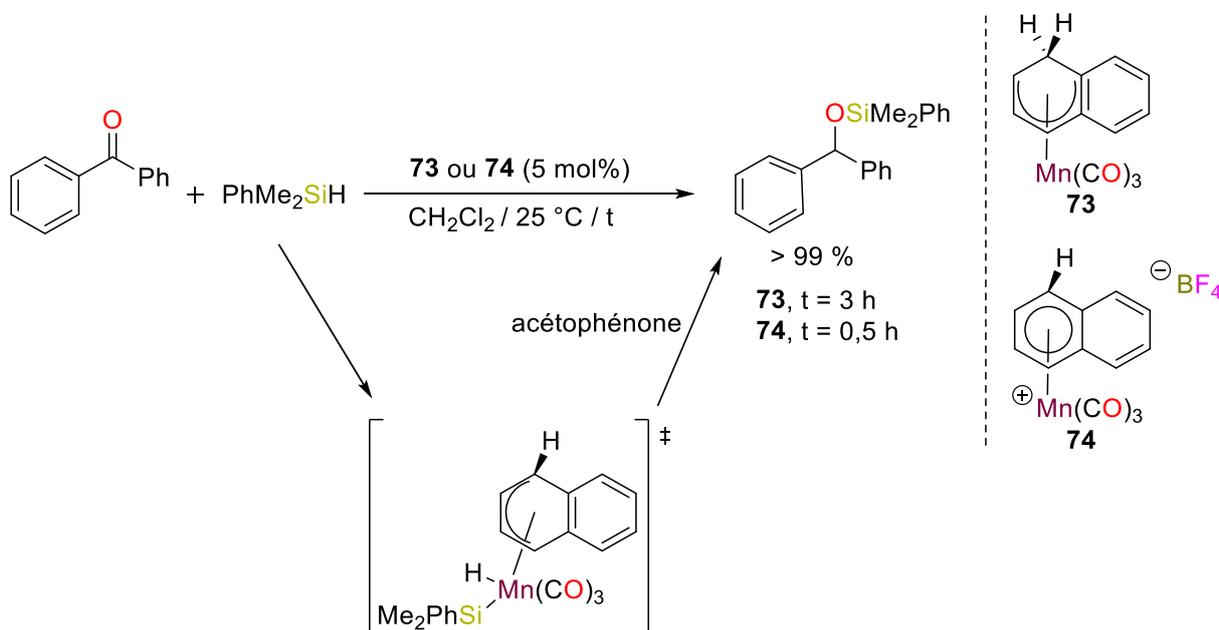


Schéma 74. Hydro-silylation de l'acétophénone catalysée par **73** et **74**.

Depuis 2013, les groupes de Darcel, Sortais et Lugan ont largement contribué à l'élaboration d'une solution à base de manganèse, durable et moins polluante que les espèces métalliques platinoïques pour l'hydro-silylation des carbonyles.¹⁴⁹⁻¹⁵¹ Leurs études se construisent sur l'utilisation du complexe demi-sandwich de manganèse(I) à ligand carbonyles

[MnCp(CO)₃] **75** aussi nommé cymantène (commercial).¹⁵² La facilité de substitution d'un ligand carbonyle par un NHC lui confère une réactivité sans précédent pour l'hydrosilylation des carbonyles.¹⁵⁰ Ainsi, la réduction de treize aldéhydes et treize cétones s'effectue avec des conversions supérieures à 97 % en 1 à 24 h lorsque le système est irradié à 350 nm (Schéma 75a). A l'aide d'expériences stœchiométriques, ils ont aussi montré par analyses IR, RMN ¹H et ¹³C et DRX que l'irradiation UV permettait la substitution d'un ligand carbonyle de [Mn(I)Cp(NHC)(CO)₂] **76** par le silane et formerait l'espèce [Mn(I)Cp(NHC)(CO)(η²-H-SiHPh₂)] **76'** légèrement en équilibre avec [Mn(III)Cp(NHC)(CO)H(SiHPh₂)] **76''**.^{151,153,154} En outre, **76** permet l'hydrosilylation du 2-acétonaphtone avec une conversion de 60 % en 2 h lorsque le système est à nouveau soumis à une lumière à 350 nm (Schéma 75b).

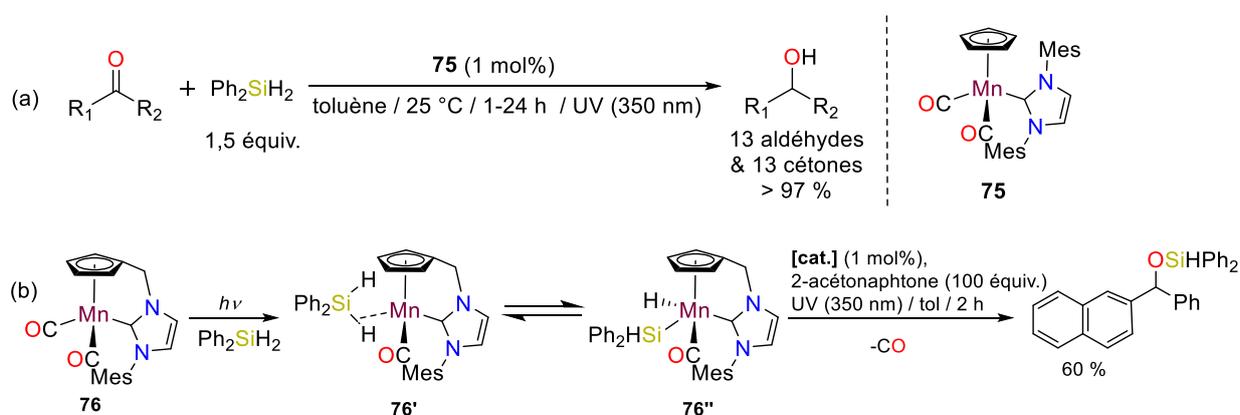


Schéma 75. (a) Hydrosilylation de dérivés carbonyles catalysée par **75**. (b) Hydrosilylation de la 2-acétonaphtone catalysée par **76'**.

En parallèle, les groupes de Du, Trovich et Huang sont parvenus à développer une série de complexes bien définis du manganèse à ligand pince promouvant des activités sans précédent pour l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones. Ainsi, inspiré par les performances du pré-catalyseur de rhénium (V) pentavalent utilisé par Toste,¹⁵⁵ Du s'est demandé en 2013 si le manganèse avec un état d'oxydation élevé pouvait prétendre à la même activité.¹⁵⁶ Pour ce faire, il a préparé un complexe de manganèse à ligand salen de type [Mn(V)N(salen-3,5-'Bu)] **77** et a testé ses performances pour l'hydrosilylation de quatre aldéhydes et dix cétones. Les alcools correspondants ont été obtenus avec des conversions dépassant régulièrement 98 % en 0,33 à 3,3 h avec PhSiH₃ (Schéma 76).

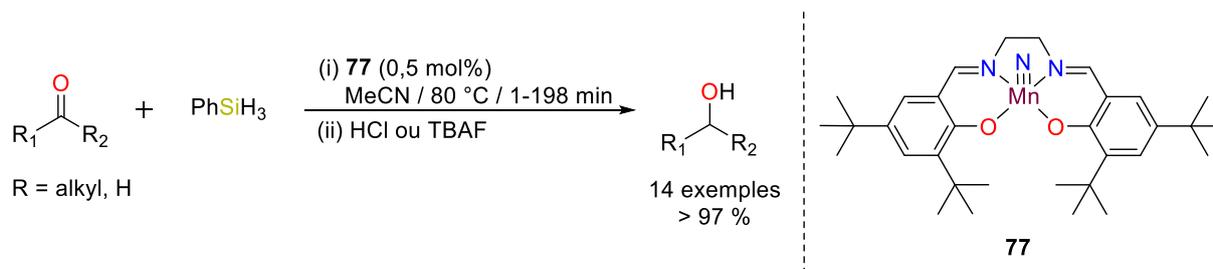


Schéma 76. Hydrosilylation de 14 dérivés carbonyles catalysée par **77**.

Trovitch a ensuite profité de l'essor des ligands pinces pour proposer un complexe bien défini de manganèse de type $[Mn(\text{Ph}_2\text{PPrPDI})]$ **78**^{60,157} pouvant catalyser à température ambiante l'hydrosilylation des carbonyles avec de meilleures conversions que celles obtenues avec les plus performants catalyseurs à base de fer **82**¹⁵⁸ et de cobalt **83** (vide supra).¹⁵⁹

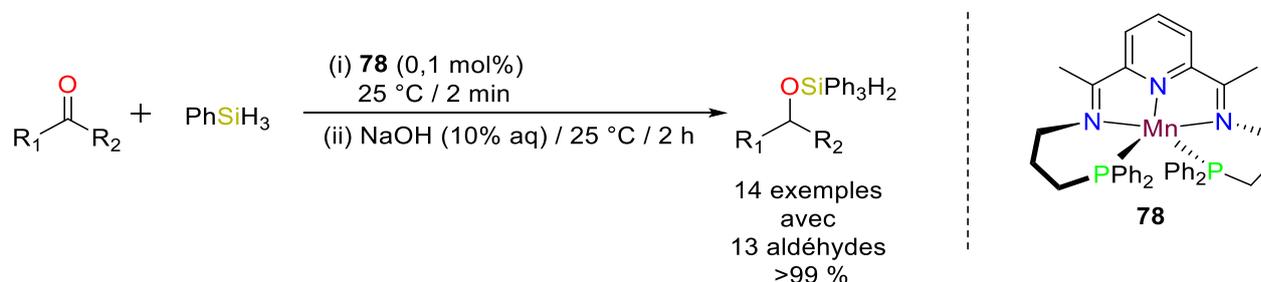


Schéma 77. Hydrosilylation de 14 aldéhydes catalysée par **78**.

Dans la continuité de son étude de l'activité catalytique de **43** (cf. Schéma 39) pour l'hydroboration,⁸⁴ Huang a décrit la première étude s'intéressant à l'activité de son homologue à base de manganèse **79** dans l'hydrosilylation asymétrique de cétones.¹⁶⁰ En 2017, il a donc montré que l'hydrosilylation énantiosélective de 19 cétones benzylques forme les alcools chiraux correspondants avec un e.r. >90/10 et des conversions supérieures à 85 % (sauf pour 2 substrats) en 12 h (Schéma 78).

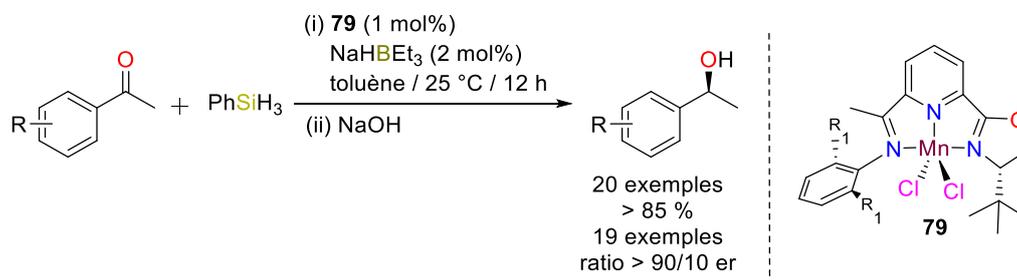


Schéma 78. Hydrosilylation de 20 dérivés de la benzophénone catalysée par (S)-**79**. R₁ = CHPh₂.

Lors de l'optimisation des conditions, l'auteur a aussi observé que l'énantiosélectivité de l'alcool final dépendait fortement du silane utilisé. Il a alors suggéré que la structure du

silane devait intervenir dans l'agencement spatial de l'intermédiaire réactionnel énantio-déterminant.

Fer

Les deux seuls exemples d'hydrosilylation de dérivés carbonyles catalysée par un complexe bien défini de fer ont été décrits par les groupes de Chirik en 2008¹⁶¹ et Turculet en 2013.¹⁵⁸ Convaincu par les propriétés catalytiques de **62** (cf. Schéma 66), Chirik s'est inspiré des travaux de Campora¹⁶² sur la synthèse des complexes de fer dialkyl à ligand bis(imino)pyridine pour décrire les complexes du même type **80** et **81** (Schéma 79). Il a montré que ces derniers permettaient effectivement la réduction de 11 dérivés carbonyles en alcools correspondants en seulement 3 h à température ambiante avec des charges catalytiques de 0,1 à 1 mol%. Malheureusement ces espèces ne semblent pas tolérer un grand nombre de groupements fonctionnels. Ainsi, seuls les dérivés para-substitués du benzaldéhyde et de l'acétophénone sont réduits avec 99 % de conversion (Schéma 79).

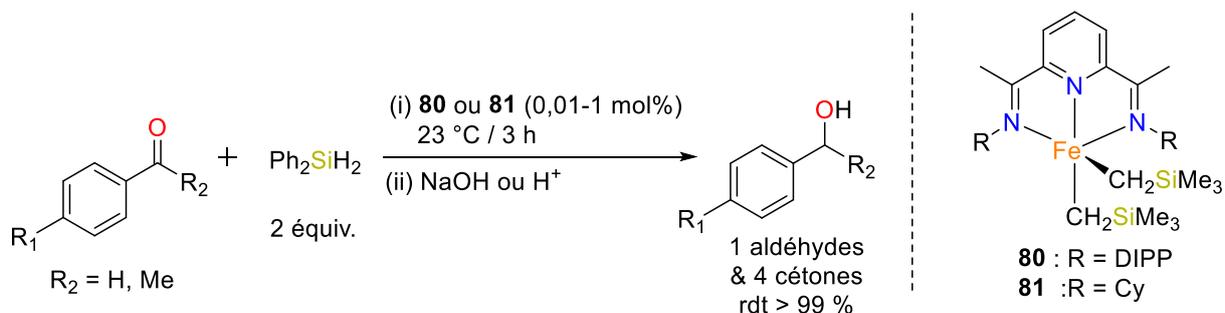


Schéma 79. Hydrosilylation de 1 aldéhydes et de 4 cétones catalysée par **80** et **81**.

Tandis que Chirik a cherché à élargir le champ d'application de **62**, Turculet a décrit le pré-catalyseur de fer à ligand N-phosphinoamidinate, **82**, qui s'est révélé le plus performant à ce jour pour l'hydrosilylation des cétones. Ainsi, Turculet a montré que vingt-six carbonyles ont pu être réduits en alcools correspondants avec des conversions supérieures à 90 % (après hydrolyse) en 4 h à température ambiante avec une charge catalytique de 0,05 à 1 mol% (Schéma 80).

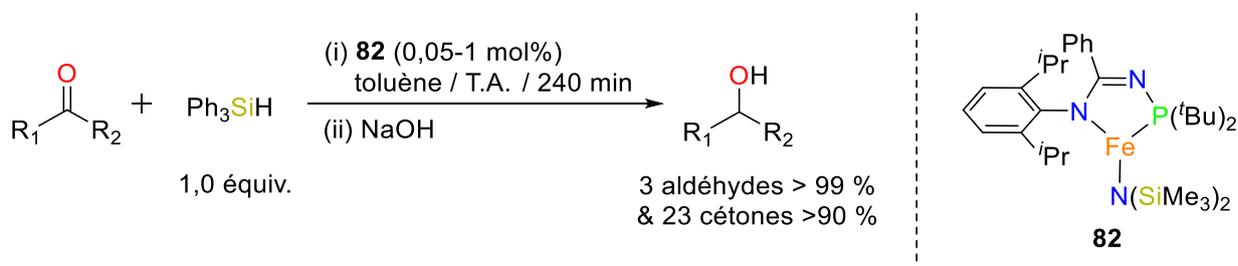


Schéma 80. Hydrosilylation de 3 aldéhydes et de 23 cétones catalysée par **82**.

Cobalt

En 2013, Flörke a décrit le premier exemple d'hydrosilylation de carbonyles catalysée par un complexe de cobalt à ligand hydrido, **83**.¹⁵⁹ Il a montré que 1 mol% de **83** avec 1,1 équiv. de $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ formait un système très efficace pour l'hydrosilylation de neuf aldéhydes avec des conversions de 99 % en 2 à 8 h (Schéma 81). En revanche, **83** s'est révélé inefficace avec les cétones.

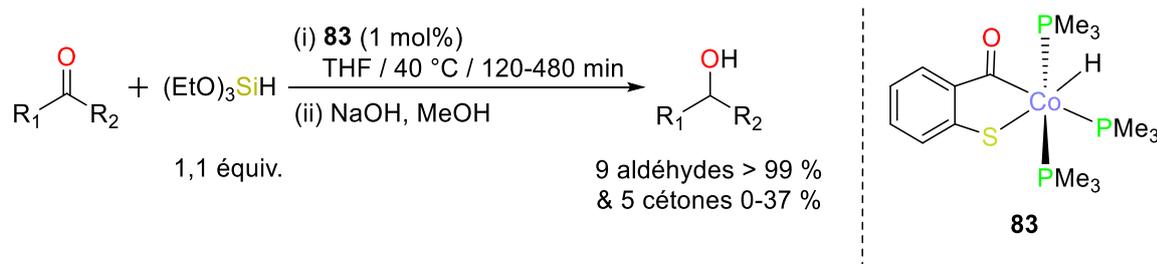


Schéma 81. Hydrosilylation de 9 aldéhydes et de 5 cétones catalysée par **83**.

Malgré l'intérêt de nombreux des chercheurs pour l'évaluation des limites du champ d'applications des espèces cobalt-hydrure, Li s'est rendu compte que seul Flörke avait étudié l'activité d'un tel complexe en hydrosilylation. En conséquence, Li a décrit en 2015 que le complexe de cobalt(III)-hydrido à ligand pince CNC **84** était un pré-catalyseur efficace pour l'hydrosilylation de neuf aldéhydes et sept cétones avec de bonnes conversions en 3 à 24 h (Schéma 82).¹⁶³

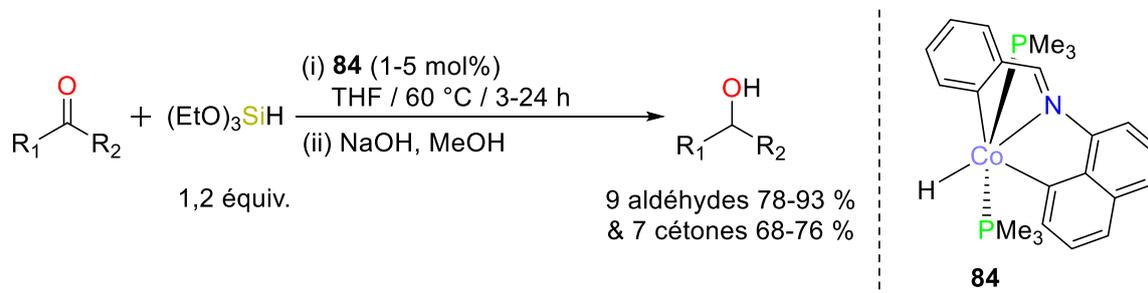


Schéma 82. Hydrosilylation de 9 aldéhydes et de 7 cétones catalysée par **84**.

Ainsi, depuis les années 1950, l'hydroboration et l'hydrosilylation des liaisons multiples C–C et C–O ont été largement étudiées. Cette première partie de l'introduction a donc mis en exergue la diversité des études effectuées pour ces transformations employant d'une part des systèmes organométalliques à base de métaux nobles très performants mais dont les homologues à base de métaux abondants montrent de plus en plus d'avantages et d'autre part, des conditions de plus en plus douces et utilisables à grande échelle. Le contexte chimique et économique étant établi, il est maintenant intéressant de savoir dans quelle position se trouve le nickel avec lequel nous effectuerons nos études. La suite de l'introduction s'attachera spécifiquement à la chimie du nickel depuis sa découverte jusqu'à son utilisation en catalyse en partenariat avec des ligands NHCs.

IV. Le nickel

Le nickel est un métal du bloc d de la période IV et du groupe 10 aussi connu comme le 24^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre (vs. Si) ou le 9^{ème} du manteau primitif (vs. MgO).¹⁶⁴ Son isotope le plus stable ($t_{1/2} > 4 \cdot 10^{19}$ an) et le plus abondant (68 %), le ⁵⁸Ni, possède la configuration électronique [Ar] 3d⁸ 4s² que l'on retrouve également très souvent dans les états d'oxydation +2 et +3.

IV.1. Sa découverte

Les premières traces de son utilisation remontent à 200 ans av. J.-C. mais il faut attendre 1751 pour que le scientifique suédois Axel Fredrik Von Cronstedt l'identifie formellement dans un minerai appelé nickeline à base de nickel (44 %) et d'arsenic (56 %). Une vingtaine d'années plus tard, en 1775, un autre scientifique suédois, Tobern Bergman, inventa un procédé pour l'isoler à l'état pur.^e Cependant, le nickel est longtemps demeuré un métal marginal utilisé pour la fabrication d'objets de luxe. Les éléments déclencheurs de son utilisation à l'échelle industrielle furent d'abord la découverte d'un gisement en Nouvelle-Calédonie par l'ingénieur Jules Garnier en 1864,¹⁶⁵ puis à la fin du 19^{ème} siècle, celle du procédé chimique industriel Mond par Ludwig Mond permettant l'obtention du corps simple de nickel en 3 étapes (Schéma 83). La première consiste à réduire l'oxyde de nickel (NiO) avec du gaz de synthèse (H₂) pour former du nickel solide impur. La seconde met à profit la réactivité du nickel à l'égard du monoxyde de carbone (CO) pour former le tétracarbonyle de nickel gazeux [Ni(CO)₄] entre 60 et 80 °C et la troisième permet de purifier ce dernier par décomposition par pyrolyse à 220 °C.

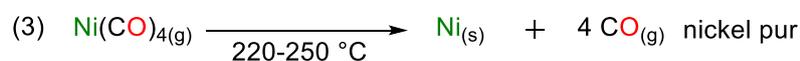
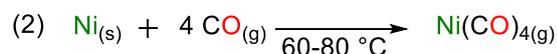


Schéma 83. Procédé Mond.

Quelques temps après, en 1891, Thompson déposa un brevet sur la méthode de séparation des sulfures de cuivre et de nickel qu'il nommera le procédé Orford.^f

^e Pas d'accès au procédé

^f Pas d'accès au procédé

IV.2. Son intérêt

Le nickel est aujourd'hui encore considéré comme un métal stratégique. En effet, s'il est en premier lieu utilisé pour la fabrication d'objets de luxe ou de semi-luxe (vaisselle, couverts, etc) du fait de sa malléabilité, de sa belle apparence blanche et de son caractère inoxydable, le nickel présente de plus une réactivité singulière et étendue. Ces découvertes feront du nickel un métal de choix pour la fabrication de pièces de monnaie, et à partir de 1895, pour la fabrication d'aciers au nickel dans un contexte de course à l'armement.

Ainsi, comparé au palladium, il présente entre autres : (i) une plus forte nucléophilie – principalement due à sa plus petite taille et à sa plus faible électronégativité (Ni : 1,91 vs. Pd : 2,2) – le rendant plus apte à subir une addition oxydante et à activer des liaisons considérées comme peu réactives telles que des liaisons C–O, C–H, C(sp³)–X ou C–F^{166–168} et (ii) un accès plus facile à un grand nombre de degrés d'oxydation (0, +1, +2, +3, +4) qui permet des mécanismes différents des habituels cycles Pd(0)/Pd(II).¹⁶⁹

En l'occurrence, Jamison et Ananikov ont publié plusieurs revues^{168–170} dans lesquelles il font état de l'art des applications du nickel en catalyse et mettent en exergue ses intéressantes propriétés catalytiques. Par ailleurs, l'intérêt grandissant pour les systèmes Ni–NHC a conduit à la sortie d'un grand nombre d'articles étudiant leurs propriétés catalytiques. Ainsi, plusieurs revues récentes ont décrit les performances de ces systèmes dans la formation de nouvelles liaisons C–B, C–C, C–N, C–O, C–S et C–Se^{171–176} mais aussi dans la polymérisation d'une longue série de substrats (styrène,^{177–179} phénylacétylène,¹⁷⁸ méthyl métacrylate,^{180,181} éthylène¹⁸² et carbène¹⁸³), l' α -arylation des cétones,^{184,185} le couplage de Mizoroki-heck,¹⁸⁶ l'arylation,^{187,188} l'hydrothiolation,¹⁸⁹ la borylation des halogénures d'aryles¹⁹⁰ et de manière plus intéressantes pour les travaux de cette thèse, l'hydrofonctionnalisation des liaisons multiples C–C et C–O.^{191–215}

La suite de ce chapitre introductif s'intéressera donc principalement aux réactions d'hydrofonctionnalisation, en particulier les réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation catalysée par des systèmes à base de nickel, et plus spécifiquement, par des espèces demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC.

IV.3. Applications en hydrofonctionnalisation

IV.3.a) Hydroboration des alcènes

Mis à part les exemples de Srebnik,^{41,42} Schomaker,¹⁹¹ et Mandal²¹⁶ détaillés ci-après, les systèmes à base de nickel sont encore très peu connus dans l'hydroboration des alcènes ou de liaisons plus réactives telles que les carbonyles.

Srebnik a été le premier à décrire en 1996 un complexe demi-sandwich de nickel(II) à ligand triphénylphosphine (PPh₃) de type [Ni(η^5 -C₅H₅)Cl(PPh₃)] **85** capable de catalyser

l'hydroboration AM du styrène en présence de 1 équivalent d'HBPin et de 1 mol% de charge catalytique dans du dichlorométhane (CH_2Cl_2) à T.A. avec 99% de rendement en 18 h (Schéma 84).⁴¹

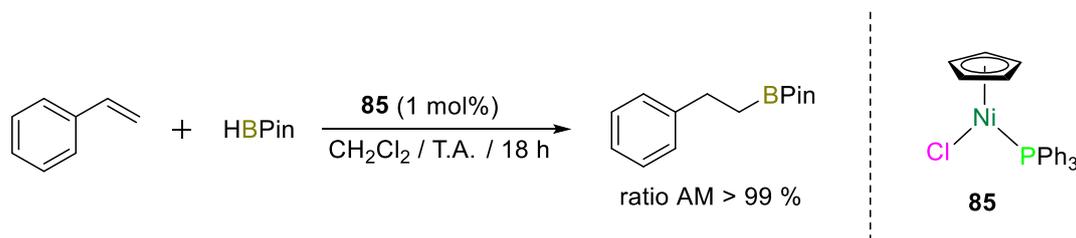


Schéma 84. Hydroboration du styrène catalysée par **85**.

Il a ensuite fallu attendre 20 ans pour que Schomaker réalise une étude sur les propriétés catalytiques du complexe de nickel(0), $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, pour l'hydroboration du styrène. De façon encourageante, ce dernier est capable de réduire efficacement le styrène avec 99 % de conversion en 6 h. Malheureusement, l'amenuisement de ses performances en présence des dérivés riches en électrons a mené Schomaker à trouver un complexe plus stable. Pour ce faire, elle a décrit un complexe de nickel(II) plan carré à ligand électrodonneur de type $[\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)(\text{IMes})]$ **86** capable de catalyser l'hydroboration M de 13 alcènes terminaux en 18 h avec une charge catalytique de 3 mol% et en présence de 6 mol% de base (KO^tBu) dans du toluène à 60 °C (Schéma 85).¹⁹¹

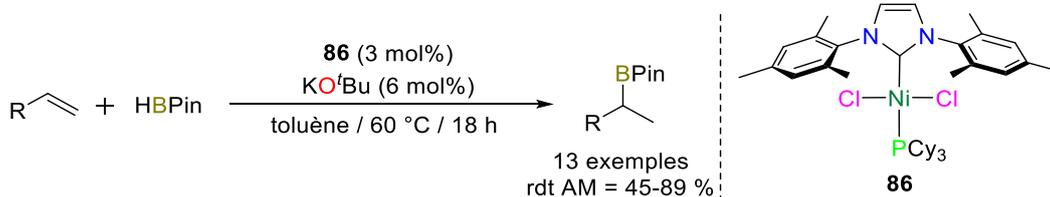


Schéma 85. Hydroboration de 13 alcènes catalysée par **86**.

Plus récemment, Mandal a également utilisé un complexe de nickel(II) riche en électrons de type $[\text{Ni}(\text{PLY})_2(\text{THF})_2]$ **87** permettant d'obtenir le produit d'addition AM de dérivés du styrène et de HBPin en seulement 1 h avec la présence de 1 mol% de charge catalytique et de 3 mol% de potassium dans du THF à température ambiante (Schéma 86).¹⁹²

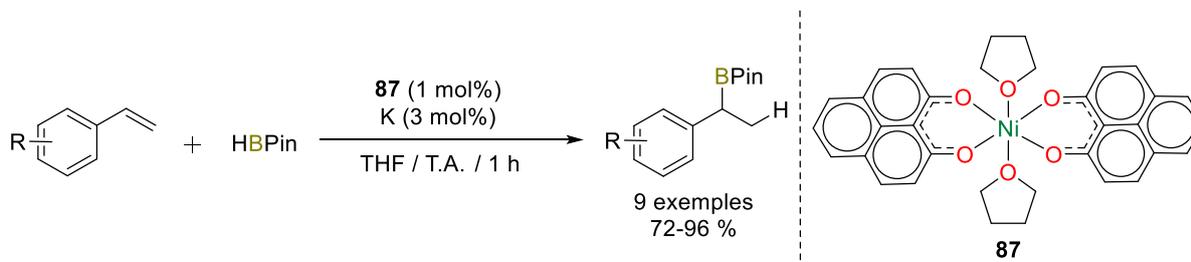


Schéma 86. Hydroboration de 9 dérivés du styrène catalysée par **87**.

ligand similaire à celui du complexe de palladium **22** (cf. Schéma 23) pour synthétiser le complexe homologue à base de nickel **92** et ainsi tester son activité dans l'hydroboration du CO₂ (Schéma 90c).²¹⁷ De façon satisfaisante, il a remarqué qu'en diminuant le temps réactionnel à 10 min, **92** permet d'obtenir sélectivement le boryl formate avec une conversion de 85 %.

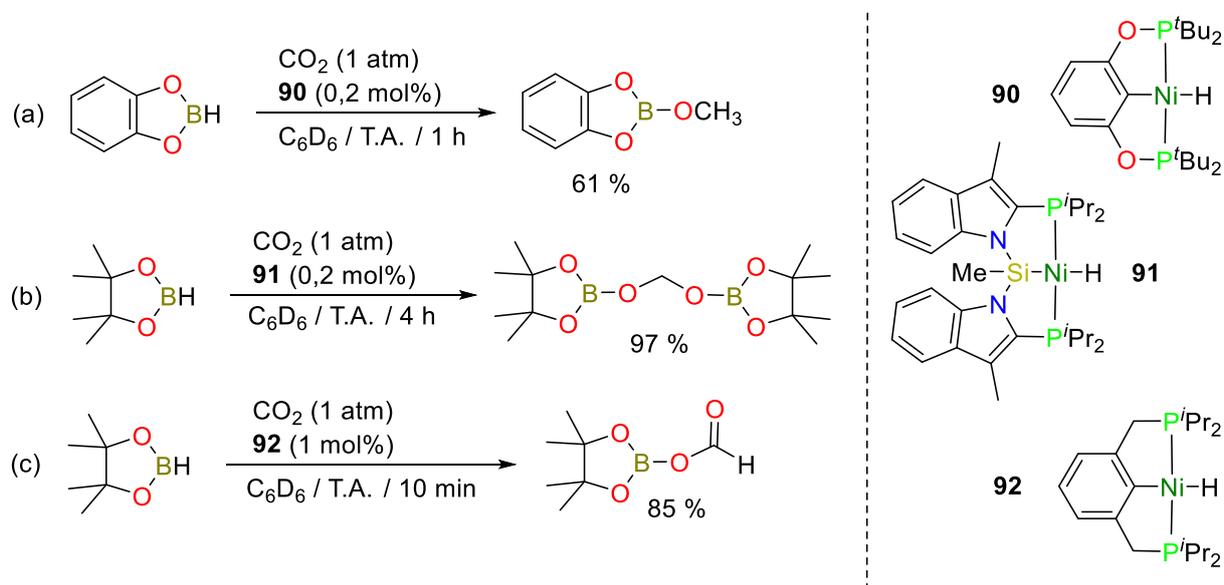


Schéma 90. Exemples d'hydroborations du CO₂ avec différentes sélectivités catalysée par **90**, **91** et **92**.

IV.3.c) Hydrosilylation des alcènes

L'hydrosilylation des alcènes étant une méthode très utile pour la chimie fine, la substitution du platine par son homologue abondant doit être envisagée. Ainsi, à ce jour, plus d'une dizaine d'études ont déjà montré que des complexes à base de nickel étaient performants dans cette transformation.¹²⁹ Le nickel de raney ou le tétracarbonyle de nickel notamment ont été employés pour cette réaction depuis 1950. Malheureusement, les conditions réactionnelles, les réactions secondaires et les faibles rendements ont limité leurs applications. Ce n'est qu'à partir des années 2000 que le groupe de Zargarian a décrit des systèmes demi-sandwich de nickel(II) à ligand indényle de type [(R-Ind)Ni(PPh₃)Cl] **93** (supporté ou non) pour l'hydrosilylation régiosélective du styrène en présence de NaBPh₄ (Schéma 91a).^{199–202} Inspirés par ces études, le groupe de Valerga a ensuite décrit un complexe π -allyle de nickel à ligand NHC–Picolyle **94** capable des mêmes prouesses que **93** mais sans additif (Schéma 91b).²⁰³ A l'inverse, en 2012, Gevorgyan a décrit l'hydrosilylation majoritairement AM du styrène en présence de [NiBr₂(PPh₃)₂] **95** avec une conversion de 87 % en 6 h à 80 °C dans le THF (Schéma 91c).²⁰⁴

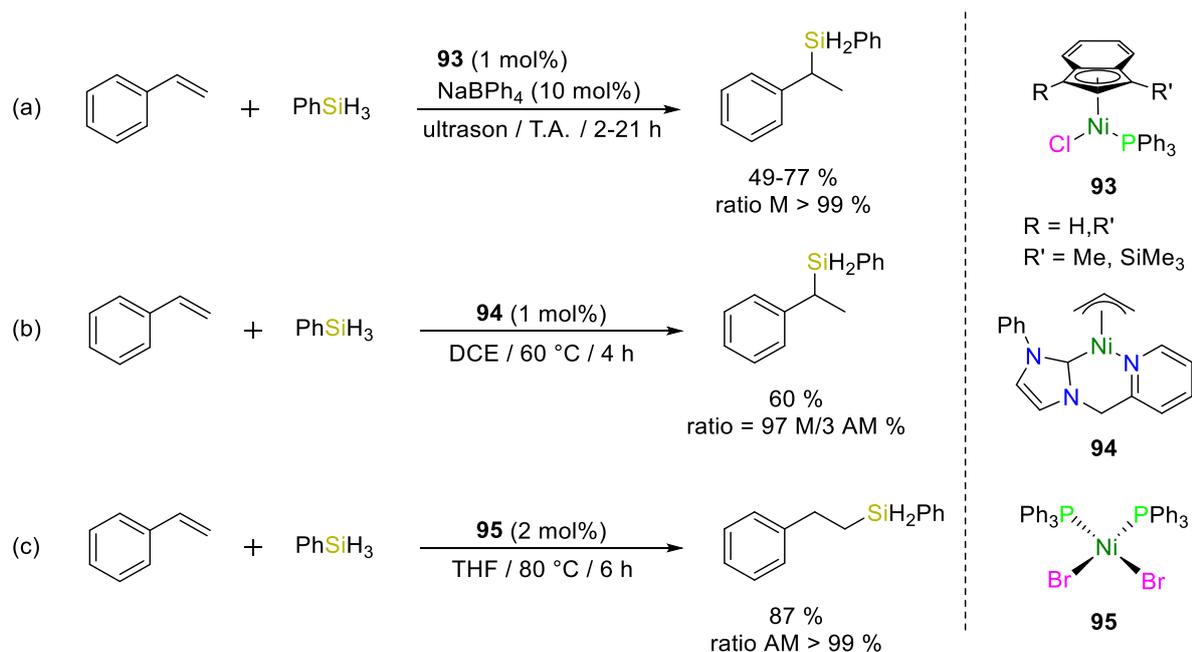


Schéma 91. Hydrosilylation du styrène catalysée par **93**, **94** et **95**.

En 2012 encore, Tilley a utilisé un complexe de nickel(II) di-coordiné par deux ligands amido **96** pour l'hydrosilylation AM de l'oct-1-ène avec un rendement de 95 % en 2 h (Schéma 92).²⁰⁵

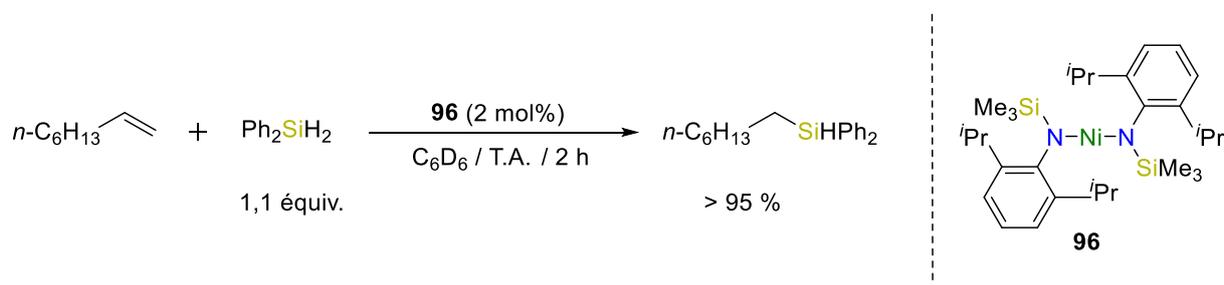


Schéma 92. Hydrosilylation AM de l'oct-1-ène catalysée par **96**.

En 2015, Shimada a décrit le complexe **97** pouvant catalyser l'hydrosilylation de 18 alcènes terminaux et internes de composés benzyliques et aliphatiques avec des conversions de 34 à 98 % en 1 à 36 h (Schéma 93a).^{206,207} En 2016, il utilise un complexe de nickel(II) à ligand bisacétylacétonate, **98**, pour catalyser, en présence de NaHBET₃, l'hydrosilylation de 6 composés oléfiniques (Schéma 93b). Malheureusement, malgré la simplicité et la disponibilité de **98**, l'activité de ce dernier est modérée, ne permettant des conversions allant que de 42 à 88 % en 1 à 96 h, même en présence de réducteur. La même année, Shimada s'est aussi emparé du complexe cationique de nickel à ligand π-allyle et η⁶-arène, **99**, pour étudier le mécanisme proposé par Tilley (cf. Schéma 50 et 57).²⁰⁸ Ainsi il a montré que **99** catalysait l'hydrosilylation AM de l'oct-1-ène avec une conversion de 91 % en 9 h (Schéma 93c).

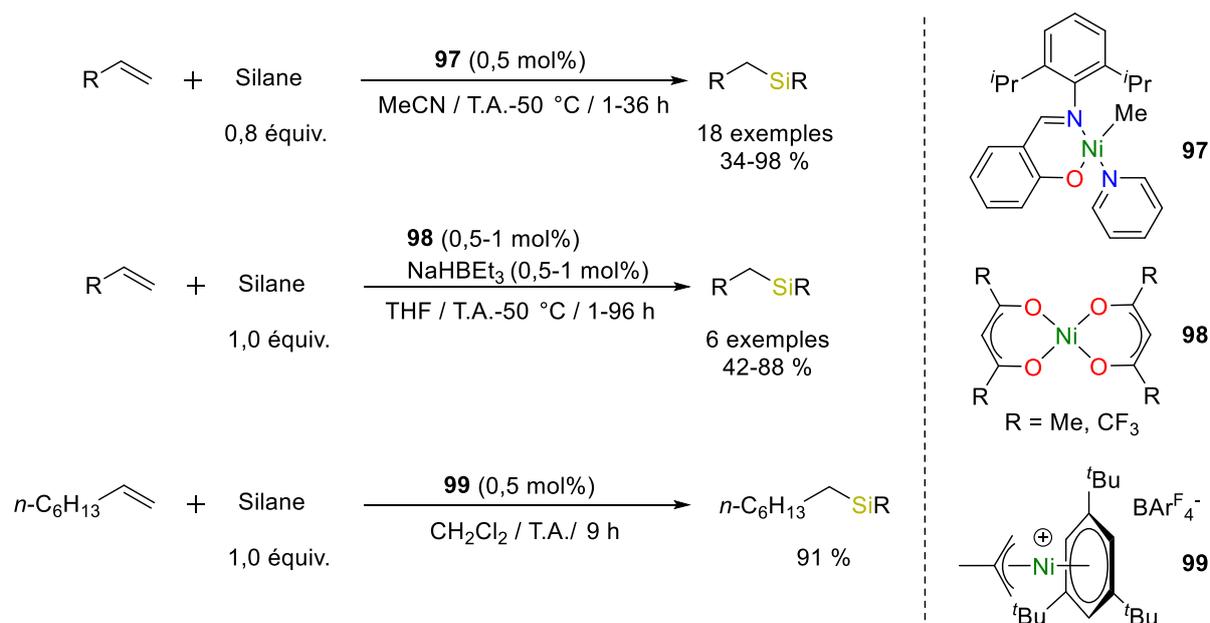


Schéma 93. Hydrosilylation d'alcènes catalysée par les complexes **97**, **98** et **99** décrits par Shimada.

Les efforts d'Uyeda dans la démocratisation de l'utilisation d'espèces de nickel(I) dans les réactions d'hydrosilylation l'ont mené à décrire un complexe di-nucléaire supporté par un ligand naphtyridine-diimine (NDI) **100** capable de catalyser l'hydrosilylation du styrène et de trois dérivés carbonylés avec de bonnes conversions en respectivement 8 et 24 h dans du C_6D_6 à température ambiante (Schéma 94).⁹⁷

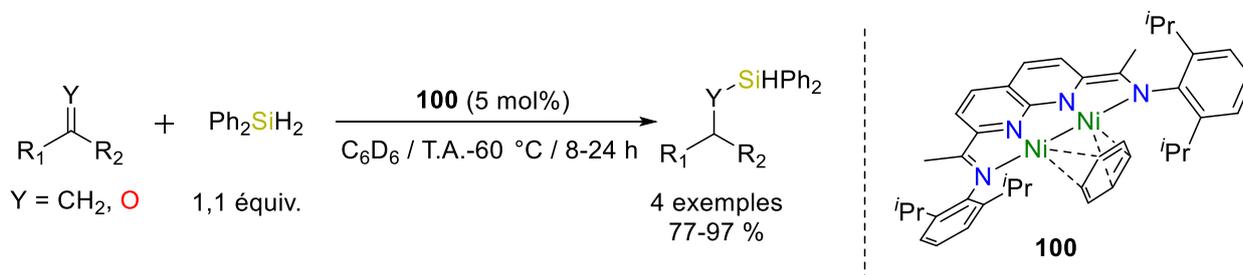


Schéma 94. Hydrosilylation d'alcènes et de dérivés carbonylés catalysée par **100**.

Chirik a montré que le complexe de nickel(I) à ligand redox-actifs et bis-hydrure dimérique, **101**, formait un système capable de réaliser l'hydrosilylation de l'oct-1-ène une bonne efficacité à température ambiante avec des silanes tertiaires commerciaux (Schéma 95).²¹⁸

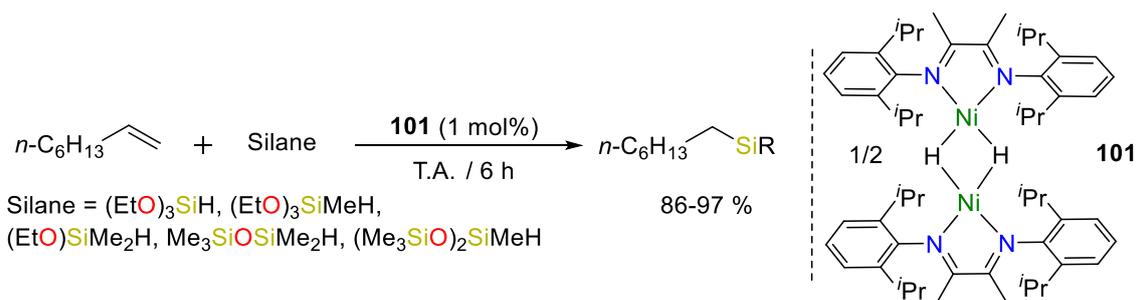


Schéma 95. Hydrosilylation de l'oct-1-ène catalysée par **101** en présence de silanes tertiaires.

Il est notable que l'utilisation de complexes Ni–NHC pour l'hydrosilylation des alcènes n'a, à notre connaissance, pas encore été décrite.

IV.3.d) Hydrosilylation des carbonyles

L'hydrosilylation des dérivés carbonylés a également très peu été étudiée avec le nickel. On retrouve d'un côté les espèces de nickel à ligand chélate ou pince décrites par les groupes de Mindiola, Guan et Jones et de l'autre côté les systèmes Ni–NHC décrits par Royo, Albrecht et nous-même.

Ainsi, Mindiola a montré en 2009 que le complexe de nickel-hydrure à ligand phosphinoanilide **102** était capable, en présence de 2 mol% de charge catalytique et de 4 mol% de KO^tBu, de catalyser l'hydrosilylation de six aldéhydes et deux cétones avec des conversions allant de 50 à 99 % en 10 min à 31 h dans du benzène à 100 °C (Schéma 96).²¹⁹

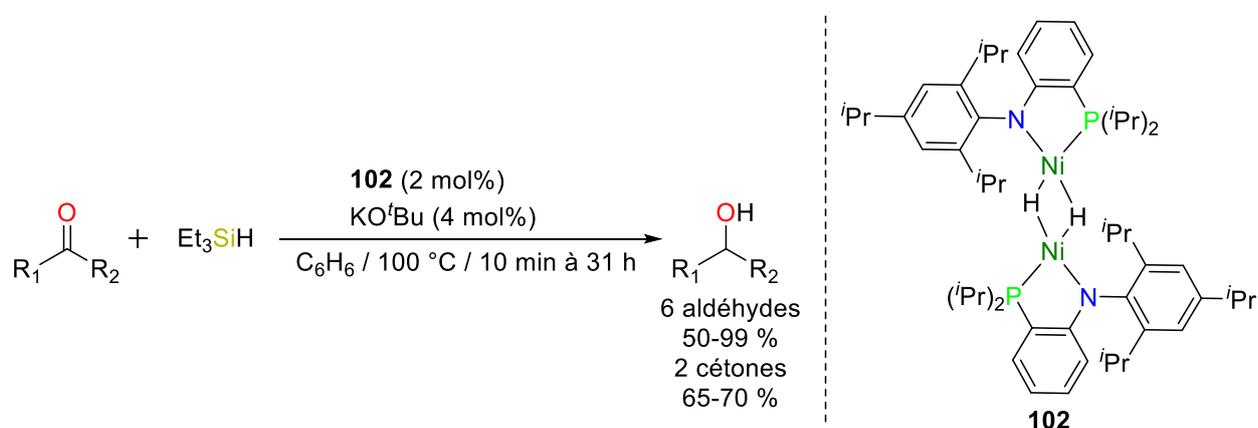


Schéma 96. Hydrosilylation de 8 aldéhydes et 2 cétones par **102**.

La même année, Guan décrit la synthèse du complexe **103** comportant des substituants isopropyles sur son ligand POCOP et sa capacité à réduire treize aldéhydes en présence de PhSiH₃ avec des conversions allant de modérés à excellentes en 1 à 24 h (Schéma 97).²²⁰

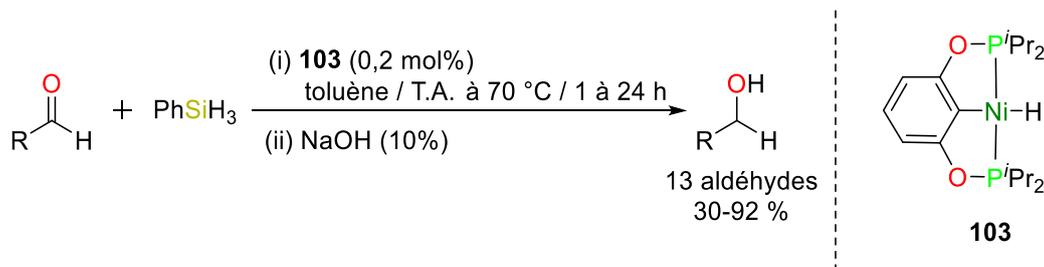


Schéma 97. Hydrosilylation de 13 aldéhydes catalysée par **103**.

Plus récemment, le groupe de Jones a montré que les complexes de nickel à ligand PONOP **104** et **105** sont capables de catalyser l'hydrosilylation du benzaldéhyde avec une conversion totale en présence de PhSiH₃ et former majoritairement le produit silylé tertiaire en 10 h à 2 jours (Schéma 98).²¹¹ Bien que **105** ait un TOF plus élevé que **104**, l'auteur souligne le fait que dans ces conditions, **104** possède un TON bien plus important que **105** en raison d'une meilleure robustesse en solution.

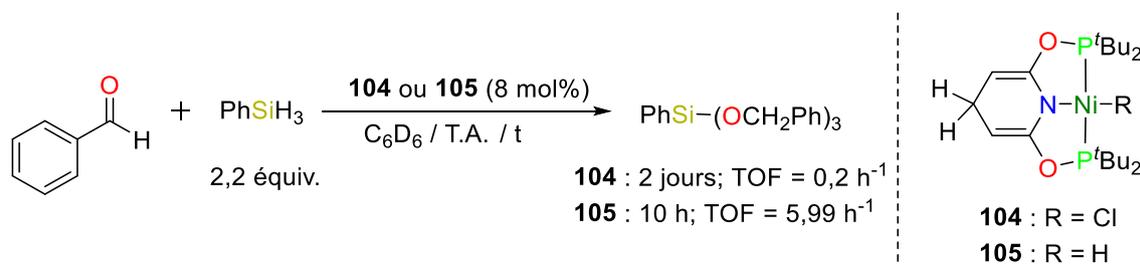


Schéma 98. Hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par **104** et **105**.

En 2012, l'étude des systèmes Ni–NHC a permis à notre équipe, en collaboration avec de Sortais et Darcel, de montrer que le complexe [NiCpCl(IMes)] **106** était un pré-catalyseur efficace pour l'hydrosilylation de dix-sept aldéhydes et de dix-huit cétones en présence d'une quantité catalytique de NaHBET₃ à température ambiante et ainsi former les alcools correspondants, après hydrolyse, avec des conversions souvent supérieures à 97 % (Schéma 99).²¹²

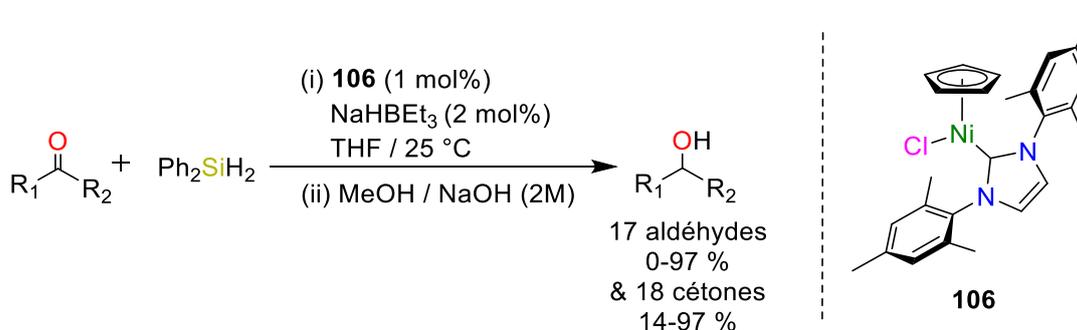


Schéma 99. Hydrosilylation de 17 aldéhydes et de 18 cétones catalysée par **106**.

Quasi simultanément, le groupe de Royo a décrit un complexe de nickel(II) à ligand NHC tetraméthylcyclopentadiényle bidentate, [Ni(Cp*-NHC-Me)(O^tBu)] **107**, capable de

catalyser l'hydrosilylation de neuf aldéhydes et de huit cétones avec des conversions allant de 30 à 99 % en 5 min à 24 h (Schéma 100).²¹³

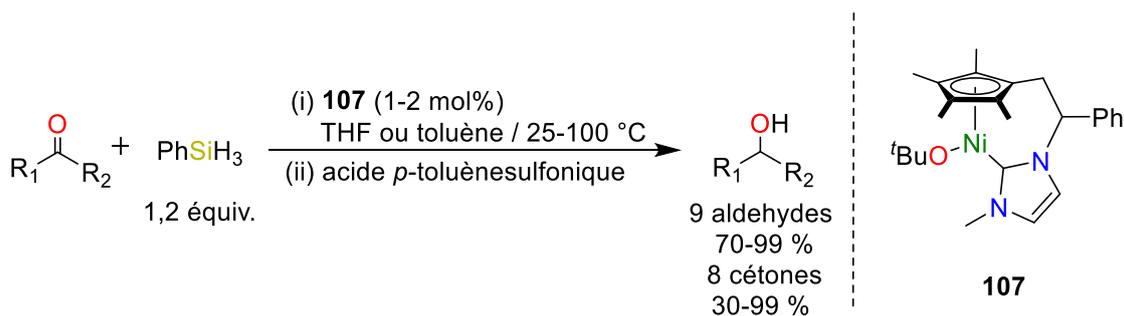


Schéma 100. Hydrosilylation de 9 aldéhydes et de 8 cétones catalysée par **107**.

En 2016, Albrecht a décrit un complexe cyclométalé demi-sandwich de nickel à ligand triazolylidène *N*-fonctionnalisé par un groupement pyridyle **108** pour l'hydrosilylation de quatorze aldéhydes (Schéma 101). Mis à part le 4-éthoxybenzaldéhyde, pour lequel la conversion ne s'élève qu'à 5 %, les aldéhydes sont généralement réduits en alcools correspondants avec des conversions supérieures à 95 % en 7 min à 5 h dans du dichloroéthane à 40 °C.²²¹

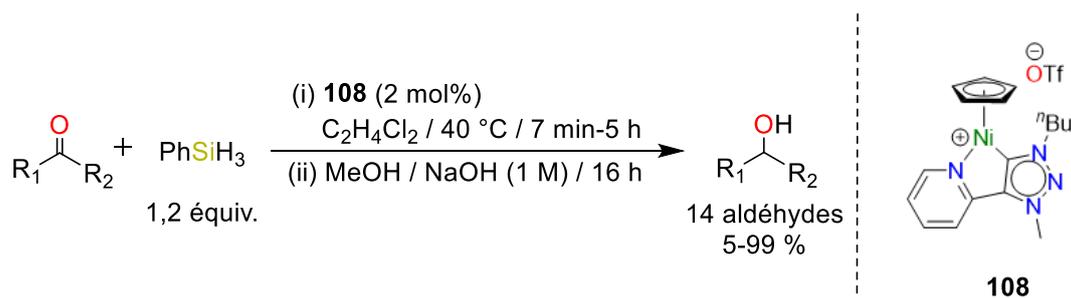


Schéma 101. Hydrosilylation de 14 aldéhydes catalysée par **108**.

Enfin, Une étude préliminaire sur l'hydrosilylation asymétrique de dérivés carbonylés catalysée par un système chiral de type [NiCpCl(Mes-NHC-CH₂OMent)] **109** a été réalisée par notre équipe. Malheureusement, malgré l'efficacité de **109** pour l'hydrosilylation de l'acétophénone, ce dernier n'induit aucun excès énantiomérique (Schéma 102).²¹⁵

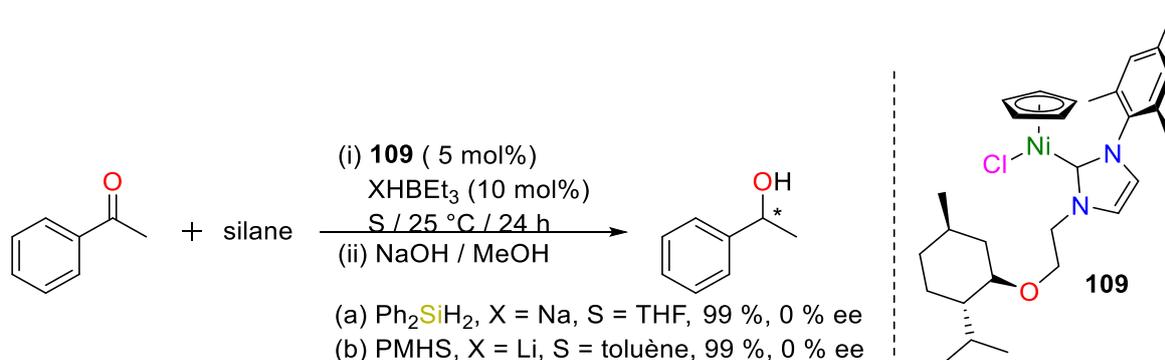


Schéma 102. Hydrosilylation asymétrique de l'acétophénone catalysée par **113**.

V. Conclusion

Depuis leur découverte, les réactions d'hydrofonctionnalisation ont considérablement évolué. De l'addition d'un substrat boré ou silylé, sur une insaturation dans des conditions drastiques à une réaction catalysée par un complexe organométallique dans des conditions douces, l'hydroboration et l'hydrosilylation sont devenus deux icônes des réactions catalytiques. Pendant plus de 50 ans, des efforts considérables ont été orientés vers le développement de méthodes douces et moins chères en employant d'abord des catalyseurs à base de métaux nobles très performant puis, aux vues de la diminution de leurs ressources naturelles, de leurs analogues à base de métaux abondants. Parmi ces derniers, l'examen de la littérature a permis d'établir que le fer, le cobalt et le manganèse s'avèrent être dotés d'excellentes capacités catalytiques. Le nickel, quant à lui, n'a encore que relativement peu été étudié, notamment lorsqu'il est associé à un ligand NHC. Cependant, les quelques exemples décrits en particulier avec les systèmes demi-sandwich laissent entrevoir de belles possibilités. Dans cette thèse, nous nous intéressons donc à l'étude de systèmes de type $[\text{NiCp}^\dagger(\text{NHC})]$ pour l'hydroboration d'alcènes et l'hydrosilylation de dérivés carbonyles afin de tenter de faire de ces systèmes – qui ont montré une belle efficacité dans de nombreuses transformations – des outils intéressants pour ces transformations économes en atomes.

VI. Références

- (1) Nicholas, C. P. Dehydration, Dienes, High Octane, and High Pressures: Contributions from Vladimir Nikolaevich Ipatieff, a Father of Catalysis. *ACS Catal.* **2018**, *8* (9), 8531–8539.
- (2) Yaroshevsky, A. A. Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochemistry Int.* **2006**, *44* (1), 48–55.
- (3) Production, D. Minerals Information: Platinum-Group Metals. *United States Geogr. Surv.* **1998**, No. 703, 124–125.
- (4) Vinet, L.; Zhedanov, A. A 'Missing' Family of Classical Orthogonal Polynomials. *J. Phys. A Math. Theor.* **2011**, *44* (8), 085201.
- (5) Hayler, J. D.; Leahy, D. K.; Simmons, E. M. A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis. *Organometallics* **2019**, *38* (1), 36–46.
- (6) Hunt, A. J.; Farmer, T. J.; Clark, J. H. CHAPTER 1. Elemental Sustainability and the Importance of Scarce Element Recovery; 2013; pp 1–28.
- (7) Chirik, P.; Morris, R. Getting Down to Earth: The Renaissance of Catalysis with Abundant Metals. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (9), 2495–2495.
- (8) Egorova, K. S.; Ananikov, V. P. Which Metals Are Green for Catalysis? Comparison of the Toxicities of Ni, Cu, Fe, Pd, Pt, Rh, and Au Salts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (40), 12150–12162.
- (9) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-Abundant Transition Metal Catalysts for Alkene Hydrosilylation and Hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2* (5), 15–34.
- (10) Graedel, T. E.; Allwood, J.; Birat, J. P.; Buchert, M.; Hagelüken, C.; Reck, B. K.; Sibley, S. F.; Sonnemann, G. What Do We Know about Metal Recycling Rates? *J. Ind. Ecol.* **2011**, *15* (3),

355–366.

- (11) Mayes, P. A.; Perlmutter, P. Alkene Reduction: Hydrosilylation. In *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; pp 87–105.
- (12) Beletskaya, V. P. A. and I. P. *Hydrofunctionalization*; Ananikov, V. P., Tanaka, M., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 43.
- (13) Arai, N.; Ohkuma, T. Carbonyl Hydroboration. In *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; pp 159–181.
- (14) Coyne, A. G.; Guiry, P. J. The Development and Application of Rhodium-Catalyzed Hydroboration of Alkenes. In *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; pp 65–86.
- (15) Da Silva, É.; Dayoub, W.; Duguet, N.; Métay, E.; Popowycz, F.; Lemaire, M. New Research Areas Inspired by Sustainable Development. *C. R. Chim.* **2013**, *16* (4), 343–349.
- (16) Sakamoto, T.; Saito, H.; Ishii, K.; Takahashi, H.; Tanabe, S.; Ogasawara, Y. Aluminum Inhibits Proteolytic Degradation of Amyloid β Peptide by Cathepsin D: A Potential Link between Aluminum Accumulation and Neuritic Plaque Deposition. *FEBS Lett.* **2006**, *580* (28–29), 6543–6549.
- (17) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (13), 6621–6686.
- (18) Hedberg, C. Carbonyl Hydrogenation. In *Modern Reduction Methods*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany; pp 107–134.
- (19) Diesen, J. S.; Andersson, P. G. ChemInform Abstract: Hydrogenation of Unfunctionalized Alkenes. *ChemInform* **2009**, *40* (35), 39–64.
- (20) Yan, D.-M.; Crudden, C. M.; Chen, J.-R.; Xiao, W.-J. A Career in Catalysis: Howard Alper. *ACS Catal.* **2019**, *9* (7), 6467–6483.
- (21) Ananikov, V. P.; Reznichenko, A. L.; Hultsch, K. C.; Abbiati, G.; Beccalli, E. M.; Bruneau, C.; Echavarren, A. M.; Huguet, N.; Ishii, A.; Leung, P.-H.; et al. *Hydrofunctionalization*; Ananikov, V. P., Tanaka, M., Eds.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 43.
- (22) Brown, H.; Rao, B. C. Communications - Hydroboration of Olefins. A Remarkably Fast Room-Temperature Addition of Diborane to Olefins. *J. Org. Chem.* **1957**, *22* (9), 1136–1137.
- (23) Brown, H. C.; Gupta, S. K. Hydroboration. XXXIX. 1,3,2-Benzodioxaborole (Catecholborane) as a New Hydroboration Reagent for Alkenes and Alkynes. General Synthesis of Alkane- and Alkeneboronic Acids and Esters via Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (18), 5249–5255.
- (24) Brown, E. S. Addition of Hydrogen Cyanide to Mono-Olefins Catalyzed by Transition Metal Complexes. In *Aspects of Homogeneous Catalysis*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1974; pp 57–78.
- (25) Brown, H. C.; Zweifel, G. Hydroboration as a Convenient Procedure for the Asymmetric Synthesis of Alcohols of High Optical Purity. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83* (2), 486–487.
- (26) Masamune, S.; Kim, B.; Petersen, J. S.; Sato, T.; Veenstra, S. J.; Imai, T. Organoboron Compounds in Organic Synthesis. 1. Asymmetric Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (20), 5832.
- (27) Tucker, C. E.; Davidson, J.; Knochel, P. Mild and Stereoselective Hydroborations of Functionalized Alkynes and Alkenes Using Pinacolborane. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (12), 3482–3485.
- (28) Männig, D.; Nöth, H. Catalytic Hydroboration with Rhodium Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (10), 878–879.

- (29) van Bekkum, H.; van Rantwijk, F.; van de Putte, T. Activation of the Chlorotris(Triphenylphosphine)Rhodium(I) Hydrogenation Catalyst by Oxygen or Hydrogen Peroxide. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10* (1), 1–2.
- (30) Evans, D. A.; Fu, G. C.; Hoveyda, A. H. Rhodium(I)- and Iridium(I)-Catalyzed Hydroboration Reactions: Scope and Synthetic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6671–6679.
- (31) Burgess, K.; Van Der Donk, W. A. Chlorotris(Triphenylphosphine)Rhodium(I). *Encycl. reagents Org. Synth.* **2006**, 1–13.
- (32) Burgess, K.; Van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. Reactions of Catecholborane with Wilkinson's Catalyst: Implications for Transition Metal-Catalyzed Hydroborations of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (24), 9350–9359.
- (33) Musaeu, D. G.; Mebel, A. M.; Morokuma, K. An Ab Initio Molecular Orbital Study of the Mechanism of the Rhodium(I)-Catalyzed Olefin Hydroboration Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (23), 10693–10702.
- (34) Widauer, C.; Grützmacher, H.; Ziegler, T. Comparative Density Functional Study of Associative and Dissociative Mechanisms in the Rhodium(I)-Catalyzed Olefin Hydroboration Reactions. *Organometallics* **2000**, *19* (11), 2097–2107.
- (35) Westcott, S. A.; Blom, H. P.; Marder, T. B.; Baker, R. T. New Homogeneous Rhodium Catalysts for the Regioselective Hydroboration of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (23), 8863–8869.
- (36) Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. Catalytic Asymmetric Hydroboration of Styrenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (9), 3426–3428.
- (37) Toribatake, K.; Nishiyama, H. Asymmetric Diboration of Terminal Alkenes with a Rhodium Catalyst and Subsequent Oxidation: Enantioselective Synthesis of Optically Active 1,2-Diols. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (42), 11011–11015.
- (38) Smith, J. R.; Collins, B. S. L.; Hesse, M. J.; Graham, M. A.; Myers, E. L.; Aggarwal, V. K. Enantioselective Rhodium(III)-Catalyzed Markovnikov Hydroboration of Unactivated Terminal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (27), 9148–9151.
- (39) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. Reactions of Catecholborane with Iridium Complexes: Molecular Structure of Trans -IrHCl(CO)(Bcat)(PPh₃)₂. *Can. J. Chem.* **1993**, *71* (7), 930–936.
- (40) Evans, D. A.; Fu, G. C.; Anderson, B. A. Mechanistic Study of the Rhodium(I)-Catalyzed Hydroboration Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (17), 6679–6685.
- (41) Pereira, S.; Srebnik, M. A Study of Hydroboration of Alkenes and Alkynes with Pinacolborane Catalyzed by Transition Metals. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (19), 3283–3286.
- (42) Pereira, S.; Srebnik, M. Transition Metal-Catalyzed Hydroboration of and CCl₄ Addition to Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (4), 909–910.
- (43) Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Umemoto, T.; Miyaura, N. Iridium-Catalyzed Hydroboration of Alkenes with Pinacolborane. *Tetrahedron* **2004**, *60* (47), 10695–10700.
- (44) Hadebe, S. W.; Robinson, R. S. Microwave Mediated Rhodium-Catalysed Hydroboration of Trans-4-Octene with Pinacolborane. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (8), 1299–1302.
- (45) Vogels, C. M.; Hayes, P. G.; Shaver, M. P.; Westcott, S. A. Metal Catalysed Addition of B–H and N–H Bonds to Aminopropyl Vinyl Ethers. *Chem. Commun.* **2000**, No. 1, 51–52.
- (46) Burgess, K.; Jaspars, M. Ruthenium-Catalyzed Hydroborations of Alkenes. *Organometallics* **1993**, *12* (10), 4197–4200.
- (47) Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Hydroboration and Dehydrogenative Borylation of Linear and Cyclic Alkenes with Pinacolborane. *Organometallics* **2007**, *26* (5), 1191–1195.

- (48) Kisan, S.; Krishnakumar, V.; Gunanathan, C. Ruthenium-Catalyzed Anti-Markovnikov Selective Hydroboration of Olefins. *ACS Catal.* **2017**, *7* (9), 5950–5954.
- (49) Riddlestone, I. M.; McKay, D.; Gutmann, M. J.; Macgregor, S. A.; Mahon, M. F.; Sparkes, H. A.; Whittlesey, M. K. Isolation of [Ru(IPr)₂(CO)H] + (IPr = 1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)Imidazol-2-Ylidene) and Reactivity toward E–H (E = H, B) Bonds. *Organometallics* **2016**, *35* (9), 1301–1312.
- (50) Kaithal, A.; Chatterjee, B.; Gunanathan, C. Ruthenium-Catalyzed Selective Hydroboration of Nitriles and Imines. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (22), 11153–11161.
- (51) Kaithal, A.; Chatterjee, B.; Gunanathan, C. Ruthenium Catalyzed Selective Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Org. Lett.* **2015**, *17* (19), 4790–4793.
- (52) Satoh, M.; Nomoto, Y.; Miyaura, N.; Suzuki, A. New Convenient Approach to the Preparation of (Z)-Allylic Boronates via Catalytic 1,4-Hydroboration of 1,3-Dienes with Catecholborane. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30* (29), 3789–3792.
- (53) Brown, J. M. Directed Homogeneous Hydrogenation[New Synthetic Methods(65)]. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1987**, *26* (3), 190–203.
- (54) Crabtree, R. H.; Davis, M. W. Directing Effects in Homogeneous Hydrogenation with [Ir(Cod)(PCy₃)(Py)]PF₆. *J. Org. Chem.* **1986**, *51* (14), 2655–2661.
- (55) Koren-Selfridge, L.; Londino, H. N.; Vellucci, J. K.; Simmons, B. J.; Casey, C. P.; Clark, T. B. A Boron-Substituted Analogue of the Shvo Hydrogenation Catalyst: Catalytic Hydroboration of Aldehydes, Imines, and Ketones. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2085–2090.
- (56) Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. Hydrogen Transfer to Carbonyls and Imines from a Hydroxycyclopentadienyl Ruthenium Hydride: Evidence for Concerted Hydride and Proton Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (6), 1090–1100.
- (57) Suh, H.-W.; Guard, L. M.; Hazari, N. A Mechanistic Study of Allene Carboxylation with CO₂ Resulting in the Development of a Pd(II) Pincer Complex for the Catalytic Hydroboration of CO₂. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (10), 3859.
- (58) Zhang, G.; Zeng, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zheng, S.; Fettinger, J. C. Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14369–14372.
- (59) Carney, J. R.; Dillon, B. R.; Campbell, L.; Thomas, S. P. Manganese-Catalyzed Hydrofunctionalization of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (33), 10620–10624.
- (60) Mukhopadhyay, T. K.; Flores, M.; Groy, T. L.; Trovitch, R. J. A Highly Active Manganese Precatalyst for the Hydrosilylation of Ketones and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (3), 882–885.
- (61) Britovsek, G. J. P.; England, J.; Spitzmesser, S. K.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Synthesis of Iron(II), Manganese(II) Cobalt(II) and Ruthenium(II) Complexes Containing Tridentate Nitrogen Ligands and Their Application in the Catalytic Oxidation of Alkanes. *Dalton Trans.* **2005**, No. 5, 945.
- (62) Russell, S. K.; Bowman, A. C.; Lobkovsky, E.; Wieghardt, K.; Chirik, P. J. Synthesis and Electronic Structure of Reduced Bis(Imino)Pyridine Manganese Compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 3, 535–545.
- (63) Wu, J. Y.; Moreau, B.; Ritter, T. Iron-Catalyzed 1,4-Hydroboration of 1,3-Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (36), 12915–12917.
- (64) Greenhalgh, M. D.; Thomas, S. P. Chemo-, Regio-, and Stereoselective Iron-Catalysed Hydroboration of Alkenes and Alkynes. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (95), 11230.
- (65) Mukherjee, A.; Milstein, D. Homogeneous Catalysis by Cobalt and Manganese Pincer Complexes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (12), 11435–11469.
- (66) Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. Iron-Catalyzed, Atom-Economical, Chemo- and

- Regioselective Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (13), 3676–3680.
- (67) Zheng, J.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. [(NHC)Fe(CO)₄] Efficient Pre-Catalyst for Selective Hydroboration of Alkenes. *ChemCatChem* **2014**, *6* (3), 763–766.
- (68) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Base-Free, Acceptorless, and Chemoselective Alcohol Dehydrogenation Catalyzed by an Amide-Derived NNN -Ruthenium(II) Hydride Complex. *Organometallics* **2013**, *32* (7), 2046–2049.
- (69) Tseng, K.-N. T.; Rizzi, A. M.; Szymczak, N. K. Oxidant-Free Conversion of Primary Amines to Nitriles. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (44), 16352–16355.
- (70) Tseng, K.-N. T.; Kampf, J. W.; Szymczak, N. K. Regulation of Iron-Catalyzed Olefin Hydroboration by Ligand Modifications at a Remote Site. *ACS Catal.* **2015**, *5* (1), 411–415.
- (71) Espinal-Viguri, M.; Woof, C. R.; Webster, R. L. Iron-Catalyzed Hydroboration: Unlocking Reactivity through Ligand Modulation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (33), 11605–11608.
- (72) MacNair, A. J.; Millet, C. R. P.; Nichol, G. S.; Ironmonger, A.; Thomas, S. P. Markovnikov-Selective, Activator-Free Iron-Catalyzed Vinylarene Hydroboration. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 7217–7221.
- (73) Gopalaiah, K. Chiral Iron Catalysts for Asymmetric Synthesis. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (5), 3248–3296.
- (74) Chen, J.; Xi, T.; Lu, Z. Iminopyridine Oxazoline Iron Catalyst for Asymmetric Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *Org. Lett.* **2014**, *16* (24), 6452–6455.
- (75) Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. Iron-Catalyzed, Atom-Economical, Chemo- and Regioselective Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (13), 3676–3680.
- (76) Zhang, L.; Zuo, Z.; Leng, X.; Huang, Z. A Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (10), 2696–2700.
- (77) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Bis(Imino)Pyridine Cobalt-Catalyzed Alkene Isomerization-Hydroboration: A Strategy for Remote Hydrofunctionalization with Terminal Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19107–19110.
- (78) Palmer, W. N.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. High-Activity Cobalt Catalysts for Alkene Hydroboration with Electronically Responsive Terpyridine and α -Diimine Ligands. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 622–626.
- (79) Scheuermann, M. L.; Johnson, E. J.; Chirik, P. J. Alkene Isomerization–Hydroboration Promoted by Phosphine-Ligated Cobalt Catalysts. *Org. Lett.* **2015**, *17* (11), 2716–2719.
- (80) Reilly, S. W.; Webster, C. E.; Hollis, T. K.; Valle, H. U. Transmetalation from CCC-NHC Pincer Zr Complexes in the Synthesis of Air-Stable CCC-NHC Pincer Co(III) Complexes and Initial Hydroboration Trials. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (7), 2823–2828.
- (81) Peng, J.; Docherty, J. H.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. Cobalt-Catalysed Markovnikov Selective Hydroboration of Vinylarenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (34), 4726–4729.
- (82) Ibrahim, A. D.; Entsminger, S. W.; Fout, A. R. Insights into a Chemoselective Cobalt Catalyst for the Hydroboration of Alkenes and Nitriles. *ACS Catal.* **2017**, *7* (5), 3730–3734.
- (83) Tamang, S. R.; Bedi, D.; Shafiei-Haghighi, S.; Smith, C. R.; Crawford, C.; Findlater, M. Cobalt-Catalyzed Hydroboration of Alkenes, Aldehydes, and Ketones. *Org. Lett.* **2018**, *20* (21), 6695–6700.
- (84) Zhang, L.; Zuo, Z.; Wan, X.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15501–15504.
- (85) Vasilenko, V.; Blasius, C. K.; Gade, L. H. One-Pot Sequential Kinetic Profiling of a Highly Reactive Manganese Catalyst for Ketone Hydroboration: Leveraging σ -Bond Metathesis via

- Alkoxide Exchange Steps. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (29), 9244–9254.
- (86) Tamang, S. R.; Findlater, M. Iron Catalyzed Hydroboration of Aldehydes and Ketones. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (23), 12857–12862.
- (87) Das, U. K.; Higman, C. S.; Gabidullin, B.; Hein, J. E.; Tom Baker, R. Efficient and Selective Iron-Complex-Catalyzed Hydroboration of Aldehydes. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1076–1081.
- (88) Qi, X.; Zheng, T.; Zhou, J.; Dong, Y.; Zuo, X.; Li, X.; Sun, H.; Fuhr, O.; Fenske, D. Synthesis and Catalytic Activity of Iron Hydride Ligated with Bidentate N-Heterocyclic Silylenes for Hydroboration of Carbonyl Compounds. *Organometallics* **2019**, *38* (2), 268–277.
- (89) Matison, J. *Hydrosilylation*; Marciniak, B., Ed.; Advances In Silicon Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 2009; Vol. 1.
- (90) Addis, D.; Das, S.; Junge, K.; Beller, M. Selective Reduction of Carboxylic Acid Derivatives by Catalytic Hydrosilylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (27), 6004–6011.
- (91) Nakajima, Y.; Shimada, S. Hydrosilylation Reaction of Olefins: Recent Advances and Perspectives. *RSC Adv.* **2015**, *5* (26), 20603–20616.
- (92) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. Homogeneous Catalysis. II. The Mechanism of the Hydrosilylation of Olefins Catalyzed by Group VIII Metal Complexes 1. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (1), 16–21.
- (93) Ojima, I.; Nihonyanagi, M.; Kogure, T.; Kumagai, M.; Horiuchi, S.; Nakatsugawa, K.; Nagai, Y. Reduction of Carbonyl Compounds via Hydrosilylation. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94* (3), 449–461.
- (94) Patrick, C.; Pervin, S.; Hélar, G.; Sauvet, G. Functional Polysiloxanes . II . Neighboring Effect in the Hydrosilylation of Poly(Hydrogenmethylsiloxane-Co- Dimethylsiloxane)s by Allylglycidylether. *J. pol. Sci.* **1999**, *38* (2), 837–845.
- (95) Glaser, P. B.; Tilley, T. D. Catalytic Hydrosilylation of Alkenes by a Ruthenium Silylene Complex. Evidence for a New Hydrosilylation Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (45), 13640–13641.
- (96) Lipke, M. C.; Liberman-Martin, A. L.; Tilley, T. D. Electrophilic Activation of Silicon-Hydrogen Bonds in Catalytic Hydrosilylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2260–2294.
- (97) Steiman, T. J.; Uyeda, C. Reversible Substrate Activation and Catalysis at an Intact Metal–Metal Bond Using a Redox-Active Supporting Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6104–6110.
- (98) Nolin, K. A.; Krumper, J. R.; Pluth, M. D.; Bergman, R. G.; Toste, F. D. Analysis of an Unprecedented Mechanism for the Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (8), 14684–14696.
- (99) K, R. C. R.; Zwitterion, C.; Rankin, M. A.; Schatte, G.; McDonald, R.; Stradiotto, M. Remarkably Facile and Reversible Ru-C(Sp³) Bond Cleavage to Give A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6390–6391.
- (100) Yang, J.; White, P. S.; Brookhart, M.; Carolina, N. Scope and Mechanism of the Iridium-Catalyzed Cleavage of Alkyl Ethers with Triethylsilane. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, No. 6, 17509–17518.
- (101) Metsänen, T. T.; Hrobárik, P.; Klare, H. F. T.; Kaupp, M.; Oestreich, M. Insight into the Mechanism of Carbonyl Hydrosilylation Catalyzed by Brookhart's Cationic Iridium(III) Pincer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6912–6915.
- (102) Troegel, D.; Stohrer, J. Recent Advances and Actual Challenges in Late Transition Metal Catalyzed Hydrosilylation of Olefins from an Industrial Point of View. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (13–14), 1440–1459.
- (103) Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. Peroxide-Catalyzed Addition of Trichlorosilane to 1-Octene. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69* (1), 188–188.

- (104) Speier, J. L.; Webster, J. A.; Barnes, G. H. The Addition of Silicon Hydrides to Olefinic Double Bonds. Part II. The Use of Group VIII Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79 (4), 974–979.
- (105) Taige, M. A.; Ahrens, S.; Strassner, T. Platinum(II)-Bis-(N-Heterocyclic Carbene) Complexes: Synthesis, Structure and Catalytic Activity in the Hydrosilylation of Alkenes. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (17), 2918–2927.
- (106) Markó, I. E.; Stérin, S.; Buisine, O.; Mignani, G.; Branlard, P.; Tinant, B.; Declercq, J.-P. Selective and Efficient Platinum(0)-Carbene Complexes As Hydrosilylation Catalysts. *Science (80-.)*. **2002**, 298 (5591), 204–206.
- (107) Berthon-Gelloz, G.; Schumers, J.-M.; Lucaccioni, F.; Tinant, B.; Wouters, J.; Markó, I. E. Expedient, Direct Synthesis of (L)Pt(0)(1,6-Diene) Complexes from [H₂PtCl₆]. *Organometallics* **2007**, 26 (23), 5731–5734.
- (108) Oro, L. A.; Fernandez, M. J.; Esteruelas, M. A.; Jimenez, M. S. Hydrosilylation of Alkenes by Iridium Complexes. *J. Mol. Catal.* **1986**, 37 (2–3), 151–156.
- (109) Calimano, E.; Tilley, T. D. Synthesis and Structure of PNP-Supported Iridium Silyl and Silylene Complexes: Catalytic Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (31), 11161–11173.
- (110) Muchnij, J. A.; Kwaramba, F. B.; Rahaim, R. J. Sterically Directed Iridium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes in the Presence of Alkynes. *Org. Lett.* **2014**, 16 (5), 1330–1333.
- (111) Dong, H.; Jiang, Y.; Berke, H. Rhenium-Mediated Dehydrogenative Silylation and Highly Regioselective Hydrosilylation of Nitrile Substituted Olefins. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 17–22.
- (112) Zaranek, M.; Marciniak, B.; Pawluć, P. Ruthenium-Catalysed Hydrosilylation of Carbon–Carbon Multiple Bonds. *Org. Chem. Front.* **2016**, 3 (10), 1337–1344.
- (113) Hilal, H. S.; Khalaf, S.; Jondi, W. Cluster versus Non-Cluster Catalysis in Olefin Thermal Isomerization and Hydrosilylation in the Presence of [Ru₃(CO)₁₂]. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 452 (1–2), 167–173.
- (114) Tanaka, M.; Hayashi, T.; Mi, Z.-Y. Ruthenium Complex-Catalyzed Hydrosilylation of Allyl Chloride with Trimethoxysilane. *J. Mol. Catal.* **1993**, 81 (2), 207–214.
- (115) Rejhon, J.; Hettflejš, J. The Catalytic Activity of Rhodium(I) Complexes in Hydrosilylation of Alkenes. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **1975**, 40 (12), 3680–3687.
- (116) Baruah, J. B.; Osakada, K.; Yamamoto, T. [RhCl(PPh₃)₃] Catalyzed Hydrosilylation of Styrene and Phenylacetylene with Phenylsilanes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, 101 (1), 17–24.
- (117) Li, J.; Peng, J.; Wang, D.; Bai, Y.; Jiang, J.; Lai, G. Hydrosilylation Reactions Catalyzed by Rhodium Complexes with Phosphine Ligands Functionalized with Imidazolium Salts. *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696 (1), 263–268.
- (118) Li, J.; Yang, C.; Bai, Y.; Yang, X.; Liu, Y.; Peng, J. The Effect of an Acylphosphine Ligand on the Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Organomet. Chem.* **2018**, 855, 7–11.
- (119) Junge, K.; Wendt, B.; Enthaler, S.; Beller, M. Palladium-Catalyzed Enantioselective Hydrosilylation of Aromatic Olefins. *ChemCatChem* **2010**, 2 (4), 453–458.
- (120) Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E. Asymmetric Hydrosilylation, Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Iridium Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254 (5–6), 729–752.
- (121) Petronilho, A.; Woods, J. A.; Mueller-Bunz, H.; Bernhard, S.; Albrecht, M. Iridium Complexes Containing Mesoionic C Donors: Selective C(Sp³)-H versus C(Sp²)-H Bond Activation, Reactivity Towards Acids and Bases, and Catalytic Oxidation of Silanes and Water. *Chem. - Eur. J.* **2014**, 20 (48), 15775–15784.
- (122) Park, S.; Brookhart, M. Hydrosilylation of Carbonyl-Containing Substrates Catalyzed by an

- Electrophilic η^1 -Silane Iridium(III) Complex. *Organometallics* **2010**, 29 (22), 6057–6064.
- (123) Park, S.; Brookhart, M. Development and Mechanistic Investigation of a Highly Efficient Iridium(V) Silyl Complex for the Reduction of Tertiary Amides to Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (1), 640–653.
- (124) Corre, Y.; Rysak, V.; Trivelli, X.; Agbossou-Niedercorn, F.; Michon, C. A Versatile Iridium(III) Metallacycle Catalyst for the Effective Hydrosilylation of Carbonyl and Carboxylic Acid Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, No. 32, 4820–4826.
- (125) Hilal, H. S.; Abu-Eid, M.; Al-Subu, M.; Khalaf, S. Hydrosilylation Reactions Catalysed by Decacarbonyldimanganese(0). *J. Mol. Catal.* **1987**, 39 (1), 1–11.
- (126) Pratt, S. L.; Faltynek, R. A. Hydrosilylation Catalysis via Silylmanganese Carbonyl Complexes: Thermal vs. Photochemical Activation. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258 (1), C5–C8.
- (127) Obradors, C.; Martinez, R. M.; Shenvi, R. A. Ph(*i*-PrO)SiH₂: An Exceptional Reductant for Metal-Catalyzed Hydrogen Atom Transfers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (14), 4962–4971.
- (128) Jondi, W.; Zyoud, A.; Mansour, W.; Hussein, A. Q.; Hilal, H. S. Highly Active and Selective Catalysts for Olefin Hydrosilylation Reactions Using Metalloporphyrins Intercalated in Natural Clays. *React. Chem. Eng.* **2016**, 1 (2), 194–203.
- (129) Du, X.; Huang, Z. Advances in Base-Metal-Catalyzed Alkene Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2017**, 7 (2), 1227–1243.
- (130) Nesmeyanov, A. N.; Freidlina, R. K.; Chukovskaya, E. C.; Petrova, R. G.; Belyavsky, A. B. Addition, Substitution, and Telomerization Reactions of Olefins in the Presence of Metal Carbonyls or Colloidal Iron. *Tetrahedron* **1962**, 17 (1–2), 61–68.
- (131) A. Schroeder, M.; S. Wrighton, M. Pentacarbonyliron(0) Photocatalyzed Reactions of Trialkylsilanes with Alkenes. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128 (3), 345–358.
- (132) Mitchener, J. C.; Wrighton, M. S. Photogeneration of Very Active Homogeneous Catalysts Using Laser Light Excitation of Iron Carbonyl Precursors. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103 (4), 975–977.
- (133) Bart, S. C.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Preparation and Molecular and Electronic Structures of Iron(0) Dinitrogen and Silane Complexes and Their Application to Catalytic Hydrogenation and Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (42), 13794–13807.
- (134) Rakshit, D.; Daily, K. M.; Blume, D. Natural and Unnatural Parity States of Small Trapped Equal-Mass Two-Component Fermi Gases at Unitarity and Fourth-Order Virial Coefficient. *Phys. Rev. A* **2012**, 85 (3), 567.
- (135) Yamamoto, K.; Hayashi, T.; Zembayashi, M.; Kumada, M. Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Olefins. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118 (2), 161–181.
- (136) Yamamoto, K.; Hayashi, T.; Uramoto, Y.; Ito, R.; Kumada, M. Catalytic Asymmetric Hydrosilylation of Olefins. *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118 (3), 331–348.
- (137) Chen, J.; Cheng, B.; Cao, M.; Lu, Z. Iron-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of 1,1-Disubstituted Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (15), 4661–4664.
- (138) Du, X.; Zhang, Y.; Peng, D.; Huang, Z. Base-Metal-Catalyzed Regiodivergent Alkene Hydrosilylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (23), 6671–6675.
- (139) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. Phosphinite-Iminopyridine Iron Catalysts for Chemoselective Alkene Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (51), 19154–19166.
- (140) Noda, D.; Tahara, A.; Sunada, Y.; Nagashima, H. Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (8), 2480–2483.
- (141) Sanagawa, A.; Nagashima, H. Cobalt(0) and Iron(0) Isocyanides as Catalysts for Alkene

- Hydrosilylation with Hydrosiloxanes. *Organometallics* **2018**, *37* (17), 2859–2871.
- (142) Schuster, C. H.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. Bench-Stable, Substrate-Activated Cobalt Carboxylate Pre-Catalysts for Alkene Hydrosilylation with Tertiary Silanes. *ACS Catal.* **2016**, *6* (4), 2632–2636.
- (143) Cheng, B.; Lu, P.; Zhang, H.; Cheng, X.; Lu, Z. Highly Enantioselective Cobalt-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (28), 9439–9442.
- (144) Gregg, B. T.; Hanna, P. K.; Crawford, E. J.; Cutler, A. R. Hydrosilylation of Manganese Acyls [(CO)₅MnCOR] (R = CH₃, Ph). *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (1), 384–385.
- (145) Hanna, P. K.; Gregg, B. T.; Cutler, A. R. Manganese Carbonyl Compounds as Hydrosilylation Catalysts for Organoiron Acyl Complexes. *Organometallics* **1991**, *10* (1), 31–33.
- (146) Mao, Z.; Gregg, B. T.; Cutler, A. R. Catalytic Hydrosilylation of Organic Esters Using Manganese Carbonyl Acetyl Complexes, (L)[(CO)₄MnC(O)CH₃] (L = CO, PPh₃). *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (40), 10139–10140.
- (147) Son, S. U.; Paik, S.-J.; Lee, I. S.; Lee, Y.-A.; Chung, Y. K.; Seok, W. K.; Lee, H. N. Chemistry of [(1H-Hydronaphthalene)Mn(CO)₃]: The Role of Ring-Slippage in Substitution, Catalytic Hydrosilylation, and Molecular Crystal Structure of [(η³-C₁₀H₉)Mn(CO)₃P(OMe)₃]. *Organometallics* **1999**, *18* (20), 4114–4118.
- (148) Son, S. U.; Paik, S.-J.; Chung, Y. K. Hydrosilylation of Ketones Catalyzed by Tricarbonyl(Naphthalene)Manganese Cation. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *151* (1–2), 87–90.
- (149) Zheng, J.; Chevance, S.; Darcel, C.; Sortais, J.-B. Selective Reduction of Carboxylic Acids to Aldehydes through Manganese Catalysed Hydrosilylation. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (85), 10010.
- (150) Zheng, J.; Elangovan, S.; Valyaev, D. A.; Brousses, R.; César, V.; Sortais, J. B.; Darcel, C.; Lugan, N.; Lavigne, G. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Half-Sandwich Manganese(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (5), 1093–1097.
- (151) Valyaev, D. A.; Wei, D.; Elangovan, S.; Cavailles, M.; Dorcet, V.; Sortais, J.-B.; Darcel, C.; Lugan, N. Half-Sandwich Manganese Complexes Bearing Cp Tethered N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis and Mechanistic Insights into the Catalytic Ketone Hydrosilylation. *Organometallics* **2016**, *35* (24), 4090–4098.
- (152) Ginzburg, A. G. The Chemistry of Cymantrene. *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78* (3), 195–210.
- (153) Graham, W. A. G.; Jetz, W. Silicon-Transition Metal Chemistry. I. Photochemical Preparation of Silyl(Transition Metal) Hydrides. *Inorg. Chem.* **1971**, *10* (1), 4–9.
- (154) McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. Nature of the Bonding in Metal-Silane σ-Complexes. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (4), 1588–1598.
- (155) Kennedy-Smith, J. J.; Nolin, K. A.; Gunterman, H. P.; Toste, F. D. Reversing the Role of the Metal–Oxygen π-Bond. Chemoselective Catalytic Reductions with a Rhenium(V)-Dioxo Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (14), 4056–4057.
- (156) Chidara, V. K.; Du, G. An Efficient Catalyst Based on Manganese Salen for Hydrosilylation of Carbonyl Compounds. *Organometallics* **2013**, *32* (18), 5034–5037.
- (157) Mukhopadhyay, T. K.; Rock, C. L.; Hong, M.; Ashley, D. C.; Groy, T. L.; Baik, M.-H.; Trovitch, R. J. Mechanistic Investigation of Bis(Imino)Pyridine Manganese Catalyzed Carbonyl and Carboxylate Hydrosilylation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4901–4915.
- (158) Ruddy, A. J.; Kelly, C. M.; Crawford, S. M.; Wheaton, C. A.; Sydora, O. L.; Small, B. L.; Stradiotto, M.; Turculet, L. (N-Phosphinoamidinate)Iron Pre-Catalysts for the Room Temperature Hydrosilylation of Carbonyl Compounds with Broad Substrate Scope at Low Loadings. *Organometallics* **2013**, *32* (19), 5581–5588.

- (159) Niu, Q.; Sun, H.; Li, X.; Klein, H.-F.; Flörke, U. Synthesis and Catalytic Application in Hydrosilylation of the Complex Mer- Hydrido(2-Mercaptobenzoyl)Tris(trimethylphosphine)Cobalt(III). *Organometallics* **2013**, *32* (18), 5235–5238.
- (160) Ma, X.; Zuo, Z.; Liu, G.; Huang, Z. Manganese-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Aryl Ketones. *ACS Omega* **2017**, *2* (8), 4688–4692.
- (161) Tondreau, A. M.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Bis(imino)Pyridine Iron Complexes for Aldehyde and Ketone Hydrosilylation. *Org. Lett.* **2008**, *10* (13), 2789–2792.
- (162) Cámpora, J.; Naz, A. M.; Palma, P.; Álvarez, E.; Reyes, M. L. 2,6-Diiminopyridine Iron(II) Dialkyl Complexes. Interaction with Aluminum Alkyls and Ethylene Polymerization Catalysis. *Organometallics* **2005**, *24* (21), 4878–4881.
- (163) Zhou, H.; Sun, H.; Zhang, S.; Li, X. Synthesis and Reactivity of a Hydrido CNC Pincer Cobalt(III) Complex and Its Application in Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones. *Organometallics* **2015**, *34* (8), 1479–1486.
- (164) Palme, H.; O'Neill, H. S. C. Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. In *Treatise on Geochemistry*; Elsevier, 2007; pp 1–38.
- (165) Bencivengo, Y. Naissance de l'industrie Du Nickel En Nouvelle-Calédonie et Au-Delà, à l'interface Des Trajectoires Industrielles, Impériales et Coloniales (1875-1914). *J. Soc. Ocean.* **2014**, *138–139* (1), 137–149.
- (166) Rosen, B. M.; Quasdorf, K. W.; Wilson, D. A.; Zhang, N.; Resmerita, A.-M.; Garg, N. K.; Percec, V. Nickel-Catalyzed Cross-Couplings Involving Carbon–Oxygen Bonds. *Chem. Rev.* **2011**, *111* (3), 1346–1416.
- (167) Han, F.-S. Transition-Metal-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reactions: A Remarkable Advance from Palladium to Nickel Catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (12), 5270.
- (168) Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. Recent Advances in Homogeneous Nickel Catalysis. *Nature* **2014**, *509* (7500), 299–309.
- (169) Ananikov, V. P. Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. *ACS Catal.* **2015**, *5* (3), 1964–1971.
- (170) Standley, E. A.; Tasker, S. Z.; Jensen, K. L.; Jamison, T. F. Nickel Catalysis: Synergy between Method Development and Total Synthesis. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1503–1514.
- (171) Ritleng, V.; Henrion, M.; Chetcuti, M. J. Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C–Heteroatom Bond Formation, Reduction, and Oxidation: Reactions and Mechanistic Aspects. *ACS Catal.* **2016**, *6* (2), 890–906.
- (172) Louie, J. Ni-NHC Mediated Catalysis. In *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Weinheim, Germany, 2006; pp 163–182.
- (173) Henrion, M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C–C Bond Formation: Reactions and Mechanistic Aspects. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1283–1302.
- (174) Prakasham, A. P.; Ghosh, P. Nickel N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Utility in Homogeneous Catalysis. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 61–100.
- (175) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. N-Heterocyclic Carbenes in Late Transition Metal Catalysis. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (8), 3612–3676.
- (176) Banach, Ł.; Guńka, P. A.; Zachara, J.; Buchowicz, W. Half-Sandwich Ni(II) Complexes [Ni(Cp)(X)(NHC)]: From an Underestimated Discovery to a New Chapter in Organonickel Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 19–58.
- (177) Buchowicz, W.; Koziół, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Lis, T.; Pasykiewicz, S.; Pęcherzewska, A.; Pietrzykowski, A. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Cyclopentadienylnickel(II): Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Styrene Polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *257*

- (1–2), 118–123.
- (178) Buchowicz, W.; Wojtczak, W.; Pietrzykowski, A.; Lupa, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Makal, A.; Woźniak, K. Synthesis, Structure, and Polymerization Activity of Cyclopentadienylnickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Selective Cross-Metathesis in Metal Coordination Spheres. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (4), 648–656.
- (179) Buchowicz, W.; Banach, Ł.; Conder, J.; Guńka, P. A.; Kubicki, D.; Buchalski, P. Anion Exchange in $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{Cl})(\text{NHC})]$. Counterion Effect on the Structure and Catalytic Activity. *Dalton Trans* **2014**, 43 (15), 5847–5857.
- (180) Banach, Ł.; Guńka, P. A.; Górska, D.; Podlewska, M.; Zachara, J.; Buchowicz, W. Synthesis, Structures and Properties of Half-Sandwich Nickel(II) Complexes with Backbone-Modified NHC Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, No. 34, 5677–5686.
- (181) Buchowicz, W.; Conder, J.; Hryciuk, D.; Zachara, J. Nickel-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 381, 16–20.
- (182) Sun, H. M.; Shao, Q.; Hu, D. M.; Li, W. F.; Shen, Q.; Zhang, Y. Indenylnickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis via Indene Elimination and Catalytic Activity for Ethylene Dimerization. *Organometallics* **2005**, 24 (2), 331–334.
- (183) Włodarska, A.; Koziół, A.; Dranka, M.; Jurkowski, J.; Pietrzykowski, A. Carbene Oligomerization Promoted by Nickelocene Derived Complexes. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, 395, 481–485.
- (184) Matsubara, K.; Ueno, K.; Koga, Y.; Hara, K. Nickel–NHC-Catalyzed α -Arylation of Acyclic Ketones and Amination of Haloarenes and Unexpected Preferential N-Arylation of 4-Aminopropiophenone. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (14), 5069–5076.
- (185) Henrion, M.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. From Acetone Metalation to the Catalytic α -Arylation of Acyclic Ketones with NHC–Nickel(II) Complexes. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (35), 4624–4627.
- (186) Itami, K.; Tanaka, S.; Sunahara, K.; Tatsuta, G.; Mori, A. Addition-Elimination of Aryldimethylaluminum Reagents to Vinylarenes Promoted by the Addition of a Ketone. *Asian J. Org. Chem.* **2015**, 4 (5), 477–481.
- (187) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of $\text{CpNi}(\text{NHC})\text{Cl}$ Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, 24 (14), 3442–3447.
- (188) Martin, A. R.; Makida, Y.; Meiries, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Enhanced Activity of $[\text{Ni}(\text{NHC})\text{CpCl}]$ Complexes in Arylamination Catalysis. *Organometallics* **2013**, 32 (21).
- (189) Malyshev, D. A.; Scott, N. M.; Marion, N.; Stevens, E. D.; Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Nolan, S. P. Homogeneous Nickel Catalysts for the Selective Transfer of a Single Arylthio Group in the Catalytic Hydrothiolation of Alkynes. *Organometallics* **2006**, 25 (19), 4462–4470.
- (190) Bheeter, L. P.; Wei, D.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Ghosh, P.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. 1,2,4-Triazole-Based N-Heterocyclic Carbene Nickel Complexes - Synthesis and Catalytic Application. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, No. 31, 5226–5231.
- (191) Touney, E. E.; Van Hoveln, R.; Buttke, C. T.; Freidberg, M. D.; Guzei, I. A.; Schomaker, J. M. Heteroleptic Nickel Complexes for the Markovnikov-Selective Hydroboration of Styrenes. *Organometallics* **2016**, 35 (20), 3436–3439.
- (192) Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. A Phenalenyl-Based Nickel Catalyst for the Hydroboration of Olefins under Ambient Conditions. *Dalton Trans.* **2019**, 48 (17), 5779–5784.
- (193) King, A. E.; Stieber, S. C. E.; Henson, N. J.; Kozimor, S. A.; Scott, B. L.; Smythe, N. C.; Sutton, A. D.; Gordon, J. C. $\text{Ni}(\text{Bpy})(\text{Cod})$: A Convenient Entryway into the Efficient Hydroboration of Ketones, Aldehydes, and Imines. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016 (11), 1635–1640.
- (194) Gudun, K. A.; Segizbayev, M.; Adamov, A.; Plessow, P. N.; Lyssenko, K. A.; Balanay, M. P.; Khalimon, A. Y. POCN Ni(II) Pincer Complexes: Synthesis, Characterization and Evaluation of

- Catalytic Hydrosilylation and Hydroboration Activities. *Dalton Trans* **2019**, 48 (5), 1732–1746.
- (195) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Krause, J. A.; Guan, H. An Efficient Nickel Catalyst for the Reduction of Carbon Dioxide with a Borane. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (26), 8872–8873.
- (196) Zhang, J.; Chang, J.; Liu, T.; Cao, B.; Ding, Y.; Chen, X. Application of POCOP Pincer Nickel Complexes to the Catalytic Hydroboration of Carbon Dioxide. *Catalysts* **2018**, 8 (11), 33–38.
- (197) Murphy, L. J.; Hollenhorst, H.; McDonald, R.; Ferguson, M.; Lumsden, M. D.; Turculet, L. Selective Ni-Catalyzed Hydroboration of CO₂ to the Formaldehyde Level Enabled by New PSiP Ligation. *Organometallics* **2017**, 36 (19), 3709–3720.
- (198) Espinosa, M. R.; Charboneau, D. J.; Garcia de Oliveira, A.; Hazari, N. Controlling Selectivity in the Hydroboration of Carbon Dioxide to the Formic Acid, Formaldehyde, and Methanol Oxidation Levels. *ACS Catal.* **2019**, 9 (1), 301–314.
- (199) Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. Hydrosilylation of Alkenes and Ketones Catalyzed by Nickel(II) Indenyl Complexes. *Can. J. Chem.* **2003**, 81 (11), 1299–1306.
- (200) Chen, Y.; Zargarian, D. Phenylsilane Dehydrocoupling and Addition to Styrene Catalyzed by (R-Indenyl)Ni(Phosphine)(Methyl) Complexes. *Can. J. Chem.* **2009**, 87 (1), 280–287.
- (201) Fontaine, F.-G.; Zargarian, D. Me₂AlCH₂PMe₂: A New, Bifunctional Cocatalyst for the Ni(II)-Catalyzed Oligomerization of PhSiH₃. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (28), 8786–8794.
- (202) Chen, Y.; Sui-Seng, C.; Boucher, S.; Zargarian, D. Influence of SiMe₃ Substituents on Structures and Hydrosilylation Activities of ((SiMe₃)₁ or 2-Indenyl)Ni(PPh₃)Cl. *Organometallics* **2005**, 24 (1), 149–155.
- (203) Junquera, L. B.; Fernández, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Nickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Versatile Catalysts for C-C, C-S and C-N Coupling Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, No. 19, 2547–2556.
- (204) Kuznetsov, A.; Gevorgyan, V. General and Practical One-Pot Synthesis of Dihydrobenzosiloles from Styrenes. *Org. Lett.* **2012**, 14 (3), 914–917.
- (205) Lipschutz, M. I.; Tilley, T. D. Synthesis and Reactivity of a Conveniently Prepared Two-Coordinate Bis(Amido) Nickel(II) Complex. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (57), 7146.
- (206) Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. (Salicylaldiminato)Ni(II)-Catalysts for Hydrosilylation of Olefins. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (4), 2081–2084.
- (207) Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. Bis(Acetylacetonato)Ni(II)/NaBHET₃-Catalyzed Hydrosilylation of 1,3-Dienes, Alkenes and Alkynes. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 809, 57–62.
- (208) Mathew, J.; Nakajima, Y.; Choe, Y.-K.; Urabe, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. Olefin Hydrosilylation Catalyzed by Cationic Nickel(II) Allyl Complexes: A Non-Innocent Allyl Ligand-Assisted Mechanism. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (40), 6723–6726.
- (209) Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. Catalytic Hydrosilylation of the Carbonyl Functionality via a Transient Nickel Hydride Complex. *Organometallics* **2009**, 28 (7), 2234–2243.
- (210) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, 28 (2), 582–586.
- (211) Kundu, S.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. Synthesis and Reactivity of New Ni, Pd, and Pt 2,6-Bis(Di-Tert-Butylphosphinito)Pyridine Pincer Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (19), 9443–9453.
- (212) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; BreLOT, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J.; Ritleng, V. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Nickel Hydride Complex under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2619–2624.
- (213) Postigo, L.; Royo, B. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2613–2618.

- (214) Wei, Y.; Liu, S.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8192–8200.
- (215) Rocquin, M.; Rittleng, V.; Barroso, S.; Martins, A. M.; Chetcuti, M. J. Synthesis of Inexpensive Chiral Half-Sandwich Nickel N-Heterocyclic Carbene Complexes: X-Ray Diffraction Study of the D-Menthyl-Functionalized Complex [Ni(IPr₂Ph-NHC-CH₂OMent)ClCp]. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *808*, 57–62.
- (216) Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. A Phenalenyl-Based Nickel Catalyst for the Hydroboration of Olefins under Ambient Conditions. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (17), 5779–5784.
- (217) Espinosa, M. R.; Charboneau, D. J.; Garcia De Oliveira, A.; Hazari, N. Controlling Selectivity in the Hydroboration of Carbon Dioxide to the Formic Acid, Formaldehyde, and Methanol Oxidation Levels. *ACS Catal.* **2019**, *9* (1), 301–314.
- (218) Pappas, I.; Treacy, S.; Chirik, P. J. Alkene Hydrosilylation Using Tertiary Silanes with α -Diimine Nickel Catalysts. Redox-Active Ligands Promote a Distinct Mechanistic Pathway from Platinum Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4105–4109.
- (219) Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. Catalytic Hydrosilylation of the Carbonyl Functionality via a Transient Nickel Hydride Complex. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2234–2243.
- (220) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, *28* (2), 582–586.
- (221) Wei, Y.; Liu, S.-X.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8192–8200.

Chapitre 2

Etude de l'activité catalytique d'une série de complexes
demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour
l'optimisation et la compréhension de la réaction
d'hydroboration de dérivés du styrène

Table des matières

I. Introduction.....	105
II. Résultats et discussions.....	111
II.1. Synthèse et caractérisation d'une série de complexes de type $[\text{Ni}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}(\text{NHC})]^{(+)}$	111
II.1.a) Synthèses des pro-ligands a , b et c	111
II.1.b) Synthèses des complexes $[\text{NiCpCl}(\text{NHC})]$ 1a , 1b et 1c	112
II.1.c) Synthèses des complexes $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]$ 2a , 2b et 2c	113
II.2. Etude catalytique.....	114
II.2.a) Screening des pré-catalyseurs pour l'hydroboration du styrène.....	114
II.2.b) Optimisation des conditions réactionnelles.....	115
II.2.c) Etude du champ réactionnel avec HBCat.....	117
II.2.d) Etude du champ réactionnel avec HBPIn.....	119
II.3. Etude mécanistique	121
II.3.a) Test au mercure.....	121
II.3.b) Piégeurs de radicaux.....	121
II.3.c) Voltampérométrie cyclique.....	122
II.3.d) Etudes stœchiométriques.....	123
II.3.e) Pré-activation du borane pour la catalyse.....	125
II.3.f) Piézométrie.....	125
II.3.g) Proposition de mécanisme	127
II.4. Synthèses des intermédiaires réactionnels.....	129
II.4.a) Tentative de synthèse du complexe $[\text{NiCp}^*\text{H}(\text{IMes})]$ 5a	129
II.4.b) Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{I})\text{Cp}^*(\text{IMes})]$ 6a	129
III. Conclusion.....	130
IV. Partie expérimentale.....	131
IV.1. Materials and methods.....	131
IV.2. Synthetic procedures.....	134
V. Références.....	141

I. Introduction

Les métaux de transition sont devenus des piliers incontournables en synthèse organique notamment pour le design de produits pharmaceutiques, préparés via la formation de liaisons C–C ou C–Y (Y = N,S,O) au moyen de réactions de couplages croisés.¹

La découverte indépendante et quasi-simultanée, en 1972, de Kumada et Tamao, d'une part, et Corriu,^{2,3} d'autre part, de la catalyse par le nickel de la réaction entre un organomagnésien et un halogénure d'alkyle ou d'aryle, a suscité l'essor de nombreux réactifs organométalliques nucléophiles utiles pour des couplages croisés du même type.⁴ Ainsi, sont rapidement apparus les organozinciques, développés par Negishi,⁵ les organostanniques, développés par Stille⁶ et Migita,⁷ les organosilanes par Hiyama,⁸ et surtout, les organoboranes par Suzuki et Miyaura⁹ (Schéma 1).

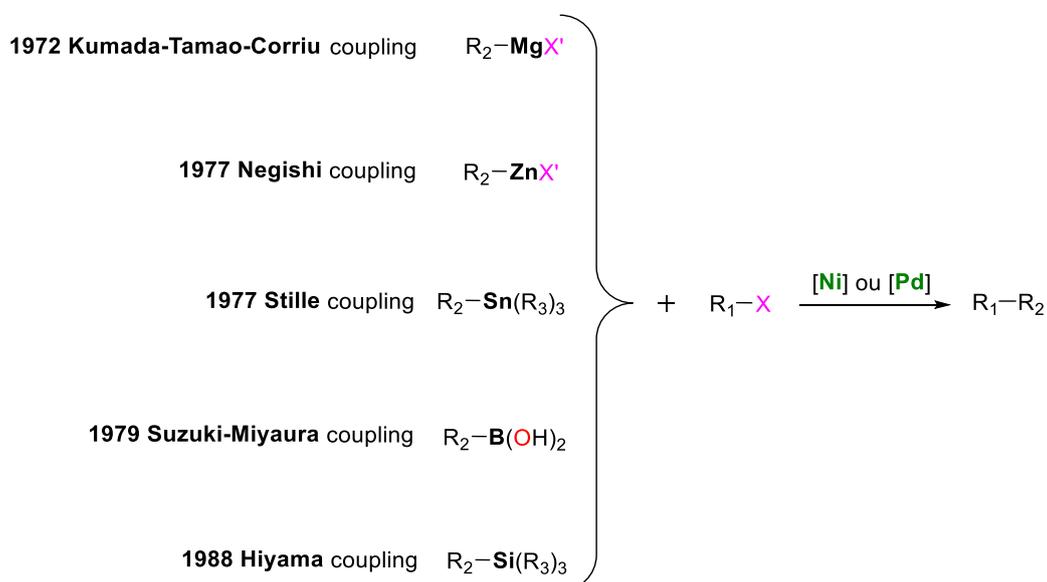


Schéma 1. Réactions de couplages croisés entre des dérivés organiques pré-fonctionnalisés et des halogénures d'aryles ou d'alkyles.

Comparés aux autres partenaires de couplage nucléophiles, les acides et esters boroniques doivent leur attractivité à leur stabilité thermique, leur plus faible toxicité, leur relative stabilité à l'eau et à l'oxygène, et à la facilité d'utilisation qui en découle.^{4,10} Toutes ces raisons font qu'on les retrouve dans des transformations aussi variées que la réaction de Petasis (ou Petasis Borono-Mannich),¹¹ le couplage de Chan-Lam,¹² l'addition conjuguée sur des dérivés carbonylés α - β insaturés et le couplage de Suzuki-Miyaura (Schéma 2).^{4,9} Ce dernier décrit pour la première fois en 1979 – année du prix Nobel de H. C. Brown pour ses travaux sur l'utilisation des composés organoborés en synthèse organique – permet, dans l'expérience originale, la création d'une liaison C–C entre un boroalcényle et un halogénure d'alcényle en présence de $[Pd(0)(PPh_3)_4]$ et d'une base.⁹ Depuis, la nature des partenaires de

couplage s'est considérablement diversifiée et le couplage de Suzuki est le plus développé et usité de nos jours.

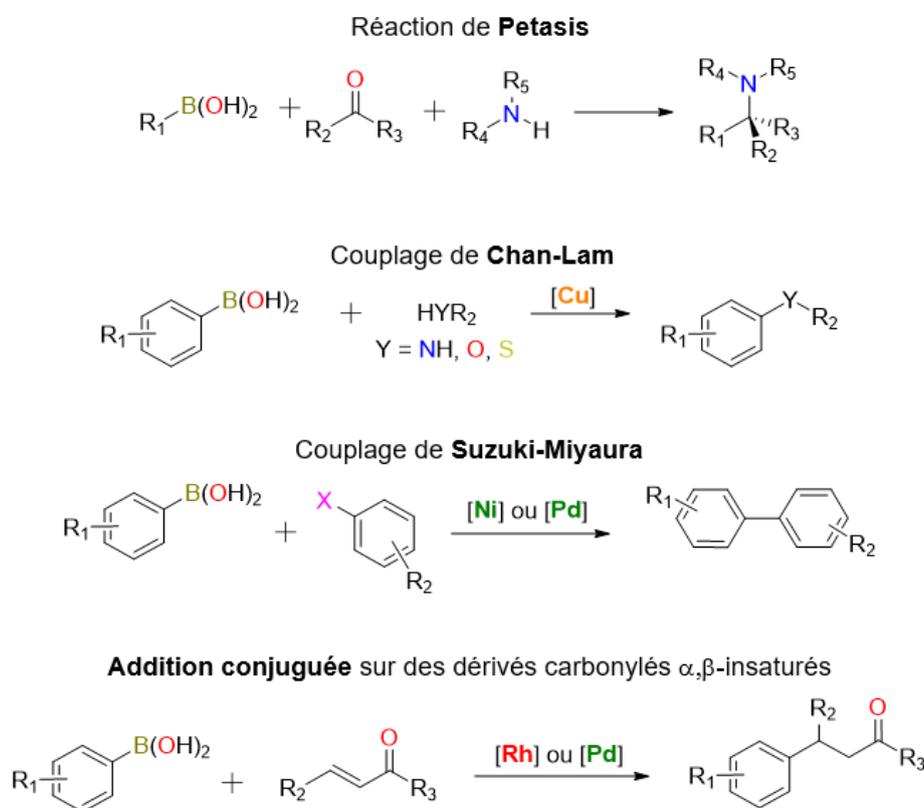


Schéma 2. Réactions de couplage utilisant des dérivés d'acides boroniques.

Afin de diversifier au maximum les partenaires de couplages organoborés, de nombreux chemins synthétiques vers des dérivés d'acides boroniques ont été développés. Parmi ceux-ci, nous nous sommes intéressés à la réaction d'hydroboration.¹³ En effet, à l'instar d'autres réactions de réduction des alcènes comme l'hydrogénation ou l'hydrosilylation, l'hydroboration est une réaction de fort intérêt du fait, notamment (i) de la grande disponibilité des alcènes, et (ii) que c'est une des méthodes les plus directes et les plus économes en atomes pour former de nouvelles liaisons C–B.^{14,15}

Bien que cette transformation soit réalisable en absence de catalyseur avec de nombreux boranes,¹⁶ certains agents « hydroborants » tels que le catécholborane (HBCat) ou le pinacolborane (HBPin) restent peu réactifs. Ainsi, ils requièrent soit l'emploi de conditions drastiques^{17,18} soit l'aide d'un catalyseur. L'inconvénient majeur de cette dernière méthodologie est qu'elle est principalement développée avec des platinoïdes^{19–23} dont les réserves naturelles, en déclin selon *the United State Geological Survey* (USGS)^{24,25}, rendent l'utilisation de métaux plus abondants fortement désirables.

Ainsi, depuis une dizaine d'années, différentes études détaillées dans le chapitre introductif ont montré que les pré-catalyseurs bien définis basés sur des métaux du bloc 3d du tableau périodique – dont l'occurrence moyenne dans la croûte terrestre est supérieure à 30 ppm par rapport au silicium – tels que le manganèse,^{26,27} le fer,^{28–32} ou le cobalt³³ permettent d'obtenir de bons résultats dans l'hydroboration d'alcènes avec le pinacolborane (HBPin). En particulier, le complexe [Fe(NNP)Cl₂] décrit par Huang en 2013 (cf chapitre introductif) est capable, en présence de borohydrure de sodium en quantité catalytique, d'atteindre un TOF_{max} de 2500 h⁻¹, rivalisant avec celui des métaux rares (Schéma 3).

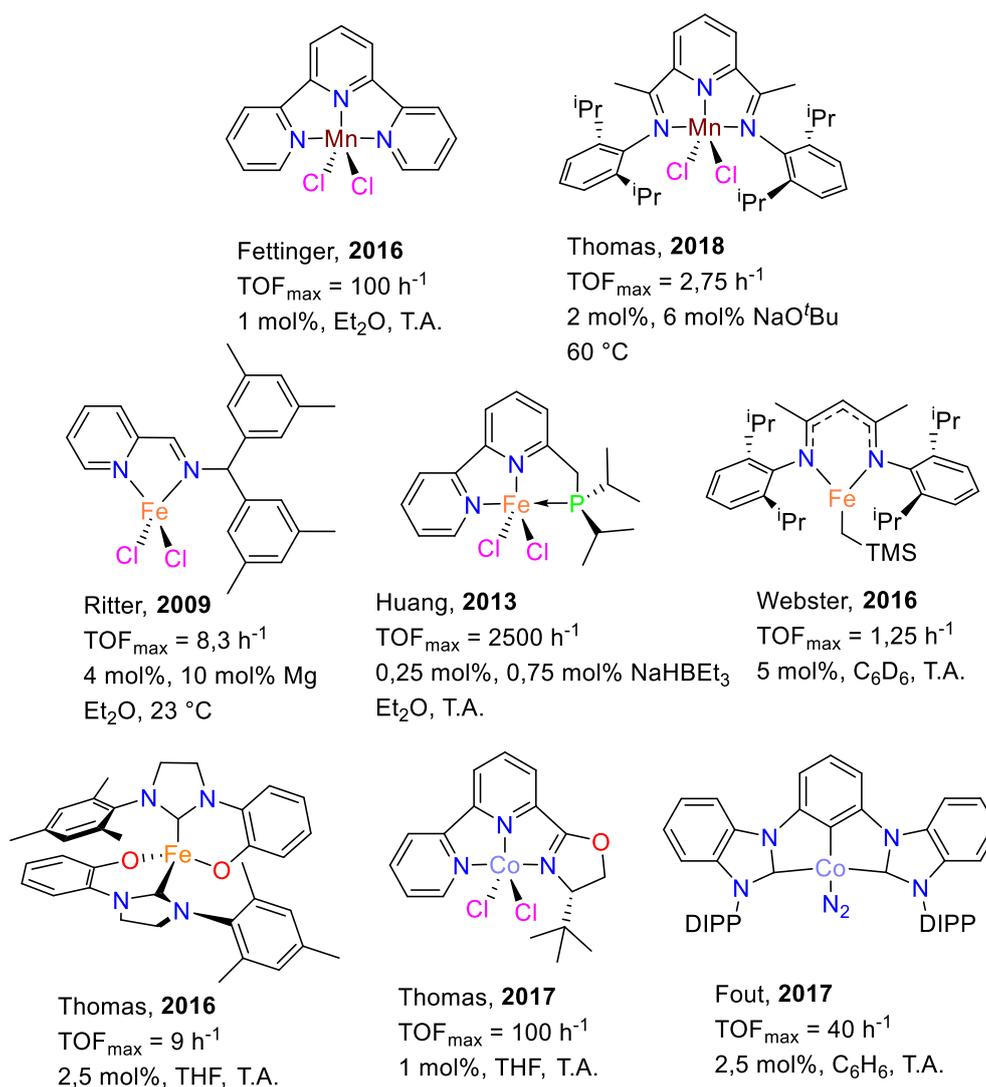


Schéma 3. Pré-catalyseurs à base de métaux abondants pour l'hydroboration des alcènes.

A contrario, malgré des résultats prometteurs pour la borylation d'arènes,³⁴⁻⁴⁰ d'halogénure d'aryles,³⁷ de cyclopropyl cétones,⁴¹ le clivage borylatif de liaisons C–N⁴²⁻⁴⁴ ou encore l'hydroboration d'alcynes^{45,46} et de 1,4-diènes,^{47,48} le nickel n'a que très peu été utilisé pour l'hydroboration d'alcènes. Ainsi, on ne trouve que trois exemples d'hydroboration classique (Schéma 4) publiés par les groupes de Srebnik⁴⁵, Schomaker⁴⁹ et Mandal⁵⁰ et quatre exemples d'hydroboration formelle d'une série d'alcènes décrite par les groupes de Oshima,⁵¹ Fernandez,⁵² Ye⁵³ et Shimada⁵⁴ (Schéma 5).

En 1996, Srebnik a décrit un complexe demi-sandwich de nickel(II) à ligand triphénylphosphine (PPh₃) de type [Ni(C₅H₅)Cl(PPh₃)] capable, avec une régiosélectivité *Anti-Markovnikov* (AM), de catalyser l'hydroboration du styrène en présence de 1 équivalent d'HBPIn et de 1 mol% de charge catalytique dans du dichlorométhane (DCM) à T.A. avec 99% de rendement en 18 h. En 2016, Schomaker a proposé un complexe plan carré de type [NiCl₂(PCy₃)(IMes)] capable, en présence de 1,2 équivalent de HBPIn, de 3 mol% de charge catalytique et de 6 mol% de base (KO^tBu) dans du toluène à 60 °C, de former majoritairement le produit d'addition *Markovnikov* (M) en 18 h. Plus récemment, Mandal a utilisé un complexe de nickel à ligand réservoir d'électrons phénalényle, de type [Ni(PLY)₂(THF)₂], pour obtenir le produit d'addition AM en 1 h, en présence de 1 équivalent de HBPIn, de 1 mol% de charge catalytique et de 3 mol% de potassium dans du THF à T.A. (Schéma 4). Ces trois résultats permettent, dans des conditions relativement douces, de réaliser la fonctionnalisation du styrène. Malheureusement, aucune étude du mécanisme réactionnel n'a été réalisée, ce qui empêche toute rationalisation de ces résultats.

Etude de l'activité catalytique d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'optimisation et la compréhension de la réaction d'hydroboration de dérivés du styrène

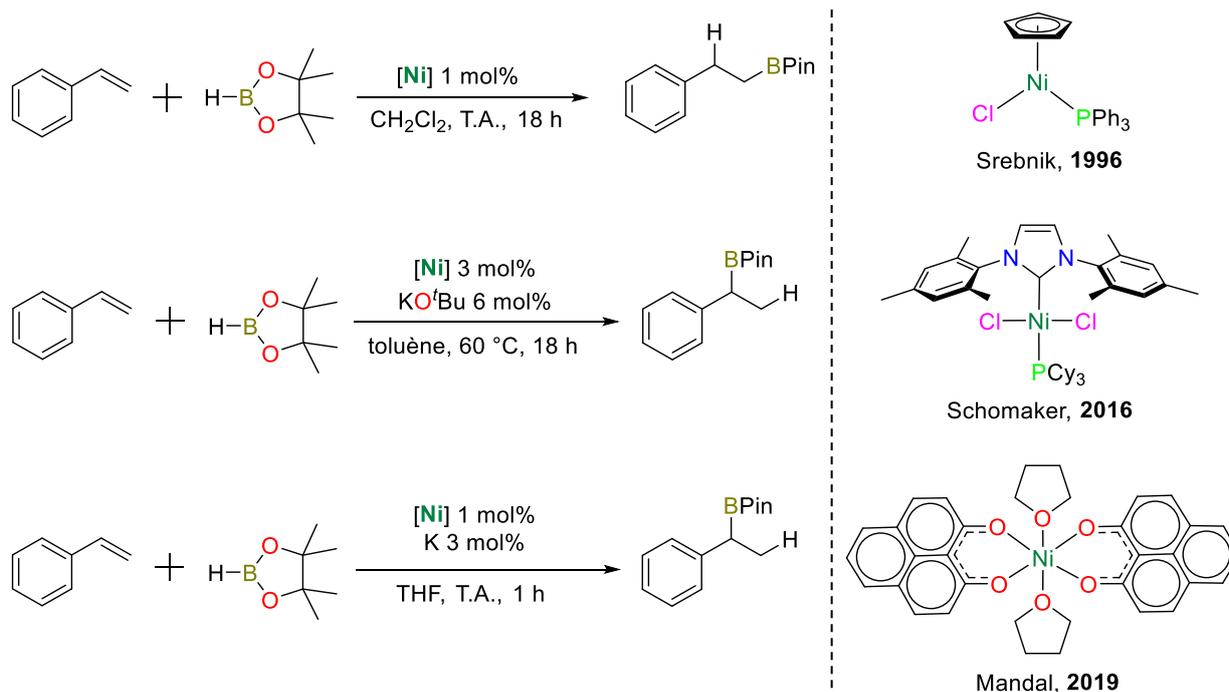


Schéma 4. Réactions d'hydroboration du styrène avec le pinacolborane selon les conditions de Srebnik, Schomaker et Mandal (gauche). Pré-catalyseurs utilisés par Srebnik, Schomaker et Mandal (droite).

Dans le cas de l'hydroboration formelle, le premier exemple a été décrit par le groupe d'Oshima en 2007 avec l'utilisation de 1,5 équiv. de bis(pinacolato)diborane (B_2Pin_2), 5 mol% de $[Ni(cod)_2]$, 10 mol% de $P(c-C_6H_{11})_3$ et 1,5 équiv. de Cs_2CO_3 dans un mélange de solvants toluène/méthanol (MeOH) (95/5) à 25 °C pour catalyser la β -boration d'esters et d'amides α,β -insaturés avec de bonnes conversions après 3 à 14 h. En 2009, Fernandez a décrit l'utilisation de 1,5 équiv. de B_2Pin_2 , 5 mol% de $[Ni(cod)_2]$, 5 mol% de diphosphine chirale de type (*R*),(*S*)-Taniaphos et de 1,5 équiv. de Cs_2CO_3 dans un mélange de solvants toluène/MeOH (95/5) pour catalyser, avec des conversions supérieures à 87 %, l'addition-1,4 asymétrique du diborane sur l'éthyl-trans-crotonate. En 2017, Ye a montré qu'il était possible d'obtenir exclusivement le produit d'addition linéaire, en faisant réagir le styrène en présence de 1,1 équiv. de B_2Pin_2 , 2 mol% de $[Ni(cod)_2]$ et 4 mol% de P^tBu_3 dans du méthanol (Source d'hydrure) à 75 °C, avec 91 % de conversion en 10 h. Enfin 2018, Shimada a proposé d'utiliser 1,5 équiv. de B_2Pin_2 , en présence de 10 mol% de $[Ni(cod)_2]$, de 20 mol% tricyclohexylphosphine et de 2 équiv. d'eau dans du toluène à 100 °C, pour la formation du produit d'addition AM en 18 h. Dans ces quatre exemples, un solvant protique est utilisé comme source d'hydrogène (Schéma 5).

Etude de l'activité catalytique d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'optimisation et la compréhension de la réaction d'hydroboration de dérivés du styrène

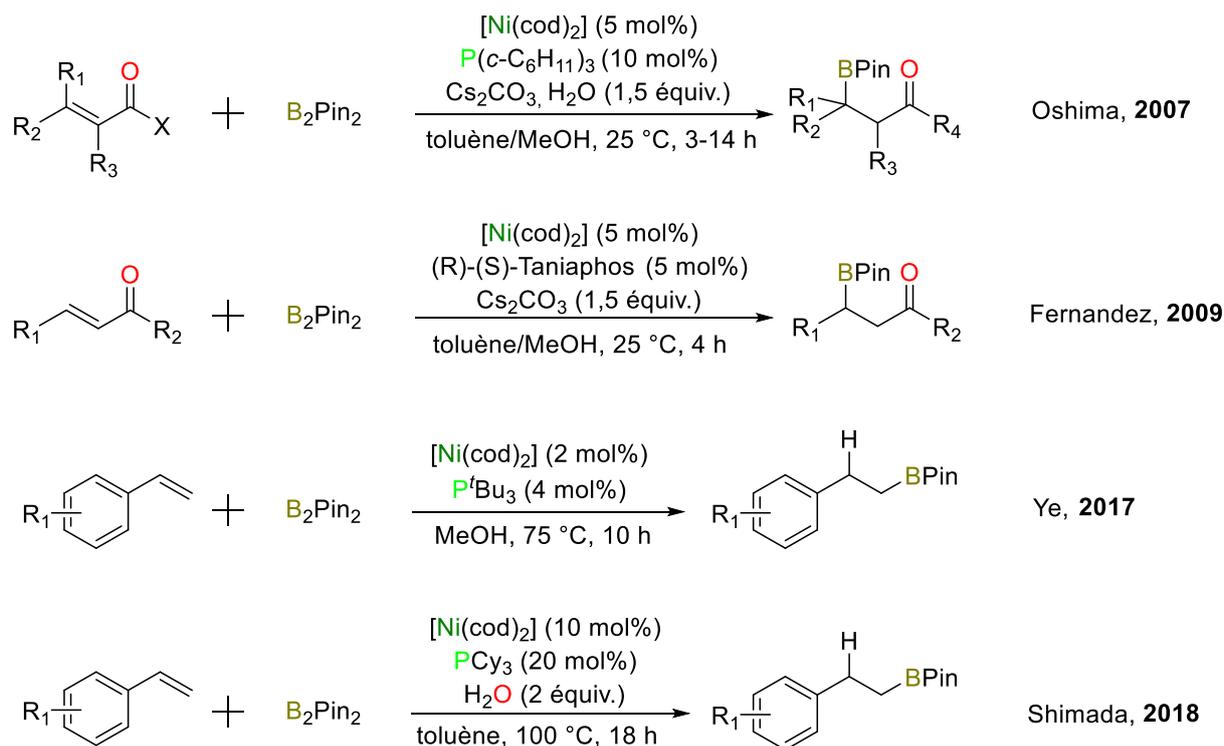


Schéma 5. Réactions d'hydroboration formelle d'alcènes selon les conditions d'Oshima, Fernandez, Ye et Shimada.

Parallèlement, de précédents résultats du laboratoire ont montré que les complexes de type $[\text{NiCp}^+(\text{NHC})\text{L}]^{(+)}$ ($\text{Cp}^+ = \text{Cp}$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ou Cp^* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), $\text{L} = \text{Cl}^-$ ou NCMe) sont des pré-catalyseurs efficaces pour la réaction analogue d'hydrosilylation, capables notamment de réduire une série de 17 aldéhydes et 18 cétones⁵⁵ ainsi qu'une série de 18 imines et 17 cétimines secondaires⁵⁶ (Schéma 6).

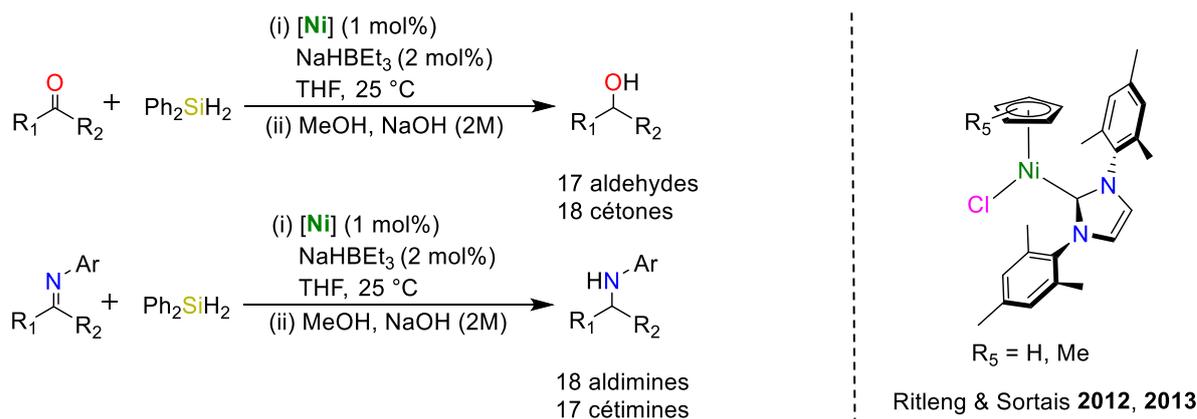


Schéma 6. Réductions de fonctions carbonyles et imines par hydrosilylation catalytique (gauche). Complexe demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC utilisé comme pré-catalyseur (droite).

Ces antécédents^{55,56} nous ont amené à étudier l'activité catalytique d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'hydroboration de dérivés du styrène, et à tenter d'élucider le mécanisme réactionnel.

II. Résultats et discussions

L'étude commence par la synthèse des différents ligands et complexes de nickel associés utilisés ultérieurement pour les études catalytique et mécanistique.

II.1. Synthèse et caractérisation d'une série de complexes de type $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}(\text{NHC})]^{(+)}$

II.1.a) Synthèses des pro-ligands **a**, **b** et **c**

Les pro-ligands IMes·HCl (chlorure de 1,3-{2,4,6-triméthylphényl}imidazolium) **a**, IPr·HCl (chlorure de 1,3-{2,6-diisopropylphényl}imidazolium) **b** et ICy·HCl (chlorure de 1,3-cyclohexylimidazolium) **c** ont été synthétisés selon des procédures issues de la littérature.⁵⁷⁻⁶¹ Ainsi, deux équivalents d'amine (mésitylamine, 2,6-diisopropylphénylamine et cyclohexylamine) ont été mis à réagir avec du glyoxal et du paraformaldéhyde pour donner, en conditions acides, le sel d'imidazolium correspondant (Schéma 7). Les rendements obtenus vont de 40 à 75 % suivant la nature de l'amine de départ.

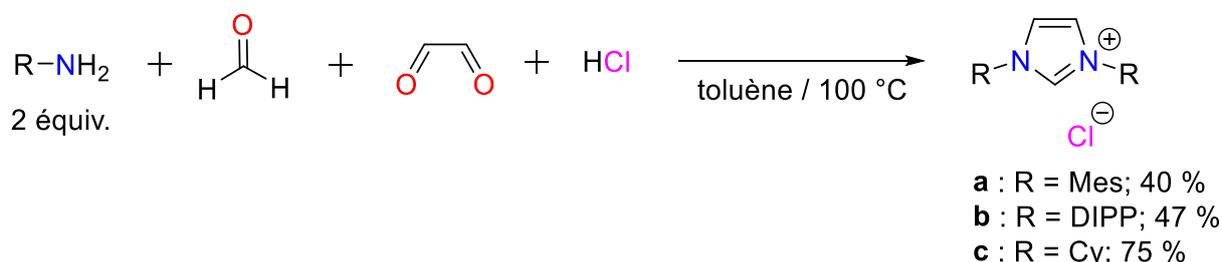


Schéma 7. Préparation des sels d'imidazolium **a** (Mes = 2,4,6-triméthylphényle); **b** (DIPP = 2,6-diisopropylphényle); **c** (Cy = cyclohexyle).

La synthèse de **c** est justifiée par les nombreux exemples de la littérature, dont celui de Chatani³⁵ sur la borylation des liaisons C–H d'arènes et d'indoles catalysée par $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ en présence de **c**, qui ont récemment mis en avant l'intérêt potentiel de la présence de ICy lors d'une réaction catalytique. En effet, l'important degré de liberté des conformations des cyclohexyles permettrait, lorsque ICy est coordonné à un métal, de diminuer l'encombrement stérique autour du centre métallique lors de l'approche d'un substrat. A contrario, lorsque l'espèce active est insaturée, les cyclohexyles pourraient protéger davantage le centre métallique engendrant ainsi l'allongement de la durée de vie de l'espèce active.⁶²

II.1.b) Synthèses des complexes [NiCpCl(NHC)] **1a**, **1b** et **1c**

La synthèse des complexes Cp à ligands IImes **1a** et IPr **1b** a été réalisée selon les procédures décrites dans la littérature.⁶³⁻⁶⁸ Le sel d'imidazolium est ainsi mis à réagir avec le nickelocène – complexe paramagnétique à 20 électrons – dans du THF chauffé à reflux pendant des temps de réaction allant de 0,5 à 6 h pour former l'espèce de type demi-sandwich [NiCpCl(NHC)] correspondante avec des rendements allant de 71 à 90 % (Schéma 8). Cette voie de synthèse s'est cependant révélée infructueuse avec **c**.

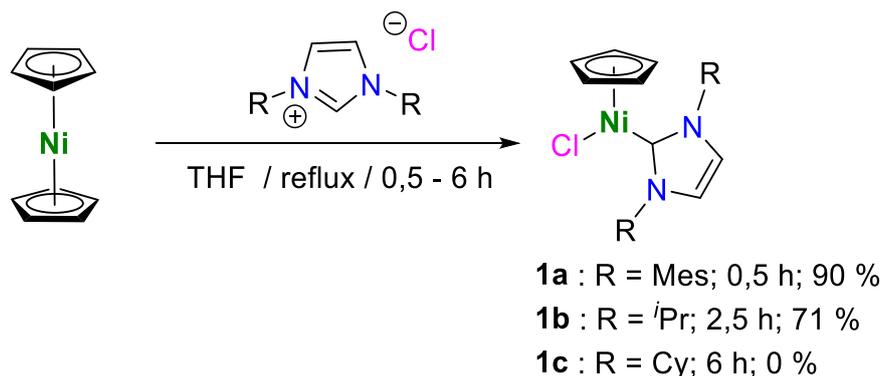


Schéma 8. Préparation des complexes [NiCpCl(NHC)] (NHC = IImes (**1a**), IPr (**1b**)) par voie thermique.

La synthèse du complexe **1c** ayant échoué par la voie thermique,⁶⁶ nous avons suivi la procédure proposée par Nelson en 2015 utilisant les micro-ondes.⁶⁹ Ainsi, **c** a été mis à réagir avec 1 équivalent de nickelocène dans du THF sous 2,45 GHz pendant 30 min pour obtenir la molécule désirée avec 76 % de rendement après purification (Schéma 9).

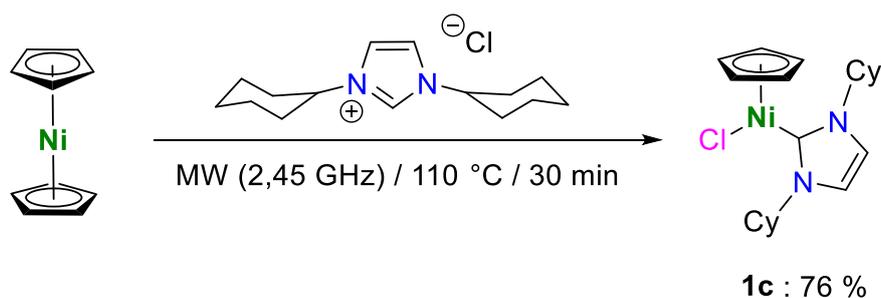


Schéma 9. Préparation du complexe **1c** par voie « micro-ondes ».

La force motrice de ces réactions résiderait principalement dans la formation d'un complexe diamagnétique de nickel(II) à 18 électrons mais aussi dans l'abstraction du proton acide du carbone pro-carbénique par un des groupements cyclopentadiényle, jouant le rôle de base interne.

II.1.c) Synthèses des complexes $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]$ **2a**, **2b** et **2c**

La synthèse des complexes Cp^* avec les ligands NHCs, IMes **2a** et IPr **2b**, a été réalisée selon la procédure décrite dans la littérature.⁷⁰ Ainsi, l'acétylacétonate de nickel est mis à réagir avec 1 équivalent de LiCp^* – préalablement préparé par réaction du pentaméthylcyclopentadiène avec *n*-BuLi – pour former l'intermédiaire $[\text{NiCp}^*(\text{acac})]$ qui n'est pas isolé.⁷¹ Ce dernier est ensuite mis à réagir avec le sel d'imidazolium adéquat dans du THF à température ambiante pour former le complexe $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]$ désiré avec des rendements allant de 37 à 55 % (Schéma 10).

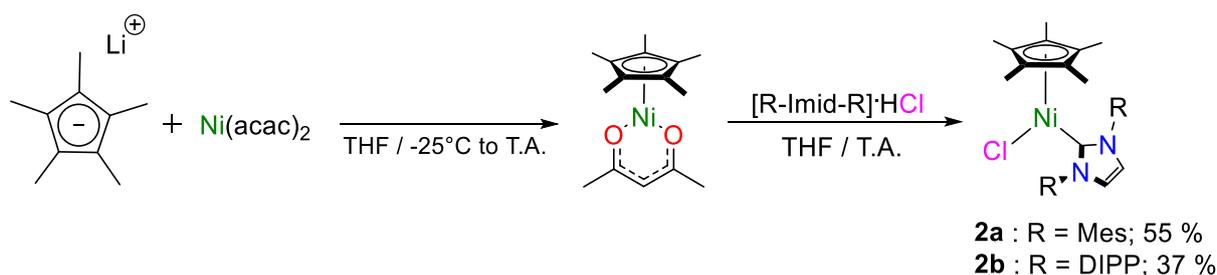


Schéma 10. Préparation des complexes $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{NHC})]$ (NHC = IMes (**2a**), IPr (**2b**)).

La même procédure avec le sel d'imidazolium ICy·HCl **c** mène systématiquement à la formation d'une suspension brunâtre dont il a été impossible, après purification, d'extraire le produit désiré avec une pureté satisfaisante.

La forte hygroscopicité de **c**, engendrant des difficultés de manipulation et de solubilité dans le THF, nous a mené à échanger le chlorure par d'autres contre-ions plus volumineux. Toutefois, l'utilisation des sels d'imidazolium (ICy·HX ; X = I⁻, BF₄⁻) n'a eu aucun effet positif sur le résultat final, le complexe pur n'ayant pas pu être obtenu par cette voie-là non plus (Schéma 11). Les impuretés se manifestent par des intégrations trop importantes des pics entre 0,5 et 2 ppm, correspondant aux protons des méthylènes des cyclohexyles et des groupements méthyles du Cp^* .

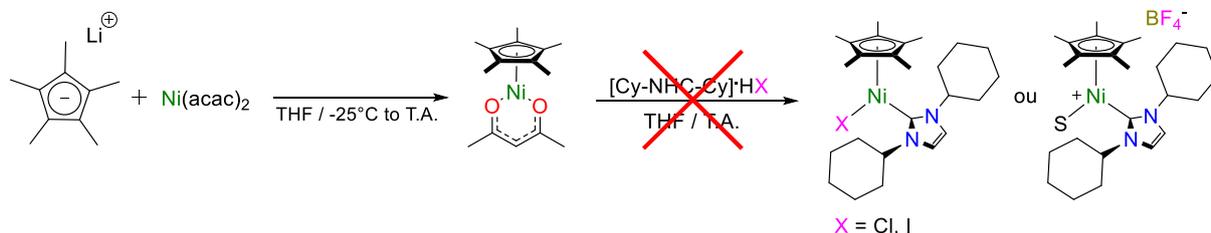


Schéma 11. Tentative de synthèse du complexe $[\text{NiCp}^*\text{X}(\text{ICy})]$ (X = Cl, I) ou $[\text{NiCp}^*\text{S}(\text{ICy})](\text{BF}_4)$ (S = solvant).

II.2. Etude catalytique

II.2.a) Screening des pré-catalyseurs pour l'hydroboration du styrène

Un premier screening des pré-catalyseurs **1a** et **1b** pour l'hydroboration du styrène avec le HBPIn dans du dichlorométhane à T.A. pendant 18 h,⁴⁵ nous a permis de voir que les résultats obtenus par Srebniak avec $[\text{NiCpCl}(\text{PPh}_3)]$ ne sont effectivement pas reproductibles avec ces derniers, aucune conversion ou formation du produit désiré n'ayant, en effet, été observée. De la même manière, nous n'avons pu reproduire les résultats de Srebniak avec $[\text{NiCpCl}(\text{PPh}_3)_3]$ (Schéma 12).

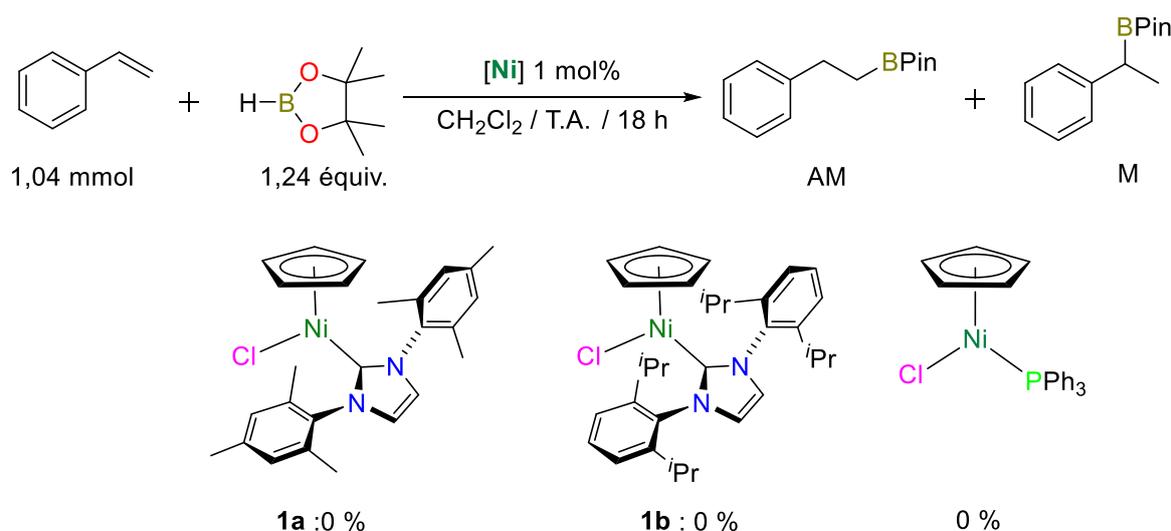


Schéma 12. Screening des pré-catalyseurs $[\text{NiCpCl}(\text{L})]$ pour l'hydroboration du styrène avec HBPIn dans CH_2Cl_2 à T.A..⁴⁵ Conditions réactionnelles : la dissolution du pré-catalyseur (1 mol%) dans CH_2Cl_2 (2 mL) à T.A. est suivie de l'addition du pinacolborane (1,24 mmol) et du styrène (1,04 mmol). Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 18 h. Les conversions ont été déterminées par spectroscopie RMN ^1H à l'aide du 2,4,6-triméthoxybenzène comme étalon interne.

Un second screening des pré-catalyseurs **1a-c**, **2a** et **2b** pour l'hydroboration du styrène avec HBPIn dans du toluène chauffé à 60 °C en présence de KO^tBu ⁴⁹ nous a permis de mettre en évidence que les complexes comportant l'encombrant et riche en électrons ligand Cp^* étaient plus actifs que les complexes Cp. En effet, tandis que la catalyse avec **1b** plafonne à 30 % de conversion avec un ratio de 36/64 en faveur du produit M après 18 h de réaction et que **1a** et **1c** ne sont pas capables de catalyser la réaction, on observe un ratio AM : M = 50/50 et une conversion de 59 % avec **2b**, et de 75 % avec un ratio de 40/60 en faveur du produit M avec **2a** (Schéma 13).

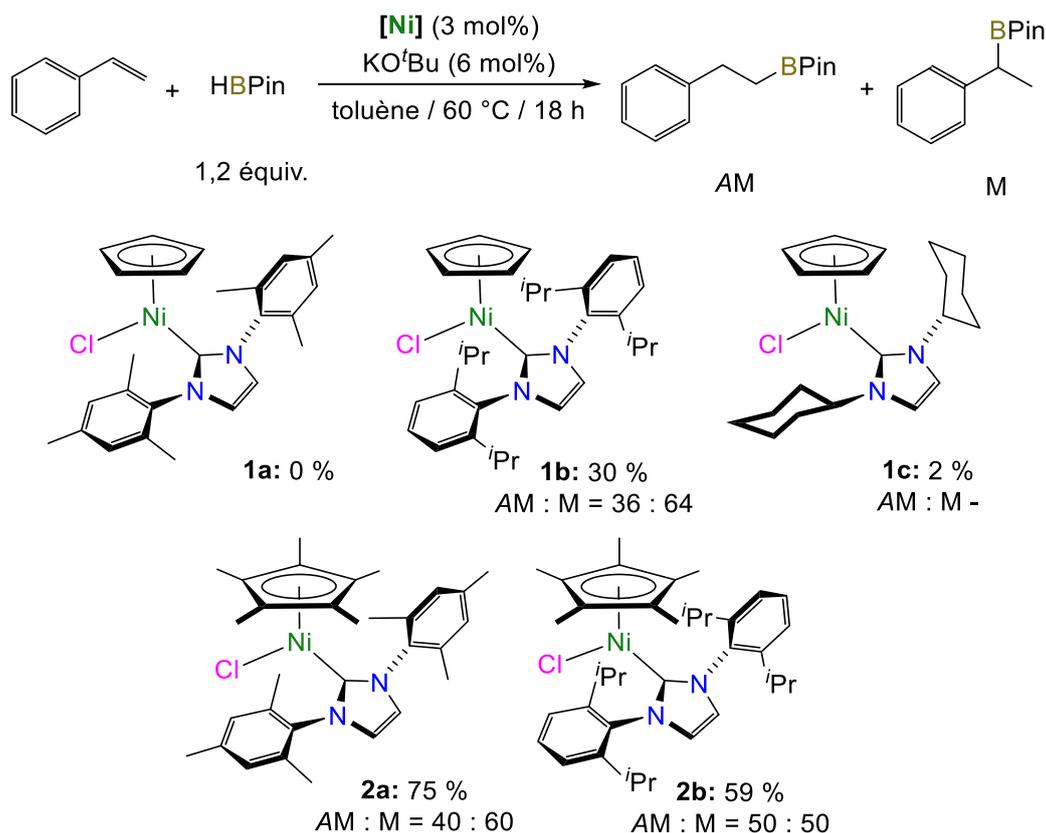


Schéma 13. Screening des pré-catalyseurs [NiCp⁺(NHC)Cl] pour l'hydroboration du styrène avec HBPiN dans le toluène à reflux en présence de KO^tBu. Conditions réactionnelles : la dissolution du pré-catalyseur (3 mol%) et de KO^tBu (6 mol%) dans toluène (2 mL) à T.A. est suivie de l'addition du HBPiN (1,24 mmol) et du styrène (1,04 mmol). Le milieu réactionnel est agité à 60 °C pendant 18 h. Les conversions et les ratios AM : M ont été déterminés par spectroscopie RMN ¹H à l'aide du 2,4,6-triméthoxybenzène comme étalon interne.

II.2.b) Optimisation des conditions réactionnelles

À la suite de ces premiers résultats, nous nous sommes penchés sur l'optimisation des conditions réactionnelles avec le pré-catalyseur le plus performant, **2a**. La diminution du temps de réaction de 18 à 15 h n'a d'effet notable ni sur le ratio (40/60), ni sur la conversion du styrène (74 % vs. 75 % après 18 h) (Tableau 1, entrées 1 et 2). Réaliser la réaction à T.A. pendant 15 h abaisse la conversion à 62 % mais augmente sensiblement la régiosélectivité en faveur du produit M (26 AM / 74 M) (entrée 3). Quelque soit la température (T.A. ou 60 °C), augmenter le temps réactionnel à 24 h n'a pas d'influence notable sur la sélectivité mais permet une meilleure conversion du styrène (entrées 4 et 5), en particulier à 60 °C, qui semble donc être la température optimale de ce point de vue-là. Enfin, l'augmentation du nombre d'équivalents de borane à 2,5 permet non seulement une conversion totale après 15 h mais également une augmentation significative de la sélectivité en faveur du produit M (20 AM / 80 M) (entrée 6). Malheureusement, l'impossibilité (entre nos mains) à séparer par colonne

chromatographique les deux isomères nous a contraints à opter pour un autre borane, le catécholborane (HBCat). En présence de 1,2 équivalent de HBCat à 60 °C, la conversion est du même ordre qu'avec HBPIn mais aucune sélectivité n'est observée (entrée 7 vs. entrée 2). En revanche, lorsqu'on augmente le nombre d'équivalents à 1,8 puis 2,5, de façon satisfaisante le produit *Anti-Markovnikov* (AM) est formé majoritairement et la conversion augmente jusqu'à atteindre 100% (entrées 8 et 9). Selon Westcott et Thomas, l'acidité de Lewis plus prononcée du catécholborane par rapport au pinacolborane pourrait expliquer ce changement de régiosélectivité.^{72,73} Enfin avec 2,5 équivalent de HBCat à T.A., seul le produit AM est formé, mais la conversion n'est que de 33% après 15 h de réaction (entrée 10).

Tableau 1. Hydroboration du styrène avec HBPIn et HBCat catalysée par **2a**.

Entrée	Borane	T (°C)	Temps (h)	Conv (%)	AM/M (%)
1	HBPIn	60	18	75	40/60
2	HBPIn (1,2)	60	15	74	40/60
3	HBPIn (1,2)	T.A.	15	62	26/74
4	HBPIn (1,2)	T.A.	24	70	25/75
5	HBPIn (1,2)	60	24	100	39/61
6	HBPIn (2,5)	60	15	100	20/80
7	HBCat (1,2)	60	15	73	50/50
8	HBCat (1,8)	60	15	83	67/33
9	HBCat (2,5)	60	15	100	85/15
10	HBCat (2,5)	T.A.	15	33	100/0
11^c	HBCat (2,5)	60	15	100	85/15

^a Conditions réactionnelles : styrène (1,04 mmol), KO^tBu (6 mol%), **2a** (3 mol%), toluène (2 mL) à 60 °C. ^b Les résultats de conversion et de ratio ont été calculés à l'aide d'un étalon interne (triméthoxybenzène) en RMN ¹H via la moyenne de 2 expériences minimum. ^c KO^tBu est substitué par NaO^tBu ou LiO^tBu.

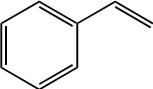
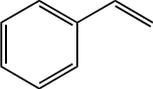
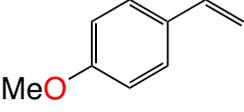
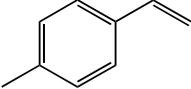
Enfin, il est notable que la substitution de KO^tBu par NaO^tBu ou LiO^tBu n'a eu aucun effet sur les performances du pré-catalyseur dans les conditions donnant les meilleurs résultats (entrée 11).

II.2.c) Etude du champ réactionnel avec HBCat

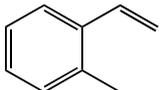
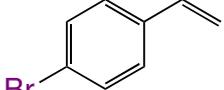
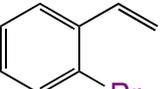
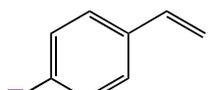
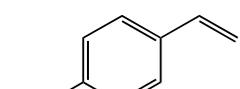
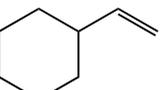
Avec les conditions de réaction optimisées en main (2,5 équiv. de borane, toluène, 60 °C, 15 h), une série d'expériences d'hydroboration sur des dérivés du styrène a été réalisée avec HBCat pour évaluer l'étendue du champ réactionnel.

De manière générale, le tableau 2 montre que, dans ces conditions, l'hydroboration avec HBCat des dérivés du styrène neutres et riches en électrons sont convertis avec une forte sélectivité *anti-Markovnikov* (entrées 1 à 5). Dans les cas du 4-méthoxystyrène et du 2-méthylstyrène (entrées 3 et 5), seul le produit AM est formé avec des rendements isolés allant respectivement 85 et 52 %. Dans les autres cas, le produit M se dégradant lors de la purification par chromatographie sur colonne (SiO₂), le mélange d'isomères n'est observé que sur le spectre RMN ¹H du brut réactionnel et le produit AM est isolé exclusivement. Les styrènes appauvris en électrons sont hydroborés avec des conversions allant de modérée dans le cas du 4-trifluorométhylstyrène (entrée 9) à totale dans le cas du 2-bromostyrène et du 4-fluorostyrène (entrées 7 et 8) avec des sélectivités en faveur du produit AM. De façon satisfaisante, la réaction n'est pas limitée aux styrènes, permettant au vinylcyclohexane d'être totalement converti en isomère AM avec un rendement isolé de 60 % (entrée 10). En outre, le cis-stilbène a été converti à 80%. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à isoler un produit propre (Figure 1).

Tableau 2. Hydroboration de dérivés du styrène avec le catécholborane par **2a**.^a

Entrée	Substrat	Conv. (%) ^[b]	AM/M (%) ^[b]	Yield (%) ^[c]
1		100	85:15	80
2 ^[d]		100	85:15	72
3		100	100:0	85
4		100	89:11	86

Etude de l'activité catalytique d'une série de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC pour l'optimisation et la compréhension de la réaction d'hydroboration de dérivés du styrène

5		100	100:0	52
6		93	85:15	40
7		100	60:40	59
8		100	100/0	79
9		67	80/20	38
10		100	100/0	60

^aConditions réactionnelles : catécholborane (2,5 mmol), substrat (1 mmol), KO^tBu (6 mol%), **2a** (3 mol%), toluène (2 mL) à 60 °C pendant 15 h. ^bMoyenne d'au moins deux expériences. ^cLes rendements isolés sont ceux du produit AM. ^dRendement isolé de la réaction catalysée par [NiCp*(IMes)(MeCN)] **3a**.

Pour les fonctions plus réactives telles que les nitriles, comme dans les cas du 4-cyanostyrène, la réaction ne permet pas d'obtenir des rendements et ratios satisfaisants, probablement en raison de l'hydroboration non exclusive de la double liaison. Lorsque l'alcène est di-substitué, comme dans le cas de l' α -méthylstyrène la conversion chute à 58 % formant majoritairement des produits de décomposition mais exclusivement le produit AM. Pour des substrats plus encombrés comme le 2-phénylcyclohexène ou le trans-stilbène, aucune conversion n'est observée. L'hydroboration du chlorure de cinnamyle ou de composés aliphatiques acycliques tel que l'heptène s'effectue avec une conversion de 100 % mais il est impossible d'établir clairement un ratio, vraisemblablement à cause de l'isomérisation de la double liaison le long de la chaîne carbonée.⁷⁴

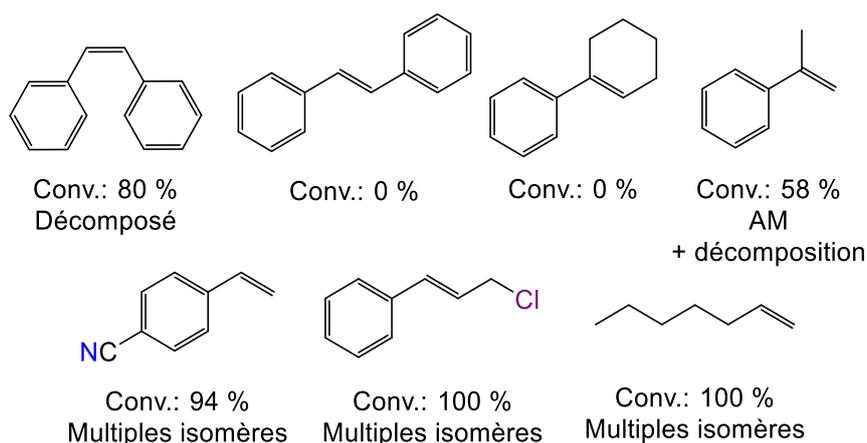


Figure 1. Substrats pour lesquels la purification a dégradé le produit ou la catalyse n'a pas fonctionné.

II.2.d) Etude du champ réactionnel avec HBPIn

L'impact des complexes organométalliques sur la régiosélectivité d'addition des dérivés organoborés sur des alcènes permet à l'hydroboration par voie catalytique d'être reconnue comme un outil indispensable en chimie fine.⁷⁵ Ainsi, l'addition du bore sur une insaturation carbonée s'effectuant majoritairement sur l'atome le moins substitué en absence de catalyseur,¹³ la modulation de la sélectivité par l'action d'une espèce métallique apporte un atout supplémentaire à cette transformation.

De ce fait, malgré les problèmes de séparation des isomères (voir II.2.b)) évoqués précédemment, nous avons tout de même tenu à étudier l'hydroboration d'une courte série de dérivés du styrène avec HBPIn, avec lequel le produit M recherché est formé majoritairement (Tableau 3).^{23,29,33,49,76}

Les styrènes enrichis et appauvris en électrons tels que le 4-méthoxystyrène, le 2-bromostyrène et le 4-trifluorométhylstyrène ont été convertis en produits branchés avec de bonnes régiosélectivités (entrées 2 à 4). A l'inverse, de façon surprenante, dans les cas du 4- et 2-méthylstyrène, le produit d'addition AM est formé quasi-exclusivement (entrées 5 et 6). Bien qu'une régiosélectivité dépendante du substrat ait été observée lors de nombreuses études,^{26,27,32,74,77-86} en particulier avec $[\text{NiCpCl}(\text{PPh}_3)]$,^{45,87} elle reste à notre connaissance relativement rare avec des dérivés du styrène.

II.3. Etude mécanistique

Afin d'avoir un aperçu du mécanisme mis en jeu, nous avons entrepris une étude mécanistique.

II.3.a) Test au mercure

Une réaction réalisée en présence de 200 équiv. de mercure métallique n'a révélé aucune inhibition. Ainsi, le styrène a totalement été converti avec un ratio de 90/10 en faveur du produit d'addition AM en 15 h à 60 °C, soit des valeurs du même ordre que celles obtenues en absence de Hg (Tableau 2, entrée 1), ce qui suggère une catalyse homogène (Schéma 14).⁸⁸

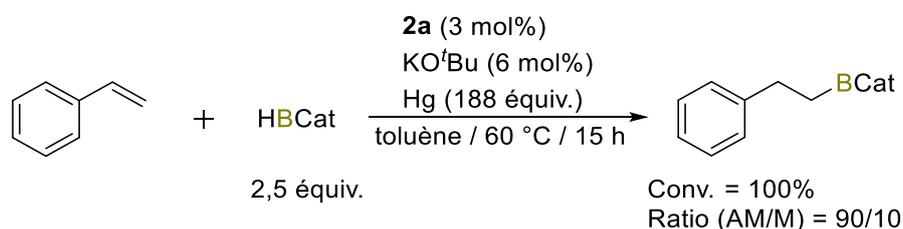


Schéma 14. Hydroboration du styrène avec HBCat catalysée par **2a** en présence de 200 équiv. de mercure métallique.

II.3.b) Piégeurs de radicaux

Etant donné la propension du nickel à pouvoir facilement accéder à divers états d'oxydation (0 à +IV),⁸⁹ nous avons vérifié si la réaction impliquait des radicaux à l'aide d'inhibiteurs radicalaires. L'ajout à t_0 de TEMPO inhibe complètement l'activité catalytique lorsqu'il est introduit en quantité stœchiométrique (1 équiv.) et limite la conversion à 55 % lorsqu'il est introduit en quantité catalytique (3 mol%). De même, l'introduction de galvinoxyle en quantité stœchiométrique (1 équiv.) inhibe totalement la catalyse. En outre, l'ajout après 7 h de réaction de 1 équiv. de TEMPO par rapport au styrène limite la conversion à 76 % après 15 h. Ces résultats suggèrent l'implication d'espèces radicalaires non seulement lors de la phase d'activation mais également au cours du cycle catalytique proprement dit (Schéma 15).

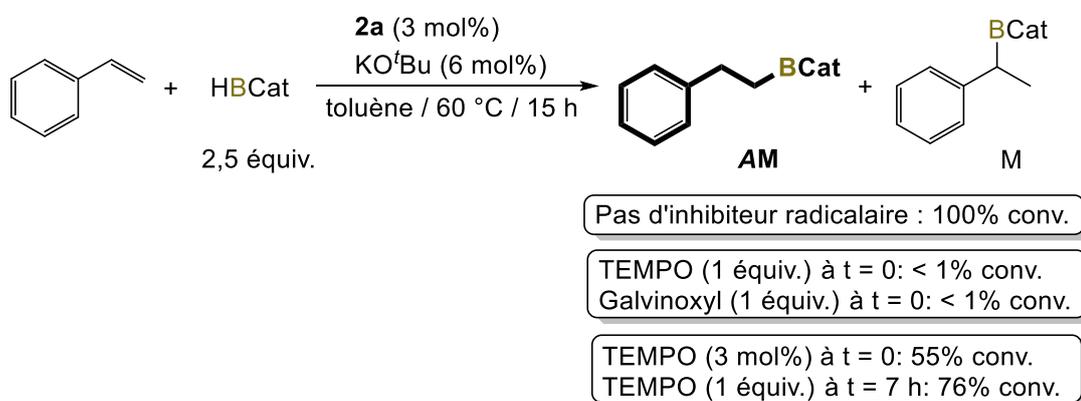


Schéma 15. Effet des inhibiteurs radicalaires.

II.3.c) Voltampérométrie cyclique

Afin d'avoir un aperçu des différents états d'oxydation du nickel possiblement mis en jeu pendant la réaction, une étude de voltampérométrie cyclique a été menée. Des premières expériences non fructueuses en raison de la dégradation de **2a** dans l'acétonitrile (MeCN) – probablement dû à l'échange de l'halogénure avec une molécule de solvant – nous ont amené à analyser son analogue cationique, $[\text{NiCp}^*(\text{NCMe})(\text{IMes})](\text{PF}_6)$,^{90,91} **3a**, plus stable dans MeCN et présentant une activité catalytique semblable à celle de son homologue neutre (Tableau 2, entrée 2).

Comme en témoigne la figure 2 ci-dessous, l'évaluation du comportement rédox d'une solution de **3a** (1 mM) dans MeCN (vitesse de scan = $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) révèle une vague d'oxydation quasi-réversible à $E_{1/2} = +0,18 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ et une vague de réduction quasi-réversible à $E_{1/2} = -1,65 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ . Par analogie avec les valeurs rapportées par Crabtree pour les dérivés Cp ($E_{1/2\text{ox}} = +0,05 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ et $E_{1/2\text{red}} = -1,59 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ pour $[\text{NiCpCl}(\text{IMes})]$ **1a**),⁶⁷ ces valeurs pourraient correspondre à des processus d'oxydation Ni(II)/Ni(III) et de réduction Ni(II)/Ni(I).

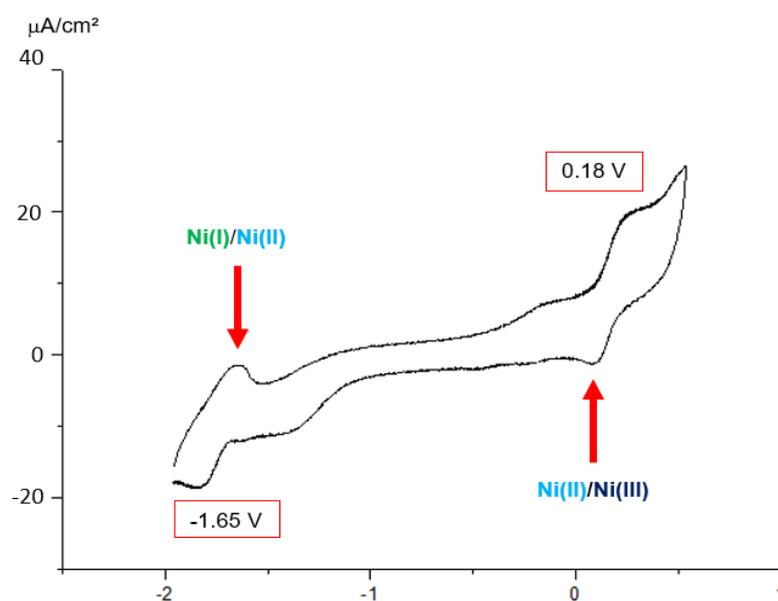


Figure 2. Voltamogramme cyclique de **3a** : 1 mM dans une solution de $n\text{-BuNPF}_6$ à 0,1 M dans MeCN utilisant une électrode de travail en carbone vitreux, un fil de platine comme contre électrode et une électrode de référence en Ag/AgCl , KCl 3 M. Référencé par rapport à une solution à 2 mM du couple Fc/Fc^+ comme étalon externe avec un potentiel $E = 0,48 \text{ V}$. vs. Ag/AgCl , KCl 3 M. Vitesse de scan = $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les pics d'oxydation et de réduction irréversibles observés à $-0,25 \text{ V}$ et $-1,48 \text{ V}$ vs. Fc/Fc^+ pourraient quant à eux correspondre à des processus centrés sur un des ligands.

l'observation d'un singulet à 4,47 ppm qu'on attribue à H₂ ainsi que d'un singulet à -23 ppm – présent dans une proportion de 4 % par rapport au complexe de départ – caractéristique d'une espèce nickel-hydrure,⁵⁵ indique qu'une réaction avec le centre métallique a néanmoins bien eu lieu. En accord avec ces données, le multiplet caractéristique de la liaison B-H n'est plus observable qu'en très petite proportion autour de 4,5 ppm et le singulet de l'anion [^tBuO⁻] s'est déplacé de 0,2 ppm, de 1,05 à 1,26 ppm, ce qui correspond au déplacement observé lorsque ce dernier réagit avec HBCat en absence de nickel et suggère donc que la réaction principale a eu lieu entre ces deux composés (pics labélisés par des étoiles violettes).

II.3.d).ii Etude du spectre RMN ¹¹B

Afin d'identifier la nature de l'adduit entre la base et le borane, une analyse RMN ¹¹B d'un mélange stœchiométrique KO^tBu / HBCat (1 : 1) a ensuite été réalisée dans le benzène deutéré (Figure 4).

Le spectre obtenu montre clairement la présence de quatre pics entre +30 et -20 ppm. En accord avec les données de Thomas⁹³ et Clark⁹⁴ pour la réaction de HBPIn avec NaO^tBu, les pics peuvent être attribués à [B₂H₆] à -13,7 ppm, à [^tBuOBCat] à 25,9 ppm et de façon intéressante à une espèce alkoxy-catécholato-borohydrure [H(^tBuO)BCat]⁻ **4** à 8,5 ppm, qui a été décrite comme étant un agent réducteur universel pour les complexes de fer, cobalt et manganèse présentés en introduction. L'espèce à 15,9 ppm reste toutefois non-identifiée.

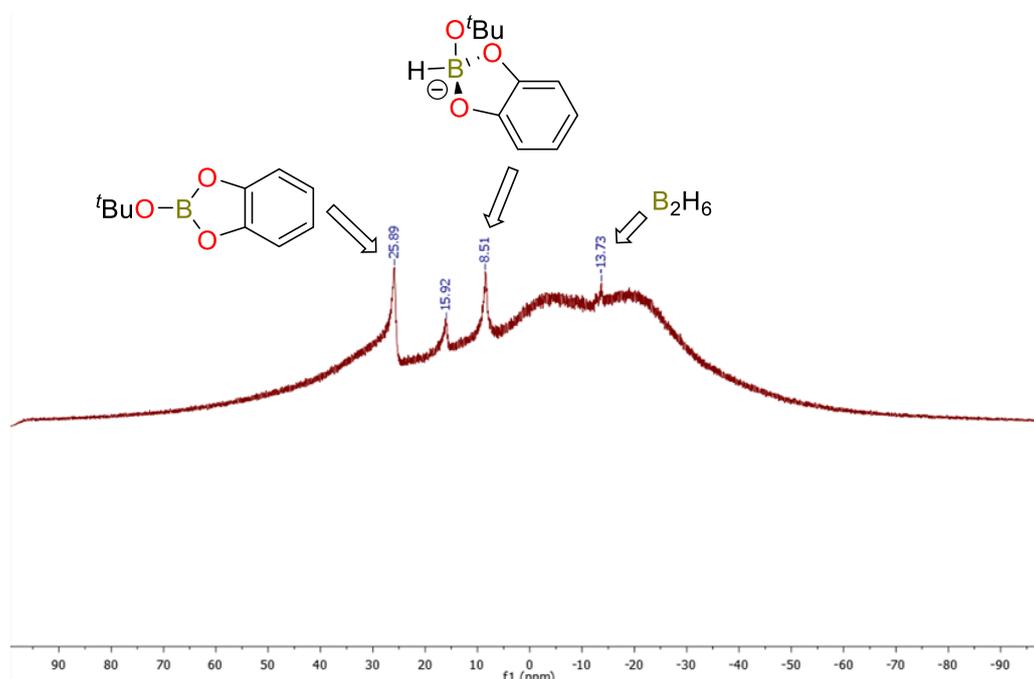


Figure 4 Spectre RMN ¹¹B (C₆D₆, 298 K) du mélange stœchiométrique KO^tBu / HBCat (1 : 1).

II.3.e) Pré-activation du borane pour la catalyse

L'observation en spectroscopie RMN ^1H et ^{11}B de la formation de l'espèce tertbutoxy-catécholato-borohydrure **4** nous a menés à étudier son rôle dans l'activation du pré-catalyseur en amont de la catalyse. Pour ce faire, **4** a été synthétisé en amont en agitant KO^tBu (6 mol%) et le catécholborane (2,5 mmol) dans du toluène à T.A. pendant 5 min. A ce mélange ont été additionnés, dans cet ordre, **2a** (3 mol%) et le styrène (1 mmol). La réaction a ensuite été agitée dans un bain d'huile préchauffé à 60 °C pendant 15 h pour donner, avec une conversion totale, le produit AM avec un ratio de 89/11 (Schéma 16), ce qui suggère qu'ici aussi **4** pourrait jouer un rôle important lors de l'activation du pré-catalyseur.

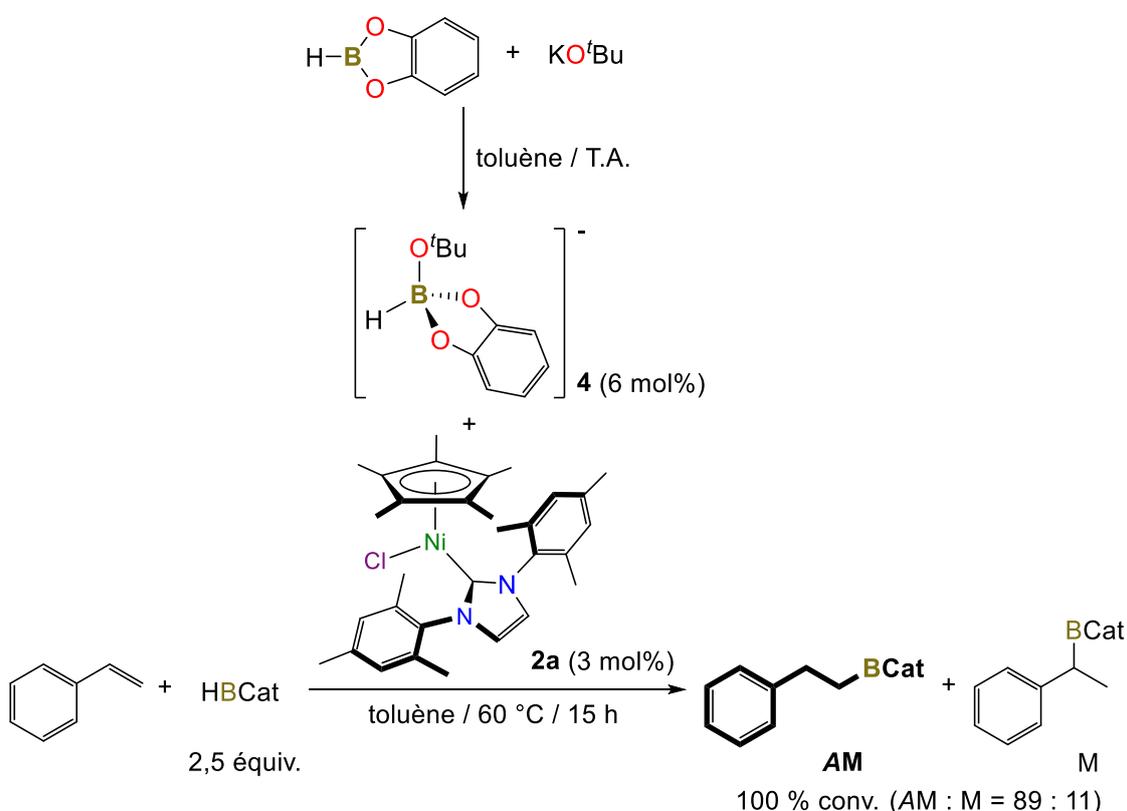


Schéma 16. Préformation de l'adduit **4** pour l'hydroboration du styrène.

II.3.f) Piézométrie

L'observation systématique, lors de l'addition du borane sur le mélange pré-catalyseur/base (en absence ou présence de styrène), d'un dégagement de dihydrogène – clairement établi à l'aide d'une pile à combustible – nous a menés à réaliser une étude piézométrique afin de mesurer la quantité de H₂ produit. Pour ce faire, nous avons utilisé un schlenk à double enveloppe, thermostaté par une circulation d'éthanol à 20 °C et surmonté par un capteur piézométrique relié à un ordinateur qui permet de suivre l'évolution de la pression dans le schlenk en fonction du temps (Figure 5).⁹⁵ Le logiciel *picolog recorder* a été

utilisé pour tracer le profil de la pression absolue de la chambre réactionnelle en fonction du temps.

Lors d'une expérience type, **2a** et la base étaient dissous dans le toluène puis, tout en déclenchant l'acquisition de la pression, le borane était rapidement ajouté au mélange via le robinet du schlenk.

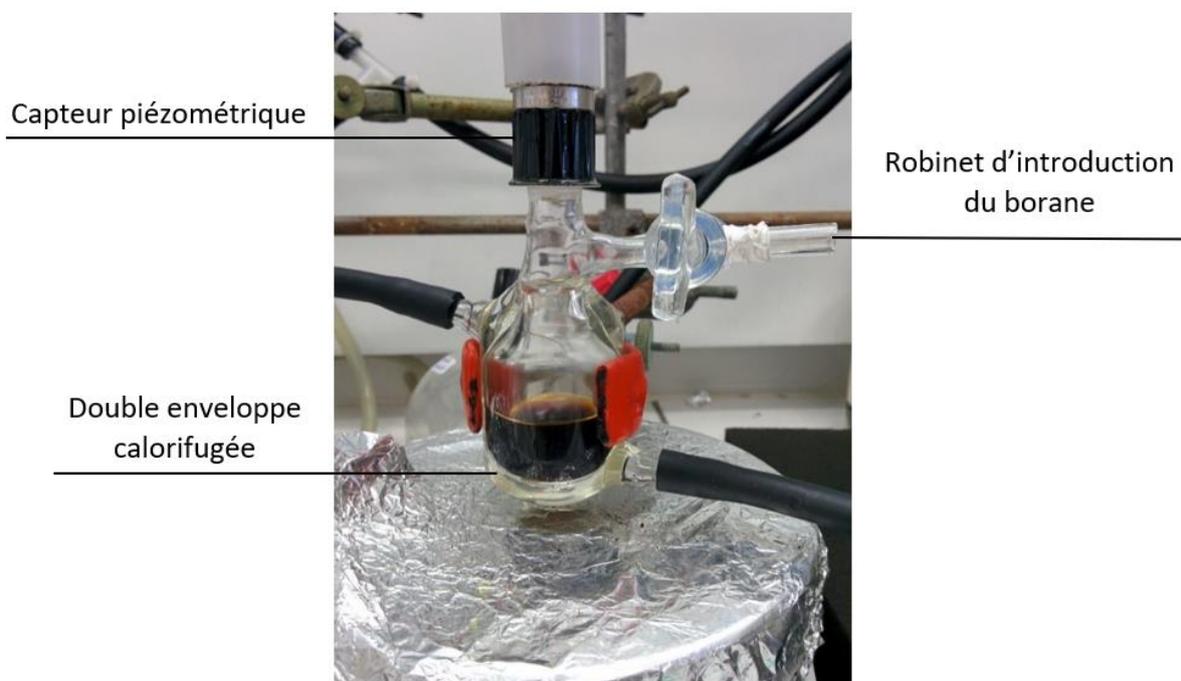


Figure 5. Système piézométrique composé du schlenk à double enveloppe thermostaté et surmonté par un capteur piézométrique (Dispositif expérimental mis au point par J.-P. Djukic, avec la collaboration de P. Winkler (de verlabo©) pour le soufflage de verre).

Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'évaluer le nombre d'équivalents de H₂ formé en fonction d'un équivalent de nickel utilisé (Tableau 5). Ainsi, nous avons mesuré la production d'un équivalent de H₂ par mole de nickel quand 84 équiv. de HBCat ont été ajoutés à un mélange 1 : 2 de **2a** et KO^tBu dans du toluène à température ambiante (entrée 1). De façon similaire, la réaction de **2a** avec 2 équiv. de KO^tBu et 2 équiv. de HBCat produit 1 équiv. de H₂ par mole de nickel (entrée 2). En revanche, la réaction de 1 équiv. de **2a** avec 1 équiv. de KO^tBu et 1 équiv. de HBCat ne produit que 0,5 équiv. de H₂ par mole de nickel, suggérant la nécessité d'avoir 2 équiv. de **4** par molécule de **2a** pour activer ce dernier (entrée 3). De même, les réactions de **2a** avec 2 équiv. de KO^tBu et 1 équiv. de Borane (entrée 4) ou avec 1 équiv. de KO^tBu et 2 équiv. de borane (entrée 5) ne produisent que 0,5 équiv. de H₂ par mole de nickel, suggérant la nécessité de la présence de 2 équiv. de l'adduit **4**.

Tableau 4. Résultats des expériences piézométriques indiquant le nombre d'équivalents de H₂ formé par rapport au nombre d'équivalents de pré-catalyseur de nickel utilisé.^a

Entrée	2a (équiv.)	KO ^t Bu (équiv.)	Borane ^b (équiv.)	Nb d'équiv. de H ₂ formé ^c par rapport à 2a
1	1	2	84 ^d	1
2	1	2	2	1^e
3	1	1	1	0,5
4	1	2	1	0,5
5	1	1	2	0,5

^aLes expériences ont été réalisées dans le toluène à T.A.. ^bLes expériences ont été premièrement réalisées avec HBCat et confirmées avec le HBPIn. ^cLe calcul du nombre d'équivalents de dihydrogène formé est expliqué en partie expérimentale. ^dCorrespond au nombre d'équivalents de borane lors d'une réaction en conditions catalytiques.

II.3.g) Proposition de mécanisme

En résumé, ces études mécanistiques nous ont permis (i) d'établir une catalyse homogène impliquant des espèces radicalaires à l'aide d'expériences en présence d'un excès de mercure métallique et de quantités stœchiométriques de piègeurs de radicaux, (ii) de montrer la possibilité d'un mécanisme de type Ni(I)/Ni(III), comme en témoignent les deux phénomènes réversibles observés à +0,18 V (oxydation) et -1,65 V (réduction) (vs. Fc/Fc⁺) de l'étude voltampérométrie cyclique menée avec **3a**, (iii) de mettre en évidence, à l'aide d'une série de réactions en conditions stœchiométriques entre le pré-catalyseur et les différents réactifs, des espèces de type nickel-hydrure en RMN ¹H et de type [H(^tBuO)BCat]⁻ **4** en RMN ¹¹B, (iv) de démontrer l'importance de [H(^tBuO)BCat]⁻ dans l'activation du pré-catalyseur lors l'hydroboration du styrène et (v) d'établir le dégagement d'un équivalent de H₂ par rapport au [Ni] au moyen d'une pile à combustible et d'un système piézométrique.

En accord avec ces données, nous proposons le mécanisme présenté dans le schéma 17. Dans ce mécanisme, l'espèce nickel-hydrure, [NiCp*(H)(IMes)] **5a** serait formée par réaction de **2a** avec 1 équivalent de **4**, formé *in situ* par réaction de KO^tBu avec HBCat. **5a** serait ensuite réduit par réaction avec un nouvel équivalent de **4** en une espèce active de nickel(I), [NiCp*(IMes)] **6a**, accompagnée du dégagement d'un équivalent de dihydrogène. **6a** réaliserait alors un cycle catalytique Ni(I)/Ni(III) avec (i) l'addition oxydante du borane qui formerait l'intermédiaire de nickel(III), [NiCp*H(B(OR)₂)(IMes)] **7a**, (ii) l'insertion migratoire de la double liaison dans la liaison Ni–H qui donnerait **8a** et (iii) l'élimination réductrice de la molécule désirée qui régènerait **6a**. De façon notable, ce mécanisme est en accord avec l'étude réalisée par notre équipe pour l'hydrosilylation des dérivés carbonyles catalysée par

1a,⁵⁵ à savoir que bien qu'une espèce Ni(II)–Hydruure soit probablement le véritable précurseur catalytique, il n'y a pas d'insertion de la liaison insaturée dans la liaison Ni–H.

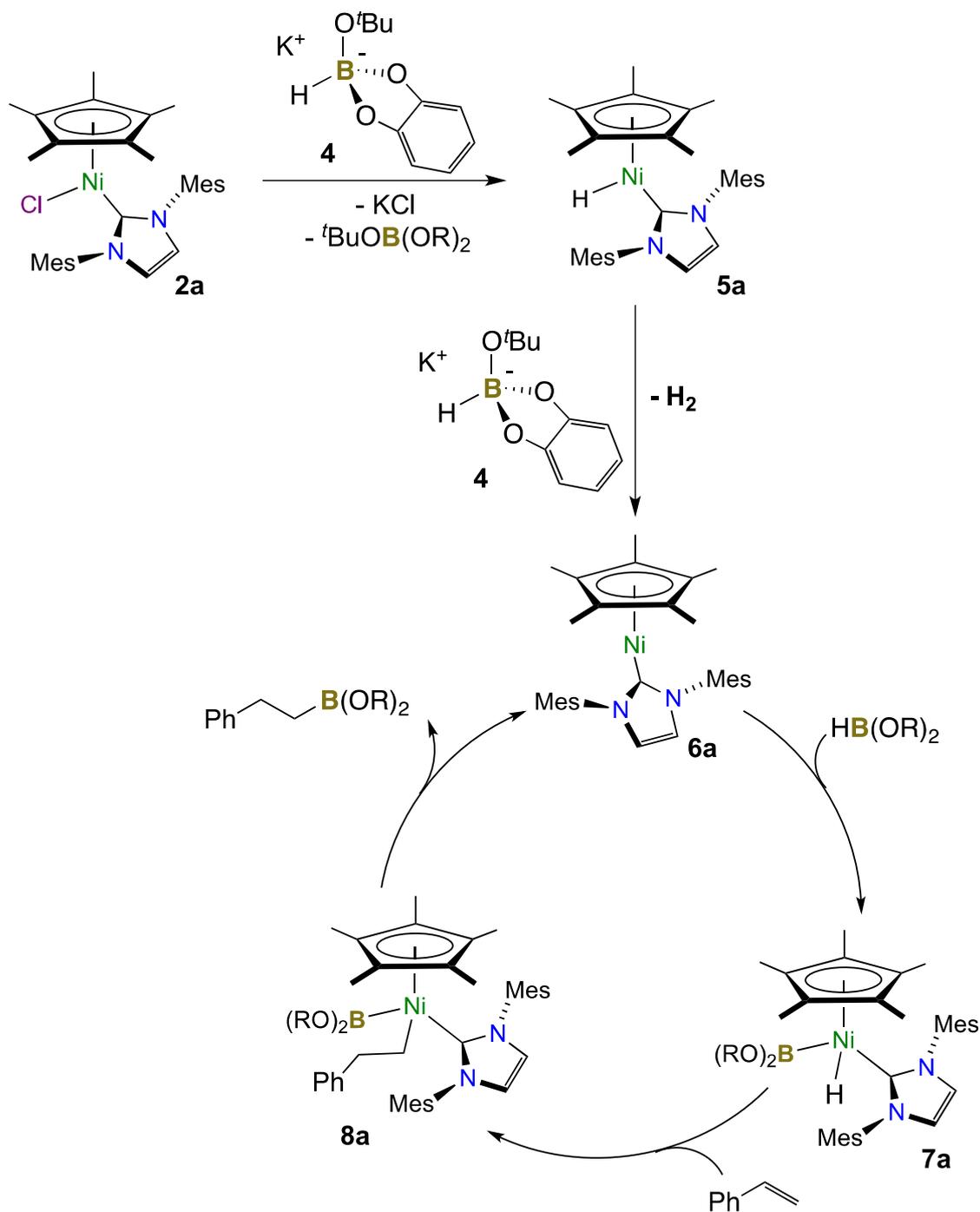


Schéma 17. Cycle catalytique proposé.

II.4. Synthèse des intermédiaires réactionnels

II.4.a) Tentative de synthèse du complexe $[\text{NiCp}^*\text{H}(\text{IMes})]$ **5a**

Le mécanisme proposé et l'implication probable de **5a** comme véritable précurseur catalytique de la réaction d'hydroboration nous a incité à préparer ce dernier afin de pouvoir étudier son rôle dans la réaction d'hydroboration. Pour ce faire, **2a** a été mis à réagir avec un léger excès de KHBET_3 dans le THF de -78°C à T.A. (Schéma 18).

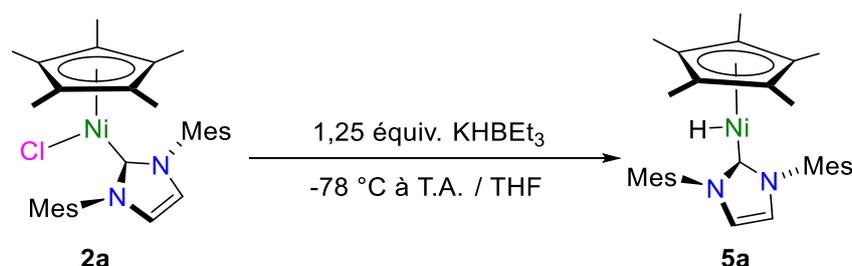


Schéma 18. Tentative de synthèse du complexe **5a**.

L'analyse RMN ^1H du solide résiduel après purification du milieu réactionnel nous a permis d'identifier un pic à -23 ppm, caractéristique d'une espèce nickel-hydrure. Cependant, la sensibilité du composé recherché aux températures supérieures à -20°C ne nous a pas permis de l'isoler proprement, nous empêchant d'évaluer son importance dans le mécanisme réactionnel et sa réactivité avec **4**.

II.4.b) Synthèse du complexe $[\text{Ni}(\text{I})\text{Cp}^*(\text{IMes})]$ **6a**

Par analogie avec les travaux du groupe de Wolf qui a décrit la synthèse de la famille de complexes de nickel(I) $[\text{NiCp}(\text{IMes})]$, $[\text{NiCp}(\text{IPr})]$ et $[\text{NiCp}^*(\text{IPr})]$,¹⁰⁰ nous avons tenté de préparer **6a** par réduction de **2a** avec KC_8 afin d'étudier son implication dans le cycle catalytique proposé (Schéma 19).

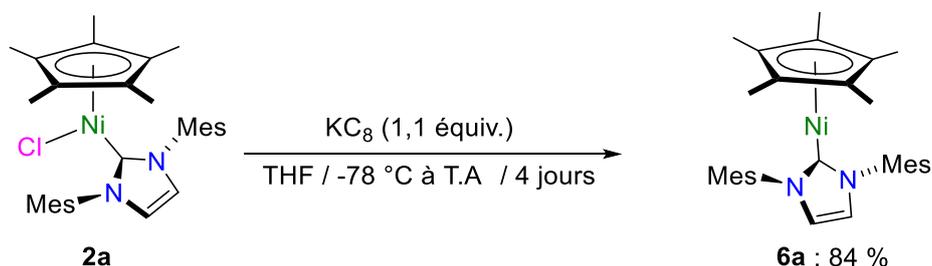


Schéma 19. Synthèse de **6a** par réduction chimique de **2a** avec KC_8 .

L'analyse RMN ^1H du solide brun-jaune isolé après traitement du milieu réactionnel révèle bien la présence de pics déblindés à 107 ppm intégrant pour 15 protons et à 31 ppm intégrant pour 2 protons, qu'on peut attribuer aux protons du groupement Cp^* et à ceux de l'hétérocycle du NHC de l'espèce paramagnétique attendue par analogie avec les données

spectroscopiques de [NiCp(IMes)]. Cependant, malgré plusieurs essais, le reste du spectre est trop complexe pour pouvoir attribuer les autres pics avec certitude, ceci en raison de la dégradation probable du composé dans le tube RMN.

Quoiqu'il en soit, l'hydroboration du styrène catalysée par 3 mol% de **6a** dans du toluène à 60 °C pendant 15 h a quand même été réalisée. De façon satisfaisante, une conversion de 70 % avec un ratio de 60/40 en faveur du produit AM a été observée en absence de KO^tBu. En dépit de l'amointrissement de la performance, attribuable à la présence d'impuretés, l'observation de ce résultat en absence de KO^tBu tend à confirmer l'implication de **6a** dans le cycle catalytique (Schéma 19).

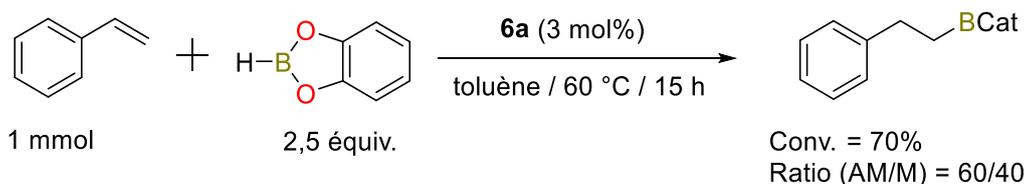


Schéma 19. Hydroboration du styrène catalysée par **6a** brut.

III. Conclusion

En conclusion, nous avons montré que **2a** est un pré-catalyseur efficace pour l'hydroboration des alcènes en présence d'une quantité catalytique de KO^tBu. Avec HBCat, une dizaine de dérivés du styrène ont pu être convertis en produit d'addition AM avec des rendements allant de moyens à très bons, quelle que soit la nature des groupements électrodonneurs ou -attracteurs en position *ortho* ou *para*. La présence d'autres substituants sur la double liaison rend la réduction difficile, soulignant sa sensibilité à l'encombrement stérique. Avec HBPIn, le régioisomère opposé est obtenu très majoritairement dans les cas du styrène, du 4-trifluorométhylstyrène et du 4-méthoxystyrène.

L'étude du mécanisme réactionnel par une série d'expériences nous a permis de proposer la réduction initiale de **2a** à l'aide d'un alkoxocatécholato-borohydride, formé in-situ, en l'espèce de nickel (I) **6a** qui serait l'espèce active comme en témoigne son activité catalytique en absence de KO^tBu.

IV. Partie expérimentale

IV.1. Materials and methods

Except for the microwave syntheses, all reactions were carried out using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents were distilled from appropriate drying agents under argon. Unless otherwise specified, solution NMR spectra were recorded at 298 K on Bruker Avance I 400 MHz, Bruker Avance III HD 400 MHz or Bruker Avance III 500 MHz spectrometers operating at 300.13, 400.13 or 500.13 MHz for ^1H , at 75.47, 100.61 or 124.10 MHz for $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and at 96.26 or 128.38 MHz for ^{11}B . The chemical shifts are referenced to the residual deuterated or ^{13}C solvent peaks. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz respectively. Elemental analyses were performed by the Service d'Analyses, de Mesures Physiques et de Spectroscopie Optique, Institut de Chimie, UMR 7177, Université de Strasbourg. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF or Bruker micrOTOF-Q mass spectrometer by the Service de Spectrométrie de Masse, Institut de Chimie, UMR 7177 or the Laboratoire de Spectrométrie de Masse BioOrganique, IPHC, UMR 7178 of the Université de Strasbourg. The imidazolium salts **a-c**^{57,59–61,63} and the catalyst precursors **1a**,⁶⁵ **1b**,⁶⁶ **1c**,⁶⁹ **2a**,⁷⁰ **2b**,⁶⁹ and **3a**⁹¹ were prepared according to published procedures.

Control experiments

Mercury test

In an oven dried schlenk under argon were charged **2a** (17 mg, 0.0318 mmol, 3 mol%), KO^{*t*}Bu (7 mg, 0.0624 mmol, 6 mol%) and toluene (2 mL), containing the internal standard (trimethoxybenzene, 0,6 mg/L). This was followed by the addition of Hg (1,2 g, 5,98 mmol, 188 equiv.), HBCat (0,266 mmol, 2.5 mmol, 2.5 equiv.) and styrene (0.115 mL, 1.00 mmol, 1 equiv.). The resulting reaction mixture was then stirred in a preheated oil bath at 60 °C for 15 h. The solution was then cooled to room temperature and an aliquot of the mixture was removed by syringe in order to determine the conversion and the isomeric ratio by ^1H NMR spectroscopy. A conversion of 100 % with a 90:10 AM/M ratio was observed.

Stoichiometric NMR experiment

^1H NMR follow-up of a 1:1:1 mixture of 2a/HBCat/KOt-Bu: An oven dried Schlenk tube was charged with **2a** (32 mg, 0.0599 mmol), KO^{*t*}Bu (7 mg, 0.0624 mmol) and freeze-pump-thaw degassed C₆D₆ (2 mL). The resulting mixture was cooled to 6 °C before the addition of HBCat (6.4 μL , 0.0598 mmol). The reaction mixture was then vigorously stirred for several

seconds prior to the transfer of an aliquot of 0.6 mL into an NMR tube placed in a bath at -25 °C. ¹H NMR spectra were then recorded from 273 to 298 K.

¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 7.02-6.74 (m, 8H, *m*-H, **4**_{arom.}), 6.17 (s br., 2H, NCH), 5.4-3.9 (m, B-H), 4.47 (s, 0.19H, H₂), 2.76 (s, 6H, *o*-Me), 2.18 (s, 6H, *p*-Me), 1.80 (s, 6H, *o*-Me), 1.26-1.21 (m, 24H, **4**_{*o*Bu}, KO^tBu), -23 (s, Ni-H).

¹¹B NMR analysis of a 1:1 mixture of HBCat/KO^t-Bu: An oven dried Schlenk tube was charged with KO^t-Bu (42 mg, 0.375 mmol) and freeze-pump-thaw degassed C₆D₆ (2 mL). The resulting mixture was cooled -25 °C before the addition of HBCat (40 μL, 0.375 mmol). The reaction mixture was then vigorously stirred for several seconds prior to the transfer of an aliquot of 0.6 mL into an NMR tube placed in a bath at -25 °C. ¹H NMR spectra were then recorded from 278 to 298 K.

¹¹B NMR (128.38 MHz, CDCl₃): δ 25.9 (^tBuOBCat), 15.9 (unknown compound), 8.5 (**4**), -13.7 (B₂H₆).

Hydroboration of styrene catalyzed by **2a with **4** preformed**

In an oven dried Schlenk tube under argon were added HBCat (0.266 mL, 2.50 mmol, 2.5 equiv.) and KO^tBu (7 mg, 0.0624 mmol, 6 mol%) in freshly distilled toluene (2 mL), containing the internal standard (trimethoxybenzene, 0.6 mg/mL) in order to form **4**. This was stirred for 5 min at room temperature before adding **2a** (17 mg, 0.0318 mmol, 3 mol%) and styrene (0.115 mL, 1.00 mmol). The resulting reaction mixture was then stirred in a preheated oil bath at 60 °C for 15 h. The solution was finally cooled to room temperature and an aliquot of the mixture was removed by syringe in order to determine the conversion and the isomeric ratio by ¹H NMR spectroscopy. A conversion of 100 % with a 89:11 AM/M ratio was observed.

Hydroboration of styrene catalyzed by **6a**

In an oven dried Schlenk tube were added **6a** (15 mg, 0.03 mmol, 3 mol%) and toluene (2 mL), containing the internal standard (trimethoxybenzene, 0.6 mg/mL). This was followed by the addition of HBCat (0.266 mL, 2.50 mmol, 2.5 equiv.) and styrene (0.115 mL, 1.00 mmol, 1 equiv.). The resulting reaction mixture was stirred in a preheated oil bath at 60 °C for 15 h. The solution was then cooled to room temperature and an aliquot of the mixture was removed by syringe in order to determine the conversion and the isomeric ratio by ¹H NMR spectroscopy. A conversion of 70 % with a 60:40 AM/M ratio was observed.

Cyclic voltammetry

The cyclic voltammogram of complex **3a** (1 mM in CH₃CN) was recorded with a Voltalab 50 potentiostat/galvanostat (Radiometer Analytical MDE15 polarographic stand, PST050 analytical voltammetry and CTV101 speed control unit) controlled by the Voltmaster 4 electrochemical software. A conventional three-electrode cell (10 cm³) was employed in our experiments with a glassy carbon disk ($s = 0.07 \text{ cm}^2$) set into a Teflon rotating tube as a working electrode, a Pt wire as a counter electrode, and a KCl (3 M)/Ag/AgCl reference electrode (+210 mV vs. NHE). Prior to each measurement, the surface of the glassy carbon electrode was carefully polished with 0.3 μm aluminum oxide suspension (Escil) on a silicon carbide abrasive sheet of grit 800/2400. Thereafter, the glassy carbon electrode was copiously washed with water and dried with paper towel and argon gas. The electrode was installed into the voltammetry cell along with a platinum wire counter electrode and the reference. The 1 mM solution of **3a** was vigorously stirred and purged with O₂-free (sigma Oxiclear cartridge) Ar for 15 min before the voltammetry experiment was initiated, and maintained under an Ar atmosphere during the measurement procedure. The voltammogram was recorded at 23(1) °C with 0.1 M NBu₄PF₆ as supporting and inert electrolyte. The voltage sweep rate was set at 200 mV.s⁻¹, and the cyclic voltammogram was recorded from +0.5 V to -2.2 V vs. Fc/Fc⁺.

Piezometric study⁹⁵

In a thermostatically controlled double-walled Schlenk tube at 20 °C connected to a pressure transducer placed on the top (Figure 5) were added **2a**, KO^tBu, and toluene (12 mL) under argon at atmospheric pressure. The resulting solution was closed and stirred for 5 min. The side-on inlet of the Schlenk was then opened to add HBCat and quickly closed again while starting the record of the pressure profile. Several experiments have been performed, with varying amounts of reagents: (i) **2a** (48.00 mg, 0.09 mmol)/KO^tBu (20.00 mg, 0.178 mmol)/HBCat (0.799 mL, 7.495 mmol, 84 équiv.) in toluene (6 mL), (ii) **2a** (144.00 mg, 0.27 mmol)/KO^tBu (61.00 mg, 0.54 mmol, 2équiv.)/HBCat (60 μL , 0.54 mmol, 2 équiv.) in toluene (12 mL), (iii) **2a** (144.00 mg, 0.27 mmol)/KO^tBu (30.00 mg, 0.267 mmol)/HBCat (29 μL , 0.272 mmol) in toluene (12 mL), (iv) **2a** (144.00 mg, 0.267 mmol)/KO^tBu (61.00 mg, 0.544 mmol, 2 équiv.)/HBCat (29 μL , 0.272 mmol) in toluene (12 mL) and (v) **2a** (144.00 mg, 0.267 mmol)/KO^tBu (30.00 mg, 0.267 mmol)/HBCat (60 μL , 0.54 mmol, 2 équiv.) in toluene (12 mL).

IV.2. Synthetic procedures

Synthesis of [NiCp*(IMes)] **6a**

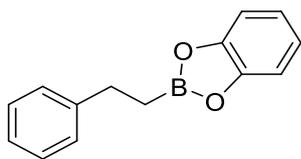
In a glovebox, a schlenk tube was charged with a stir bar and **2a** (300.00 mg, 0.56 mmol). The schlenk tube was then laid down in order to incorporate sparkling orange shavings of KC_8 (84.00 mg, 0.62 mmol) without touching the purple powder. In this position, the schlenk tube was taken out of the glovebox and **2a** was dissolved in THF (10 mL). While straightening the schlenk tube back up, the system was dived into a cool bath at $-78\text{ }^\circ\text{C}$. The heterogenous purple solution was finally stirred for 4 days, letting the temperature slowly increasing. After this time, the dark yellow solution was filtered through a thin pad of Celite under argon and the filtrate was concentrated. The resulting brown powder was dissolved in a small amount of pentane and stored at $-28\text{ }^\circ\text{C}$ overnight. The mother liquor was removed with a syringe and the resulting shining yellow-brown powder was dried under vacuum. **6a** was obtained impure (234 mg, 84 %) but still analyzed by ^1H NMR.

^1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 107.31 (s v.br., 15H, C_5Me_5), 30.35 (s br., 2H, NCH), 5.29 (s br., 4H, *m*-H), 3.57 (s, 6H, *o*-Me), 2.21 (s, 6H, *p*-Me), 1.42 (s, 6H, *o*-Me).

General procedure for the hydroboration of alkenes

In an oven dried Schlenk tube under argon were added [NiCp*Cl(IMes)] **2a** (17 mg, 0.0318 mmol, 3 mol%) and KO^tBu (7 mg, 0.0624 mmol, 6 mol%), and freshly distilled toluene (2 mL), containing the internal standard (trimethoxybenzene, 0.6 mg/mL). This was followed by the addition of HBCat (0.266 mL, 2.50 mmol, 2.5 equiv.) or HBPin (0.363 mL, 2.50 mmol, 2.5 equiv.) and of the desired alkene (1.00 mmol, 1 equiv.). The resulting reaction mixture was stirred in a preheated oil bath at $60\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 h. The solution was then cooled to room temperature and an aliquot of the mixture was removed by syringe in order to determine the conversion and the isomeric ratio by ^1H NMR spectroscopy. The rest of the solution was filtered through a plug of silica that was washed with CH_2Cl_2 . The resulting filtrate was dried under high vacuum to give a pale orange solid (with HBCat) or a pale yellow oil (with HBPin). The purification procedure was performed rapidly because of the fast degradation of the desired products, especially with HBCat.^{101,102} The branched isomer, in particular, was found to be very unstable upon filtration over the silica plug, allowing the isolation of the pure linear isomer with HBCat and generating (in some cases) an increase of the linear/branched ratio with HBPin.

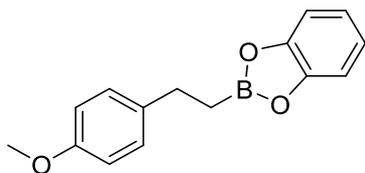
2-(2-Phenylethyl)benzo-1,3,2-dioxaborole¹⁰³



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 89:11 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH₂Cl₂) gave a light orange solid (100 mg, 86 % with **1**;^g 162 mg, 72% with **1**⁺). Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.

¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ 7.29 -7.18 (m, 6H, C₆H₅ and C₆H₄O₂), 7.08-7.05 (m, 2H, C₆H₅ or C₆H₄O₂), 7.00 (m, 1H, C₆H₅), 2.98 (t, ³J = 8.3, 2H, CH₂), 1.66 (t, ³J = 8.3, 2H, CH₂B). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ 148.3 (*ipso*-C₆H₄O₂), 143.8 (C1-C₆H₅), 128.6 (C3,5-C₆H₅), 128.0 (C2,6-C₆H₅), 126.0 (C4-C₆H₅), 122.7 (*m*-C₆H₄O₂), 112.4 (*o*-C₆H₄O₂), 29.8 (CH₂), 13.1 (CH₂B).

2-[2-(4-Methoxyphenyl)ethyl]benzo-1,3,2-dioxaborole¹⁰⁴

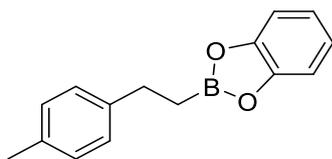


The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 100:0 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH₂Cl₂) gave a light orange solid (214 mg, 85 %). Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.

¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ 7.33-7.30 (m, 2H, *m*-C₆H₄O₂), 7.27 (d, ³J = 8.7, 2H, C2,6-C₆H₄O), 7.18-7.15 (m, 2H, *o*-C₆H₄O₂), 6.93 (d, ³J = 8.7, 2H, C3,5-C₆H₄O), 3.87 (s, 3H, CH₃), 3.03 (t, ³J = 8.1, 2H, CH₂), 1.73 (t, ³J = 8.1, 2H, CH₂B). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃): δ 157.9 (C4-C₆H₄OMe), 148.3 (*ipso*-C₆H₄O₂), 135.9 (C1-C₆H₄OMe), 128.9 (C2,6-C₆H₄OMe), 122.7 (*m*-C₆H₄O₂), 114.0 (C3,5-C₆H₄OMe), 112.4 (*o*-C₆H₄O₂), 55.4 (OCH₃), 28.9 (CH₂).

^g This reaction was performed on a 0.52 mmol scale of styrene.

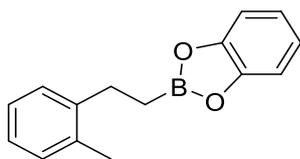
2-[2-(4-Methylphenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole¹⁰⁵



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 89:11 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a light orange solid (204 mg, 86 %). Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 7.33 -7.20 (m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ and $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 3.07 (t, $^3J = 7.8$, 2H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3), 1.77 (t, $^3J = 7.8$, 2H, CH_2B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ 148.3 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 140.7 (*C4*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.4 (*C1*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 129.3 (*C3,5*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 127.9 (*C2,6*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 122.7 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 112.4 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 29.4 (CH_2), 21.1 (CH_3).

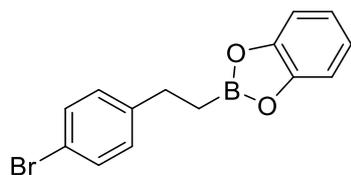
2-[2-(2-Methylphenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 100:0 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a light orange solid (123 mg, 52 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 7.36-7.32 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 7.26-7.18 (m, 6H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$ and $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 3.08 (t, $^3J = 8.4$, 2H, CH_2), 2.48 (s, 3H, CH_3), 1.75 (t, $^3J = 8.4$, 2H, CH_2B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ 148.3 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 141.8 (*C1*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.9 (*C2*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 130.3 (*C3*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 128.0 (*C6*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 126.3 (*C4*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 126.1 (*C5*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 122.7 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 112.4 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 27.1 (CH_2), 19.4 (CH_3).

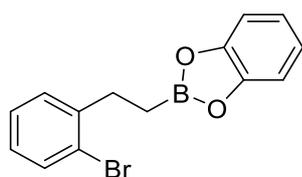
2-[2-(4-Bromophenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole



The compound was prepared as described in the general procedure. 93% conversion with a 85:15 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a light orange solid (121 mg, 40 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.39 (d, $^3J = 8.2$, 2H, C3,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 7.23-7.18 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 7.12 (d, $^3J = 8.2$, 2H, C2,6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 7.09-7.05 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 2.92 (t, $^3J = 8.0$, 2H, CH_2), 1.63 (t, $^3J = 8.0$, 2H, CH_2B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 148.2 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 142.6 (C1- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 131.6 (C2,6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 129.9 (C3,5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 122.8 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 119.7 (C4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 112.5 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 29.3 (CH_2). ^{11}B NMR (128.38 MHz, CDCl_3): δ 35.4.

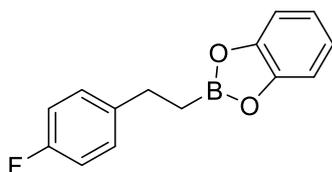
2-[2-(2-Bromophenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 60:40 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a light orange solid (178 mg, 59 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.50 (d, $^3J = 8.0$, 1H, C3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 7.27 (m, 1H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 7.21-7.18 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 7.05-7.00 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 6.79-6.74 (m, 2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 3.05 (t, $^3J = 8.4$, 2H, CH_2), 1.64 (t, $^3J = 8.4$, 2H, CH_2B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 148.3 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 142.8 (C1- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 133.0 (C3- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 129.8 (C6- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 127.8 and 127.7 (C4 and C5- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 124.4 (C2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$), 122.7 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 112.5 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 30.4 (CH_2). ^{11}B NMR (128.38 MHz, CDCl_3): δ 35.6. N.B.: All spectra show additional signals due to the quick degradation of the product in the NMR tube.

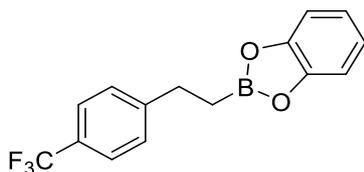
2-[2-(4-Fluorophenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole¹⁰⁶



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 100:0 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH₂Cl₂) gave a light orange solid (198 mg, 79 %). Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.

¹H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ 7.28-7.25 (m, 4H, C_{2,6}-C₆H₄F and *m*-C₆H₄O₂), 7.14-7.12 (m, 2H, *o*-C₆H₄O₂) 7.04-7.00 (m, 2H C_{3,5}-C₆H₄F), 3.01 (t, ³J = 8.0, 2H, CH₂), 1.70 (t, ³J = 8.0, 2H, CH₂B). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 161.4 (d, ¹J_{C,F} = 241.6, C₄-C₆H₄F) 148.3 (*ipso*-C₆H₄O₂), 139.3 (d, ⁴J_{C,F} = 2.6, C₁-C₆H₄F), 139.3 (d, ³J_{C,F} = 8.0, C_{2,6}-C₆H₄F), 122.7 (*m*-C₆H₄O₂), 115.3 (d, ²J_{C,F} = 20.8, C_{3,5}-C₆H₄Me), 112.4 (*o*-C₆H₄O₂), 29.0 (CH₂), 13.1 (br., CH₂B).

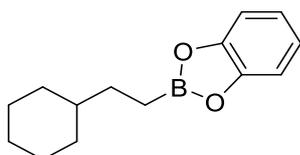
2-[2-(4-(Trifluoromethyl)phenyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole



The compound was prepared as described in the general procedure. 67% conversion with a 80:20 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH₂Cl₂) gave a light orange solid (111 mg, 38 %).

¹H NMR (CDCl₃, 400.13 MHz): δ 7.52 (d, ³J = 8.0, 2H, C_{3,5}-C₆H₄CF₃), 7.35 (d, ³J = 8.0, 2H, C_{2,6}-C₆H₄CF₃), 7.22-7.18 (m, 2H, *m*-C₆H₄O₂), 7.08-7.04 (m, 2H *o*-C₆H₄O₂), 3.02 (t, ³J = 8.0, 2H, CH₂), 1.66 (t, ³J = 8.0, 2H, CH₂B). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CDCl₃): δ 148.3 (*ipso*-C₆H₄O₂), 147.6 (C₁-C₆H₄CF₃) 128.3 (C_{2,6}-C₆H₄CF₃), 125.4 (q, ³J_{C,F} = 3.6, C_{3,5}-C₆H₄CF₃), 122.8 (*m*-C₆H₄O₂), 112.5 (*o*-C₆H₄O₂), 29.7 (CH₂). ¹¹B NMR (128.38 MHz, CDCl₃): δ 35.4.

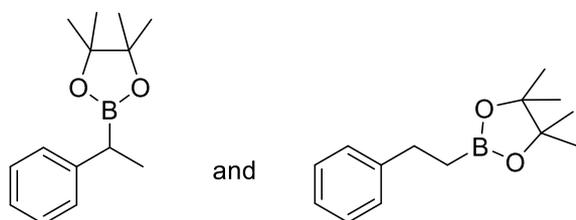
2-[2-(Cyclohexyl)ethyl]-benzo-1,3,2-dioxaborole



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 100:0 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a light orange solid (136 mg, 60 %).

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.20-7.16 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 7.06-7.01 (m, 2H *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 1.77-1.61 (m, 5H, C_6H_{11} and CH_2), 1.52 (m, 2H, C_6H_{11}), 1.27 (t, $^3J = 8.2$, 2H, CH_2), 1.24-1.10 (m, 4H, C_6H_{11}), 0.89 (qd, $^3J = 12.0$, $^2J = 2.4$, 2H, C_6H_{11}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 148.4 (*ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 122.6 (*m*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 112.3 (*o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), 39.8 (*C1*- C_6H_{11}), 33.1 (*C2*, *6*- C_6H_{11}), 31.3 (CH_2), 26.9 (*C4*- C_6H_{11}), 26.5 (*C3,5*- C_6H_{11}), 8.1 (br., CH_2B). ^{11}B NMR (128.38 MHz, CDCl_3): δ 35.9.

2-(1-Phenylethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane¹⁰⁷ and 2-(2-phenylethyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane²²

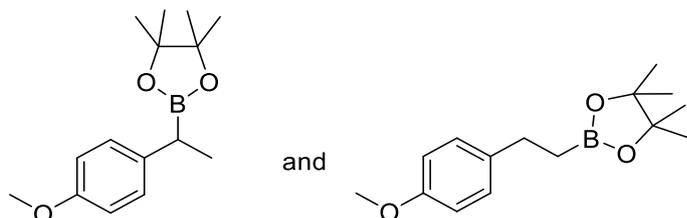


The compounds were prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 26:74 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) resulted in massive decomposition. ^1H NMR data of the crude reaction mixture was in agreement with the literature data.

Branched isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 7.33-7.25 (m, 4H, C_6H_5), 7.19-7.15 (m, 1H, C_6H_5), 2.48 (q, $^3J = 7.5$, 1H, CHCH_3), 1.37 (d, $^3J = 7.5$, 3H, CHCH_3), 1.26 (s, 6H, CH_3), 1.24 (s, 6H, CH_3).

Linear isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 2.79 (t, $^3J = 8.1$, 2H, CH_2), 1.25 (s, 12H, CH_3), 1.19 (t, $^3J = 8.1$, 2H, CH_2). The remaining proton resonances were not assigned since they overlap with those of the major isomer.

2-[1-(4-Methoxyphenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane¹⁰⁷ and 2-[2-(4-methoxy-phenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane²²

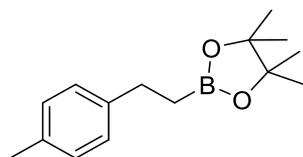


The compounds were prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 26:74 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a pale yellow oil (134 mg, 51 %) that contained a 45:55 mixture of the two isomers. Spectroscopic data of the isolated oil is in agreement with the literature data.

Branched isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.18-7.15 (m, 2H, C_6H_4), 6.85-6.82 (m, 2H, C_6H_4), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 2.40 (q, $^3J = 7.6$, 1H, CHCH_3), 1.33 (d, $^3J = 7.6$, 3H, CHCH_3), 1.24 (s, 6H, CH_3), 1.23 (s, 6H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 157.4 ($\text{C4-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 137.1 ($\text{C1-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 128.7 ($\text{C2,6-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 113.9 ($\text{C3,5-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 83.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 55.3 (OCH_3), 28.1 (CHB), 25.15 and 25.12 (CH_3), 17.9 (CHCH_3).

Linear isomer: ^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 2.72 (t, $^3J = 8.2$, 2H, CH_2), 1.25 (s, 12H, CH_3), 1.14 (t, $^3J = 8.2$, 2H, CH_2B). The remaining proton resonances were not assigned since they overlap with those of the major isomer. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 157.7 ($\text{C4-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 136.7 ($\text{C1-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 129.0 ($\text{C2,6-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 113.7 ($\text{C3,5-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$), 83.3 ($\text{OC}(\text{CH}_3)_2$), 55.3 (OCH_3), 29.2 (CH_2), 24.9 (CH_3), 16.0 (CH_2B).

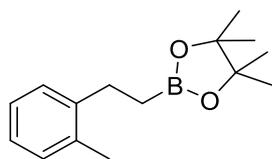
2-[2-(4-Methylphenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane²²



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 99:1 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a pale yellow oil (53 mg, 22 %). Spectroscopic data of the isolated oil is in agreement with the literature data.

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 7.14-7.07 (m, 4H C_6H_4), 2.72 (t, $^3J = 8.1$, 2H, CH_2), 2.32 (s, 3H, CH_3), 1.24 (s, 12H, CH_3), 1.14 (t, $^3J = 8.1$, 2H, CH_2B). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ 141.1 ($\text{C1-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 135.0 ($\text{C4-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 129.0 ($\text{C3,5-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 128.0 ($\text{C2,6-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 83.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 29.6 (CH_2), 25.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 21.1 (CH_3).

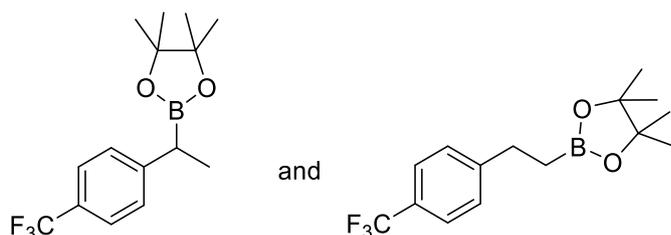
2-[2-(2-Methyl-phenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane¹⁰⁸



The compound was prepared as described in the general procedure. Full conversion with a 100:0 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a pale yellow oil (88 mg, 36 %). Spectroscopic data of the isolated oil is in agreement with the literature data.[†]

¹H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 7.21-7.10 (m, 4H C_6H_4), 2.72 (t, $^3J = 7.8$, 2H, CH_2), 2.32 (s, 3H, CH_3), 1.24 (s, 12H, CH_3), 1.11 (t, $^3J = 7.8$, 2H, CH_2B). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl_3): δ 135.9 ($\text{C}2\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 130.1 ($\text{C}3\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 128.2 ($\text{C}6\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 126.0 ($\text{C}4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 125.7 ($\text{C}5\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$), 83.2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 27.3 (CH_2), 25.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 19.4 (CH_3).

2-[1-(4-trifluoromethylphenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane¹⁰⁹ and 2-[2-(4-trifluoromethylphenyl)ethyl]-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane¹¹⁰



The compounds were prepared as described in the general procedure. 100% conversion with a 13:87 linear/branched ratio was obtained. Purification by filtration through a plug of silica (CH_2Cl_2) gave a yellow oil (237 mg, 95 %) that contained a 12:88 mixture of the two isomers. Spectroscopic data of the isolated oil is in agreement with the literature data.

Branched isomer: ¹H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.52 (d, $^3J = 8.2$, 2H, $\text{C}3,5\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 7.33 (d, $^3J = 8.2$, 2H, $\text{C}2,6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 2.52 (q, $^3J = 7.2$, 1H, CHCH_3), 1.36 (d, $^3J = 7.2$, 2H, CHCH_3), 1.22 (s, 6H, CH_3), 1.21 (s, 6H, CH_3). ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 149.4 ($\text{C}1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 128.1 ($\text{C}2,6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 127.5 (q, $^2J_{\text{C,F}} = 32.0$, $\text{C}4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 125.3 (q, $^3J_{\text{C,F}} = 3.7$, $\text{C}3,5\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 124.7 (q, $^1J_{\text{C,F}} = 270.0$, CF_3), 83.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 24.69 and 24.66 (CH_3), 16.8 (CHCH_3).

Linear isomer: ¹H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 2.81 (t, $^3J = 8.2$, 2H, CH_2), 1.22 (s, 12H, CH_3), 1.16 (t, $^3J = 8.2$, 2H, CH_2). The remaining proton resonances were not assigned since they overlap with those of the major isomer. ¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CDCl_3): δ 148.7 ($\text{C}1\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 128.5 ($\text{C}2,6\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$), 83.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 30.0 (CH_2), 24.9 (CH_3). The remaining carbon resonances were not observed.

V. Références

- (1) Hayler, J. D.; Leahy, D. K.; Simmons, E. M. A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis. *Organometallics* **2019**, *38* (1), 36–46.
- (2) Tamao, K.; Sumitani, K.; Kumada, M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94* (12), 4374–4376.
- (3) Corriu, R. J. P.; Masse, J. P. Activation of Grignard Reagents by Transition-Metal Complexes. A New and Simple Synthesis of Trans-Stillbenes and Polyphenyls. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, No. 3, 144a.
- (4) Miyaura, N.; Suzuki, A. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (7), 2457–2483.
- (5) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. Highly General Stereo-, Regio-, and Chemo-Selective Synthesis of Terminal and Internal Conjugated Enynes by the Pd-Catalysed Reaction of Alkynylzinc Reagents with Alkenyl Halides. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, No. 19, 683.
- (6) V. Farine, V. Krishnamurthy, W. J. S. The Stille Reaction. *Organic Reactions* 2004.
- (7) Kosugi, M.; Shimizu, Y.; Migita, T. Reaction of Allyltin Compounds. II. Facile Preparation of Allyl Ketones via Allyltins. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129* (2), 36–38.
- (8) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. Cross-Coupling of Organosilanes with Organic Halides Mediated by Palladium Catalyst and Tris(Diethylamino)Sulfonium Difluorotrimethylsilicate. *J. Org. Chem.* **1988**, *53* (4), 918–920.
- (9) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20* (36), 3437–3440.
- (10) Matteson, D. S. Boronic Ester Neighboring Groups. *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3* (6), 186–193.
- (11) Candeias, N. R.; Montalbano, F.; Cal, P. M. S. D.; Gois, P. M. P. Boronic Acids and Esters in the Petasis-Borono Mannich Multicomponent Reaction. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 6169–6193.
- (12) Vantourout, J. C.; Miras, H. N.; Isidro-Llobet, A.; Sproules, S.; Watson, A. J. B. Spectroscopic Studies of the Chan-Lam Amination: A Mechanism-Inspired Solution to Boronic Ester Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (13), 4769–4779.
- (13) Brown, H. C. Organoborane-Carbon Monoxide Reactions. Synthesis of Carbon Structures. *Acc. Chem. Res.* **1969**, *2* (3), 65–72.
- (14) Hall, D. G. Structure, Properties, and Preparation of Boronic Acid Derivatives. Overview of Their Reactions and Applications. In *Boronic Acids*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Germany: Weinheim, FRG, 2006; pp 1–99.
- (15) Fu, G. C. Transition Metal-Catalyzed Hydroboration of Olefins. In *Transition Metals for Organic Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 2008; Vol. 2, pp 193–198.
- (16) Männig, D.; Nöth, H. Catalytic Hydroboration with Rhodium Complexes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24* (10), 878–879.
- (17) Brown, H. C.; Gupta, S. K. Hydroboration. XXXIX. 1,3,2-Benzodioxaborole (Catecholborane) as a New Hydroboration Reagent for Alkenes and Alkynes. General Synthesis of Alkane- and Alkeneboronic Acids and Esters via Hydroboration. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97* (18), 5249–5255.
- (18) Kabalka, G. W.; Narayana, C.; Reddy, N. K. Nickel Catalyzed Hydroboration with Catecholborane. *Synth. Commun.* **1994**, *24* (7), 1019–1023.
- (19) Iwadata, N.; Suginome, M. Synthesis of B-Protected β -Styrylboronic Acids via Iridium-

- Catalyzed Hydroboration of Alkynes with 1,8-Naphthalenediaminatoborane Leading to Iterative Synthesis of Oligo(Phenylenevinylene)s. *Org. Lett.* **2009**, *11* (9), 1899–1902.
- (20) Patel, C.; Abraham, V.; Sunoj, R. B. Mechanistic Insights and the Origin of Regioselective Borylation in an Iridium-Catalyzed Alkyl C(Sp³)-H Bond Functionalization. *Organometallics* **2017**, *36* (1), 151–158.
- (21) Caballero, A.; Sabo-Etienne, S. Ruthenium-Catalyzed Hydroboration and Dehydrogenative Borylation of Linear and Cyclic Alkenes with Pinacolborane. *Organometallics* **2007**, *26* (5), 1191–1195.
- (22) Yamamoto, Y.; Fujikawa, R.; Umemoto, T.; Miyaura, N. Iridium-Catalyzed Hydroboration of Alkenes with Pinacolborane. *Tetrahedron* **2004**, *60* (47), 10695–10700.
- (23) Smith, J. R.; Collins, B. S. L.; Hesse, M. J.; Graham, M. A.; Myers, E. L.; Aggarwal, V. K. Enantioselective Rhodium(III)-Catalyzed Markovnikov Hydroboration of Unactivated Terminal Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (27), 9148–9151.
- (24) Vinet, L.; Zhedanov, A. A 'Missing' Family of Classical Orthogonal Polynomials. *J. Phys. A Math. Theor.* **2011**, *44* (8), 085201.
- (25) Production, D. Minerals Information: Platinum-Group Metals. *United States Geogr. Surv.* **1998**, No. 703, 124–125.
- (26) Zhang, G.; Zeng, H.; Wu, J.; Yin, Z.; Zheng, S.; Fettingner, J. C. Highly Selective Hydroboration of Alkenes, Ketones and Aldehydes Catalyzed by a Well-Defined Manganese Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (46), 14369–14372.
- (27) Carney, J. R.; Dillon, B. R.; Campbell, L.; Thomas, S. P. Manganese-Catalyzed Hydrofunctionalization of Alkenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (33), 10620–10624.
- (28) Espinal-Viguri, M.; Woof, C. R.; Webster, R. L. Iron-Catalyzed Hydroboration: Unlocking Reactivity through Ligand Modulation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (33), 11605–11608.
- (29) MacNair, A. J.; Millet, C. R. P.; Nichol, G. S.; Ironmonger, A.; Thomas, S. P. Markovnikov-Selective, Activator-Free Iron-Catalyzed Vinylarene Hydroboration. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 7217–7221.
- (30) Zhang, L.; Peng, D.; Leng, X.; Huang, Z. Iron-Catalyzed, Atom-Economical, Chemo- and Regioselective Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (13), 3676–3680.
- (31) Darcel, C.; Sortais, J.-B. Iron-Catalyzed Reduction and Hydroelementation Reactions. In *Top Organomet Chem*; 2015; pp 173–216.
- (32) Zheng, J.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. [(NHC)Fe(CO)₄] Efficient Pre-Catalyst for Selective Hydroboration of Alkenes. *ChemCatChem* **2014**, *6* (3), 763–766.
- (33) Peng, J.; Docherty, J. H.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. Cobalt-Catalysed Markovnikov Selective Hydroboration of Vinylarenes. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (34), 4726–4729.
- (34) Zhang, H.; Hagihara, S.; Itami, K. Aromatic C–H Borylation by Nickel Catalysis. *Chem. Lett.* **2015**, *44* (6), 779–781.
- (35) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Borylation of Arenes and Indoles via C–H Bond Cleavage. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (30), 6508–6511.
- (36) Liu, X.-W.; Echavarren, J.; Zarate, C.; Martin, R. Ni-Catalyzed Borylation of Aryl Fluorides via C–F Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (39), 12470–12473.
- (37) Adhikari, D.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. Structural Elucidation of a Nickel Boryl Complex. A Recyclable Borylation Ni(II) Reagent of Bromobenzene. *Chem. Commun.* **2007**, No. 43, 4489.
- (38) Prakasham, A. P.; Ghosh, P. Nickel N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Utility in Homogeneous Catalysis. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *431*, 61–100.

- (39) Kumar, A.; Bheeter, L. P.; Gangwar, M. K.; Sortais, J. B.; Darcel, C.; Ghosh, P. Nickel Complexes of 1,2,4-Triazole Derived Amido-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: Synthesis, Theoretical Studies and Catalytic Application. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *786*, 63–70.
- (40) Bheeter, L. P.; Wei, D.; Dorcet, V.; Roisnel, T.; Ghosh, P.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. 1,2,4-Triazole-Based N-Heterocyclic Carbene Nickel Complexes - Synthesis and Catalytic Application. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, No. 31, 5226–5231.
- (41) Sumida, Y.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. Nickel-Catalyzed Borylation of Aryl Cyclopropyl Ketones with Bis(Pinacolato)Diboron to Synthesize 4-Oxoalkylboronates. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (8), 3196–3198.
- (42) Tobisu, M.; Nakamura, K.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Reductive and Borylative Cleavage of Aromatic Carbon–Nitrogen Bonds in N-Aryl Amides and Carbamates. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (15), 5587–5590.
- (43) Hu, J.; Sun, H.; Cai, W.; Pu, X.; Zhang, Y.; Shi, Z. Nickel-Catalyzed Borylation of Aryl- and Benzyltrimethylammonium Salts via C-N Bond Cleavage. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (1), 14–24.
- (44) Basch, C. H.; Cobb, K. M.; Watson, M. P. Nickel-Catalyzed Borylation of Benzylic Ammonium Salts: Stereospecific Synthesis of Enantioenriched Benzylic Boronates. *Org. Lett.* **2016**, *18* (1), 136–139.
- (45) Pereira, S.; Srebnik, M. A Study of Hydroboration of Alkenes and Alkynes with Pinacolborane Catalyzed by Transition Metals. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (19), 3283–3286.
- (46) Gridnev, I. D.; Miyaura, N.; Suzuki, A. Regio- and Stereospecific Preparation of β -(Alkylthio)Alkenyl-1,3,2-Benzodioxaboroles by Nickel-Catalyzed Hydroboration of Thioacetylenes with Catecholborane. *Organometallics* **1993**, *12* (2), 589–592.
- (47) Zaidlewicz, M.; Melier, J. Monohydroboration of Conjugated Dienes, Alkynes and Functionalized Alkynes with Catecholborane Catalyzed by Nickel(II) Chloride and Cobalt(II) Chloride Complexes with Phosphines. *Main Gr. Met. Chem.* **2000**, *23* (12), 765–772.
- (48) Ely, R. J.; Yu, Z.; Morken, J. P. Diastereoselective Ni-Catalyzed 1,4-Hydroboration of Chiral Dienols. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56* (23), 3402–3405.
- (49) Touney, E. E.; Van Hoveln, R.; Buttke, C. T.; Freidberg, M. D.; Guzei, I. A.; Schomaker, J. M. Heteroleptic Nickel Complexes for the Markovnikov-Selective Hydroboration of Styrenes. *Organometallics* **2016**, *35* (20), 3436–3439.
- (50) Vijaykumar, G.; Bhunia, M.; Mandal, S. K. A Phenalenyl-Based Nickel Catalyst for the Hydroboration of Olefins under Ambient Conditions. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (17), 5779–5784.
- (51) Hirano, K.; Yorimitsu, H.; Oshima, K. Nickel-Catalyzed β -Boration of α,β -Unsaturated Esters and Amides with Bis(Pinacolato)Diboron. *Org. Lett.* **2007**, *9* (24), 5031–5033.
- (52) Lillo, V.; Geier, M. J.; Westcott, S. A.; Fernández, E. Ni and Pd Mediate Asymmetric Organoboron Synthesis with Ester Functionality at the β -Position. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7* (22), 4674.
- (53) Li, J. F.; Wei, Z. Z.; Wang, Y. Q.; Ye, M. Base-Free Nickel-Catalyzed Hydroboration of Simple Alkenes with Bis(Pinacolato)Diboron in an Alcoholic Solvent. *Green Chem.* **2017**, *19* (19), 4498–4502.
- (54) Kamei, T.; Nishino, S.; Shimada, T. Ni-Catalyzed Hydroboration and Hydrosilylation of Olefins with Diboron and Silylborane. *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59* (30), 2896–2899.
- (55) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; Brelot, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J.; Ritleng, V. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Nickel Hydride Complex under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (14–15), 2619–2624.
- (56) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; Chetcuti, M. J.; Darcel, C.; Ritleng, V.; Sortais, J. B. Cyclopentadienyl N-Heterocyclic Carbene-Nickel Complexes as Efficient Pre-Catalysts for the Hydrosilylation of Imines. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (12), 3111–3116.

- (57) Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. Imidazolylidenes, Imidazolinyliidenes and Imidazolidines. *Tetrahedron* **1999**, *55* (51), 14523–14534.
- (58) Ritleng, V.; Brenner, E.; Chetcuti, M. J. Preparation of a N-Heterocyclic Carbene Nickel(II) Complex Synthetic Experiments in Current Organic and Organometallic Chemistry. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85* (12), 1646–1648.
- (59) Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Gooßen, L. J.; Artus, G. R. J. Heterocyclic Carbenes: A High-Yielding Synthesis of Novel, Functionalized N-Heterocyclic Carbenes in Liquid Ammonia. *Chem. - A Eur. J.* **1996**, *2* (12), 1627–1636.
- (60) Voges, M. H.; Rømming, C.; Tilset, M. Synthesis and Characterization of 14-Electron Cyclopentadienyl Chromium(II) Complexes Containing a Heterocyclic Carbene Ligand. *Organometallics* **1999**, *18* (4), 529–533.
- (61) Beillard, A.; Bantreil, X.; Métro, T. X.; Martinez, J.; Lamaty, F. A More Sustainable and Efficient Access to IMes·HCl and IPr·HCl by Ball-Milling. *Green Chem.* **2018**, *20* (5), 964–968.
- (62) Fortman, G. C.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. Flexible Cycloalkyl-Substituted N-Heterocyclic Carbenes. *Dalton Trans.* **2010**, *39* (16), 3923–3930.
- (63) Ritleng, V.; Brenner, E.; Chetcuti, M. J. Supplemental Material of Preparation of a N-Heterocyclic Carbene Nickel (II) Complex. Synthetic Experiments in Current Organic and Organometallic Chemistry. **2008**.
- (64) Landers, B.; Navarro, O. Microwave-Assisted Synthesis of (N-Heterocyclic Carbene)Ni(Cp)Cl Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, *380*, 350–353.
- (65) Abernethy, C. D.; Jones, R. A. Reaction of Nickelocene with 1,3-Dimesitylimidazolium Chloride. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596* (1–2), 3–5.
- (66) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of CpNi(NHC)Cl Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, *24* (14), 3442–3447.
- (67) Luca, O. R.; Thompson, B. A.; Takase, M. K.; Crabtree, R. H. Synthesis and Electrochemistry of a Series of Cyclopentadienyl Ni N-Heterocyclic Carbene Compounds. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 79–83.
- (68) Danopoulos, A. A.; Simler, T.; Braunstein, P. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Copper, Nickel, and Cobalt. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (6), 3730–3961.
- (69) Yau, J.; Hunt, K. E.; McDougall, L.; Kennedy, A. R.; Nelson, D. J. Half-Sandwich Nickel(II) Complexes Bearing 1,3-Di(Cycloalkyl)Imidazol-2-Ylidene Ligands. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2171–2178.
- (70) Ritleng, V.; Barth, C.; Brenner, E.; Milosevic, S.; Chetcuti, M. J. Synthesis, Structure, and Solution Dynamics of Pentamethylcyclopentadienyl Nickel Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2008**.
- (71) Bunel, E. E.; Valle, L.; Manriquez, J. M. Pentamethylcyclopentadienyl Acetylacetonate Complexes of Iron(II), Cobalt(II), and Nickel(II). Convenient Synthetic Entries to Mono- η^5 -C₅Me₅ Derivatives. *Organometallics* **1985**, *4* (9), 1680–1682.
- (72) Vogels, C. M.; O'Connor, P. E.; Phillips, T. E.; Watson, K. J.; Shaver, M. P.; Hayes, P. G.; Westcott, S. A. Rhodium-Catalyzed Hydroborations of Allylamine and Allylimines. *Can. J. Chem.* **2001**, *79* (12), 1898–1905.
- (73) MacNair, A. J.; Millet, C. R. P.; Nichol, G. S.; Ironmonger, A.; Thomas, S. P. Markovnikov-Selective, Activator-Free Iron-Catalyzed Vinylarene Hydroboration. *ACS Catal.* **2016**, *6* (10), 7217–7221.
- (74) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Bis(Imino)Pyridine Cobalt-Catalyzed Alkene Isomerization-Hydroboration: A Strategy for Remote Hydrofunctionalization with Terminal Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (51), 19107–19110.

- (75) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Earth-Abundant Transition Metal Catalysts for Alkene Hydrosilylation and Hydroboration. *Nat. Rev. Chem.* **2018**, 2 (5), 15–34.
- (76) Chen, X.; Cheng, Z.; Lu, Z. Iron-Catalyzed, Markovnikov-Selective Hydroboration of Styrenes. *Org. Lett.* **2017**, 19 (5), 969–971.
- (77) Obligacion, J. V.; Chirik, P. J. Highly Selective Bis(Imino)Pyridine Iron-Catalyzed Alkene Hydroboration. *Org. Lett.* **2013**, 15 (11), 2680–2683.
- (78) Chen, J.; Xi, T.; Lu, Z. Iminopyridine Oxazoline Iron Catalyst for Asymmetric Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *Org. Lett.* **2014**, 16 (24), 6452–6455.
- (79) Kerchner, H. A.; Montgomery, J. Synthesis of Secondary and Tertiary Alkylboranes via Formal Hydroboration of Terminal and 1,1-Disubstituted Alkenes. *Org. Lett.* **2016**, 18 (21), 5760–5763.
- (80) Noh, D.; Yoon, S. K.; Won, J.; Lee, J. Y.; Yun, J. An Efficient Copper(I)-Catalyst System for the Asymmetric Hydroboration of β -Substituted Vinylarenes with Pinacolborane. *Chem. Asian J.* **2011**, 6 (8), 1967–1969.
- (81) Noh, D.; Chea, H.; Ju, J.; Yun, J. Highly Regio- and Enantioselective Copper-Catalyzed Hydroboration of Styrenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (33), 6062–6064.
- (82) Schmid, S. C.; Van Hoveln, R.; Rigoli, J. W.; Schomaker, J. M. Development of N-Heterocyclic Carbene-Copper Complexes for 1,3-Halogen Migration. *Organometallics* **2015**, 34 (16), 4164–4173.
- (83) Zhang, L.; Zuo, Z.; Leng, X.; Huang, Z. A Cobalt-Catalyzed Alkene Hydroboration with Pinacolborane. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (10), 2696–2700.
- (84) Zhang, L.; Zuo, Z.; Wan, X.; Huang, Z. Cobalt-Catalyzed Enantioselective Hydroboration of 1,1-Disubstituted Aryl Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (44), 15501–15504.
- (85) Palmer, W. N.; Diao, T.; Pappas, I.; Chirik, P. J. High-Activity Cobalt Catalysts for Alkene Hydroboration with Electronically Responsive Terpyridine and α -Diimine Ligands. *ACS Catal.* **2015**, 5 (2), 622–626.
- (86) Wu, J. Y.; Moreau, B.; Ritter, T. Iron-Catalyzed 1,4-Hydroboration of 1,3-Dienes. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (36), 12915–12917.
- (87) Pereira, S.; Srebnik, M. Transition Metal-Catalyzed Hydroboration of and CCl₄ Addition to Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (4), 909–910.
- (88) Widegren, J. A.; Finke, R. G. A Review of the Problem of Distinguishing True Homogeneous Catalysis from Soluble or Other Metal-Particle Heterogeneous Catalysis under Reducing Conditions. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, 198 (1–2), 317–341.
- (89) Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. Recent Advances in Homogeneous Nickel Catalysis. *Nature* **2014**, 509 (7500), 299–309.
- (90) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J.; Veiros, L. F. C–H Activation of Acetonitrile at Nickel: Ligand Flip and Conversion of N-Bound Acetonitrile into a C-Bound Cyanomethyl Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (39), 13588–13589.
- (91) Ritleng, V.; Oertel, A. M.; Chetcuti, M. J. Half-Sandwich NHC-Nickel(II) Complexes as Pre-Catalysts for the Fast Suzuki Coupling of Aryl Halides: A Comparative Study. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (35), 8153–8160.
- (92) Peñas-Defrutos, M. N.; Bartolomé, C.; Espinet, P. Coordinatively Unsaturated [RhCp^{*}Rf 2] (Cp^{*} = C₅Me₅; Rf = C₆F₃Cl₂-3,5), General Precursor to Cp^{*}-Diaryl and Cp^{*}-Halo-Aryl Rh III Complexes. Observing and Testing the Effect of Cp^{*} as Electronic Buffer. *Organometallics* **2018**, 37 (20), 3533–3542.
- (93) Docherty, J. H.; Peng, J.; Dominey, A. P.; Thomas, S. P. Activation and Discovery of Earth-Abundant Metal Catalysts Using Sodium Tert-Butoxide. *Nat. Chem.* **2017**, 9 (6), 595–600.
- (94) Query, I. P.; Squier, P. A.; Larson, E. M.; Isley, N. A.; Clark, T. B. Alkoxide-Catalyzed

- Reduction of Ketones with Pinacolborane. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (15), 6452–6456.
- (95) Hamdaoui, M.; Desrousseaux, C.; Habbita, H.; Djukic, J. P. Iridacycles as Catalysts for the Autotandem Conversion of Nitriles into Amines by Hydrosilylation: Experimental Investigation and Scope. *Organometallics* **2017**, 36 (24), 4864–4882.
- (96) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; BreLOT, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J. B.; Ritleng, V. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Nickel Hydride Complex under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2619–2624.
- (97) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, 28 (2), 582–586.
- (98) Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. Catalytic Hydrosilylation of the Carbonyl Functionality via a Transient Nickel Hydride Complex. *Organometallics* **2009**, 28 (7), 2234–2243.
- (99) Postigo, L.; Royo, B. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2613–2618.
- (100) Pelties, S.; Herrmann, D.; de Bruin, B.; Hartl, F.; Wolf, R. Selective P4 Activation by an Organometallic Nickel(I) Radical: Formation of a Dinuclear Nickel(II) Tetraphosphide and Related Di- and Trichalcogenides. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (53), 7014–7016.
- (101) Burgess, K.; Van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. Reactions of Catecholborane with Wilkinson's Catalyst: Implications for Transition Metal-Catalyzed Hydroborations of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (24), 9350–9359.
- (102) Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. Reactions of Catecholborane with Iridium Complexes: Molecular Structure of Trans -IrHCl(CO)(Bcat)(PPh₃)₂. *Can. J. Chem.* **1993**, 71 (7), 930–936.
- (103) Blakemore, P. R.; Marsden, S. P.; Vater, H. D. Reagent-Controlled Asymmetric Homologation of Boronic Esters by Enantioenriched Main-Group Chiral Carbenoids. *Org. Lett.* **2006**, 8 (4), 773–776.
- (104) Westcott, S. A.; Blom, H. P.; Marder, T. B.; Baker, R. T. New Homogeneous Rhodium Catalysts for the Regioselective Hydroboration of Alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (23), 8863–8869.
- (105) He, X.; Hartwig, J. F. True Metal-Catalyzed Hydroboration with Titanium. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118 (7), 1696–1702.
- (106) Kanas, D. A.; Geier, S. J.; Vogels, C. M.; Decken, A.; Westcott, S. A. Synthesis, Characterization, and Reactivity of Rhodium(I) Acetylacetonato Complexes Containing Pyridinecarboxaldimine Ligands. *Inorg. Chem.* **2008**, 47 (19), 8727–8735.
- (107) Verma, P. K.; A. S., S.; Geetharani, K. Markovnikov-Selective Co(I)-Catalyzed Hydroboration of Vinylarenes and Carbonyl Compounds. *Org. Lett.* **2018**, 20 (24), 7840–7845.
- (108) Zhang, G.; Wu, J.; Wang, M.; Zeng, H.; Cheng, J.; Neary, M. C.; Zheng, S. Cobalt-Catalyzed Regioselective Hydroboration of Terminal Alkenes. *European J. Org. Chem.* **2017**, 2017 (38), 5814–5818.
- (109) Grayson, J. D.; Partridge, B. M. Mild Cu-Catalyzed Oxidation of Benzylic Boronic Esters to Ketones. *ACS Catal.* **2019**, 9 (5), 4296–4301.
- (110) Gaziäsmiloviä, I.; Casas-Arcé, E.; Roseblade, S. J.; Nettekoven, U.; Zanotti-Gerosa, A.; Kovačević, M.; Časar, Z. Iridium-Catalyzed Chemoselective and Enantioselective Hydrogenation of (1-Chloro-1-Alkenyl) Boronic Esters. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (4), 1014–1018.

Chapitre 3

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,M)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

Table des matières

Partie 1 : Etude des complexes à ligands NHC-thioéthers.....	153
I.1. Introduction.....	153
I.2. Résultats et discussions.....	156
I.2.a) Synthèses des pro-ligands a-d	156
I.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes neutres non chélatés 1a-d	157
I.2.c) Synthèses et caractérisations des complexes cationiques 2a-c	161
I.3. Etude catalytique.....	167
I.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique.....	167
I.3.b) Etude du champ réactionnel avec 2c	170
I.4. Conclusion.....	171
Partie 2 : Etude des complexes ligand NHC-picolyle.....	172
II.1. Introduction.....	172
II.2. Résultats et discussions.....	172
II.2.a) Synthèse du pro-ligand à bras picolyle e	172
II.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes [NiCp(Mes-NHC-(CH ₂)-Py)]L 3e et 4e	172
II.3. Etude catalytique.....	176
II.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique.....	176
II.3.b) Etude du champ réactionnel avec 3e et 4e	177
II.3.c) Hydratation des nitriles catalysée par 3e et 4e	178
II.4. Conclusion.....	180
III. Conclusion générale	180
IV. Partie expérimentale.....	181
IV.1. Materials and methods.....	181
IV. Synthetic procedures.....	186
V. Références.....	197

Partie 1 : Etude des complexes à ligands NHC-thioéthers

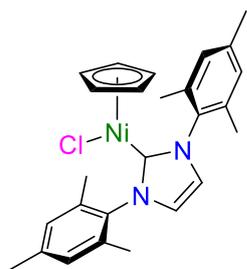
I.1. Introduction

Depuis une dizaine d'années, les complexes de type nickel-NHC sont devenus une classe importante de pré-catalyseurs.¹⁻⁴ Ces avancées résultent d'un côté de la tendance à remplacer les métaux nobles par des métaux 3d abondants et peu onéreux, et les ligands phosphines par les carbènes N-hétérocycliques (NHC), et de l'autre côté de la fascinante réactivité du nickel.^{5,6} Cependant, bien que la gamme d'applications catalysée par des systèmes Ni(NHC) soit vaste, de nombreuses limitations persistent et demandent à être surmontées avant de voir le remplacement des systèmes basés sur le palladium par le nickel. Les principaux défis sont (i) la diminution de la charge catalytique, (ii) l'utilisation de conditions plus douces et (iii) l'utilisation de pré-catalyseurs moins sensibles à l'air et à la température que le Ni(cod)₂ (cod = cycloocta-1,5-diène). Une réponse possible à ces défis repose sur le développement de pré-catalyseurs bien définis de nickel(II) aux propriétés stéréo-électroniques bien réglées.

Dans ce contexte, les efforts de notre équipe ainsi que de quelques autres se sont dirigés vers la diversification des complexes pseudo-trigonaux de type $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{L}(\text{NHC})]^{(+)}$.⁷⁻¹³ Les nombreuses études de leur activité catalytique dans des réactions aussi variées que les couplages croisés de Suzuki ou Kumada,^{9,10,12,14-19} de Buchwald-Hartwig,²⁰ l' α -arylation des cétones,²¹ la polymérisation des alcènes,^{15,22,23} l'hydrothiolation des alcynes²⁴ ou la réduction des liaisons multiples C-Hétéroatome²⁵⁻²⁸ font de ces systèmes des plateformes polyvalentes pour de nombreuses transformations organiques. Des résultats intéressants ont notamment été obtenus pour l'hydrosilylation des aldéhydes et des cétones,²⁵⁻²⁷ un procédé clé en chimie organique qui permet en une seule étape de réduire les groupements carbonyles et de protéger l'alcool résultant,²⁹ mais qui, jusqu'à présent, a été principalement développé avec des métaux nobles.³⁰⁻⁴⁵

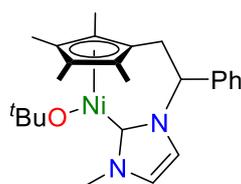
Ainsi, en 2012, notre équipe a décrit que le complexe $[\text{NiCpCl}(\text{IMes})]$ (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, IMes = 1,3-dimesitylimidazol-2-ylidene) était un pré-catalyseur efficace pour l'hydrosilylation d'une large gamme d'aldéhydes et de cétones à température ambiante (T.A.) en présence d'une quantité catalytique de NaHBET₃, et une fréquence de cycle (*turnover frequency* (TOF)) maximale de 390 h⁻¹ pour la réduction du benzaldéhyde (Schéma 1).²⁷ La modularité des N-substituants et des structures dorsales des NHCs étant relativement facile, leur expansion a été rapide. En particulier, le groupe de Royo a simultanément décrit un complexe de nickel(II) à ligand NHC tetraméthylcyclopentadiényle bidentate, $[\text{Ni}(\text{Cp}^*\text{-NHC-Me})(\text{O}^t\text{Bu})]$, capable de catalyser l'hydrosilylation d'aldéhydes (25 °C) et de cétones (100 °C) avec des TOF_{max} de respectivement 2300 et 1068 h⁻¹ pour la réduction du 4-trifluorométhylbenzaldéhyde et du benzaldéhyde (Schéma 1).²¹

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes



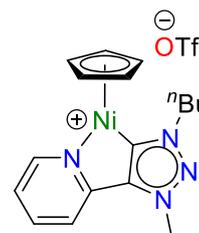
Ritleng *et al.*, 2012
 TOF_{max} = 390 h⁻¹
 avec PhCHO
 1 mol% [Ni], 2 mol% NaHBEt₃
 Ph₂SiH₂ (1 équiv.)
 dans THF à 25 °C

 TOF_{PhCHO} = 390 h⁻¹



Royo *et al.*, 2012
 TOF_{max} = 2300 h⁻¹
 avec 4-CF₃-C₆H₄CHO
 0,5 mol% [Ni]
 PhSiH₃ (1,2 équiv.)
 dans THF à 25 °C

 TOF_{PhCHO} = 1080 h⁻¹
 1 mol% [Ni]



Albrecht *et al.*, 2016
 TOF_{max} = 13 350 h⁻¹
 avec 4-MeO-C₆H₄CHO
 0,02 mol% [Ni]
 PhSiH₃ (1,2 équiv.)
 dans C₂H₄Cl₂ à 60 °C

 TOF_{PhCHO} = 64 h⁻¹
 2 mol% [Ni]

Schéma 1. Pré-catalyseurs de type [Ni(η^5 -C₅R₅)L(NHC)]⁽⁺⁾ précédemment décrits pour l'hydrosilylation d'aldéhydes et/ou de cétones. Calcul des TOFs sur 60 min. Pour le benzaldéhyde, seules les conditions modifiées sont indiquées.

En outre, étant connus comme fort σ -donneur, le carbène carbénique des NHCs forme généralement de fortes liaisons de coordination menant souvent à la formation de complexes plus stables que les espèces de type M–Phosphine. Cependant, la stabilité pouvant inhiber la réactivité, il fallait dans le cas de ligands bidentates trouver un équilibre entre une espèce robuste en solution et active à la fois pour créer des systèmes efficaces en catalyse. Pour ce faire, les ligands polydentates comportant une fonction potentiellement hémilabile apparaissaient comme de bons candidats (Schéma 2).^{46–48}

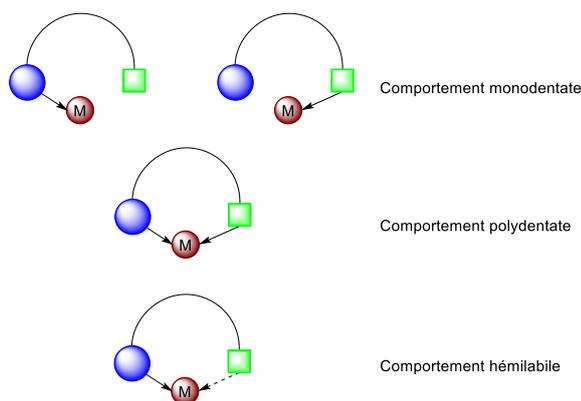


Schéma 2. Liste des comportements possibles d'un ligand.

L'hémilabilité des ligands chélates peut, en effet, être de grande importance dans la génération d'espèces catalytiques très actives. Ceci est particulièrement vrai pour les espèces « NiCp(NHC-Y) », qui ne possèdent de sites de coordination vacants qu'en cas de

décoordination de Y ou de glissement du Cp.⁴⁹⁻⁵² Par exemple, Albrecht a décrit en 2016 un complexe cyclométalé demi-sandwich de nickel à ligand triazolylidène fonctionnalisé par un groupement picolyle pour l'hydrosilylation sélective d'aldéhydes (Schéma 1). Ce dernier peut atteindre un TOF_{max} de $13\,350\text{ h}^{-1}$ avec le 4-méthoxybenzaldéhyde à $60\text{ }^\circ\text{C}$ et un TOF de 64 h^{-1} pour la réduction du benzaldéhyde à $40\text{ }^\circ\text{C}$.⁵³ Dans ce cas-ci, l'important TOF observé à $60\text{ }^\circ\text{C}$ est attribué au bon équilibre entre d'une part, une chélation κ^2 -C,N assez forte du groupement picolyle, capable de protéger le centre métallique en solution et par conséquent, d'augmenter sa durée de vie et d'autre part une labilité suffisante de l'azote permettant la coordination du substrat au métal et sa réaction.²⁶

Dans ce contexte, nous nous sommes demandé si un NHC fonctionnalisé par un groupement thioéther pouvait apporter un effet bénéfique aux réactions catalysées par le nickel. En effet, parmi les NHCs N-fonctionnalisés par un groupement contenant un atome donneur (N,O,P et S) potentiellement hémilabile, les NHCs à fonction thioéther restent une classe marginale de ligands.⁵⁴⁻⁵⁶ Pourtant, le faible pouvoir coordinant des groupements thioéthers fait d'eux de parfaits candidats pour créer de nouveaux systèmes hémilabiles efficaces en catalyse. Selon Huynh,⁵⁵ le soufre manifeste une vaste gamme d'états d'oxydation qui enrichirait davantage la chimie des NHCs. De fait, la liaison thioéther-nickel(II) étant connue pour être intrinsèquement faible,⁵⁷ des systèmes polydentates sont souvent utilisés pour renforcer la coordination du soufre.⁵⁷⁻⁶² D'après la liste de Bierenstiel publiée en 2011,⁵⁴ on retrouve les systèmes possibles suivants : les thioether-NHC, les thiolato-NHC, les thiophène-NHC, les sulfoxide-NHC et les sulfonate-NHC (Figure 1).

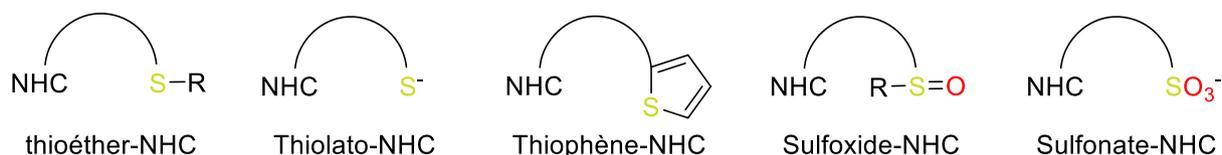


Figure 1. Liste des NHCs comportant un bras soufré.

En outre, dans les rares exemples de complexes bien définis de type $[\text{Ni}(\text{thioéther-NHC})]$ caractérisés structuralement, le ligand potentiellement hémilabile est systématiquement coordonné via le mode κ^1 -C⁶³⁻⁶⁵ à la différence des complexes analogues de palladium et platine qui forment aisément des espèces κ^2 -C,S.⁶⁵⁻⁷⁴

Dans cette partie, nous décrivons les premiers complexes cationiques demi-sandwich de nickel(II) à ligands NHC κ^2 -C,S fonctionnalisés par un groupement thioéther $[\text{NiCp}\{\text{R-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{SR}'\}] (\text{PF}_6)$ (**2a-c**) et leurs précurseurs neutres κ^1 -C, $[\text{NiCpBr}\{\text{R-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{SR}\}]$ (**1a-d**). La coordination du soufre au nickel a été forcée par arrachement de l'halogénure de **1a-c** et sa force a été évaluée par une combinaison d'analyses de résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H à température variable (T.V.), d'études de diffraction des rayons X, de mesures de spectroscopie UV et de calculs DFT.

I.2. Résultats et discussions

I.2.a) Synthèses des pro-ligands a-d

Les sels d'imidazolium sont les précurseurs les plus souvent utilisés pour accéder aux carbènes N-hétérocycliques. En fonction des substituants souhaités, une multitude de voies réactionnelles peut être empruntée.⁷⁵ Les sels d'imidazolium **a**, [Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu]HBr, et **b**, [Mes-NHC-(CH₂)₂SPh]HBr, ont été préparés selon des procédures modifiées des groupes de Poli⁶³ et Braunstein⁵⁶ (Schéma 3) tandis que **c**, [Bn-NHC-(CH₂)₂S^tBu]HBr, et **d**, [Bn-NHC-(CH₂)₂SPh]HBr, ont été préparés selon la méthode de synthèse décrite par le groupe de Bellemin-Lapponnaz (Schéma 3 et 4).⁶⁹

La préparation des sels d'imidazolium [R-NHC-(CH₂)₂SR']HX passe par la quaternarisation de l'atome d'azote non substitué du benzyle ou mésityle imidazole. Pour cela, une première attaque nucléophile de l'imidazole sur le dibromoéthane permet de former, via un mécanisme de type SN₂, les intermédiaires 1-benzyle et 1-mésityle-3-(2-bromoéthyl)imidazolium. La seconde étape consiste à substituer le bromure de la chaîne aliphatique par réaction avec le thiolate désiré. Cette étape est facilement réalisée dans l'acétonitrile à température ambiante en présence soit de thiol activé par la soude (**a** et **b**), soit de 2-méthyl-2-propanethiolate de sodium (**c**). Les sels d'imidazoliums désirés **a**, **b** et **c** ont été obtenus avec des rendements de respectivement 68, 83 et 98^h %.

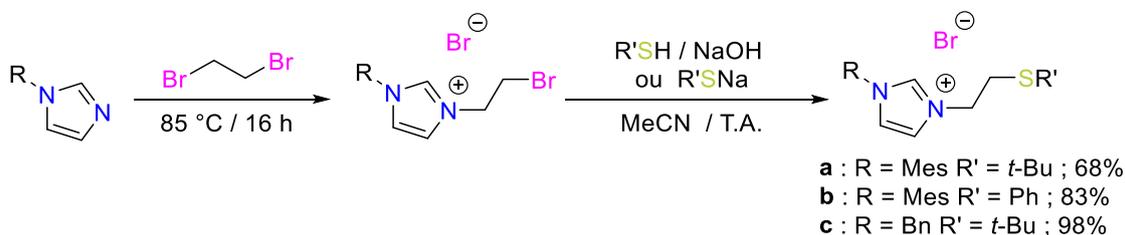


Schéma 3. Voie de synthèse des sels d'imidazolium **a-c**.

Dans le cas de **d**, le 2-chloroéthylthiophénolate étant disponible commercialement, sa réaction avec le N-benzylimidazole en absence de solvant à 150 °C permet d'obtenir directement le chlorure de benzyle-3-(2-phénylthioéthyl)imidazolium avec un rendement de 97%. L'échange du contre ion chlorure dans l'acétone avec KBr permet d'obtenir ensuite quantitativement le bromure de benzyle-3-(2-phénylthioéthyl)imidazolium **d** désiré (Schéma 4).

^h Rendement de **c** d'après la publication de S. Bellemin-Lapponnaz parue dans *Eur. J. Inorg. Chem.* en 2017.

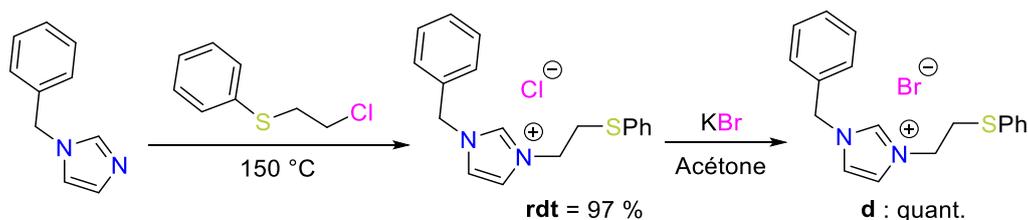


Schéma 4. Voie de synthèse du pro-ligand **d**.

Enfin, l'échange du bromure par un anion non coordonnant (PF_6^-) dans du méthanol à température ambiante nous a permis d'obtenir systématiquement les sels d'imidazolium $[\text{R-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{SR}'](\text{PF}_6)$ **a-PF₆** et **c-PF₆**, utiles pour la synthèse directe des complexes cationiques, avec des rendements supérieurs à 90 % (Schéma 5).

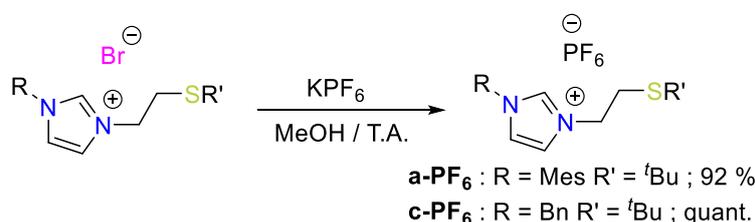


Schéma 5. Synthèse des sels d'imidazolium **a-PF₆**, **b-PF₆** et **c-PF₆**.

Seuls les sels d'imidazolium, **a** et **b**, ont été isolés sous la forme solide (solides jaune-blanchâtre). Les sels **c**, **d**, **a-PF₆** et **c-PF₆** ont été systématiquement obtenus sous la forme d'huiles oranges, probablement en raison de leur forte hygroscopicité. Tous les sels sont stables à l'air et ont été caractérisés par RMN ¹H et, dans le cas de **a-PF₆** et **c-PF₆**, par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

1.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes neutres non-chélatés **1a-d**

Les complexes neutres $[\text{NiCpBr}\{\text{Mes-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{S}^t\text{Bu}\}]$ (**1a**), $[\text{NiCpBr}\{\text{Mes-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{SPh}\}]$ (**1b**) et $[\text{NiCpBr}\{\text{Bn-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{SPh}\}]$ (**1d**) ont été obtenus par réaction du nickelocène avec le sel d'imidazolium approprié **a**,⁶³ **b**⁷¹ ou **d**⁶⁹ dans le THF ou le DME à reflux pendant 20 à 72 h,^{10,12,16,19,22,76-80} avec des rendements allant de 21 à 64% (Schéma 6).

L'emploi d'un four à micro-ondes (2.45 GHz, 110°C)⁸¹ nous a permis conjointement de considérablement diminuer le temps réactionnel à 30 min et d'augmenter les rendements (50 à 84 %). Tous les complexes, y compris $[\text{NiCp}(\text{Bn-NHC}-(\text{CH}_2)_2\text{S}^t\text{Bu})]$ (**1c**) préparé uniquement par voie micro-ondes, sont stables à l'air et ont été caractérisés par spectroscopie RMN, analyses élémentaires, spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) et dans le cas de **1a** et **1d**, par diffraction des rayons X.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

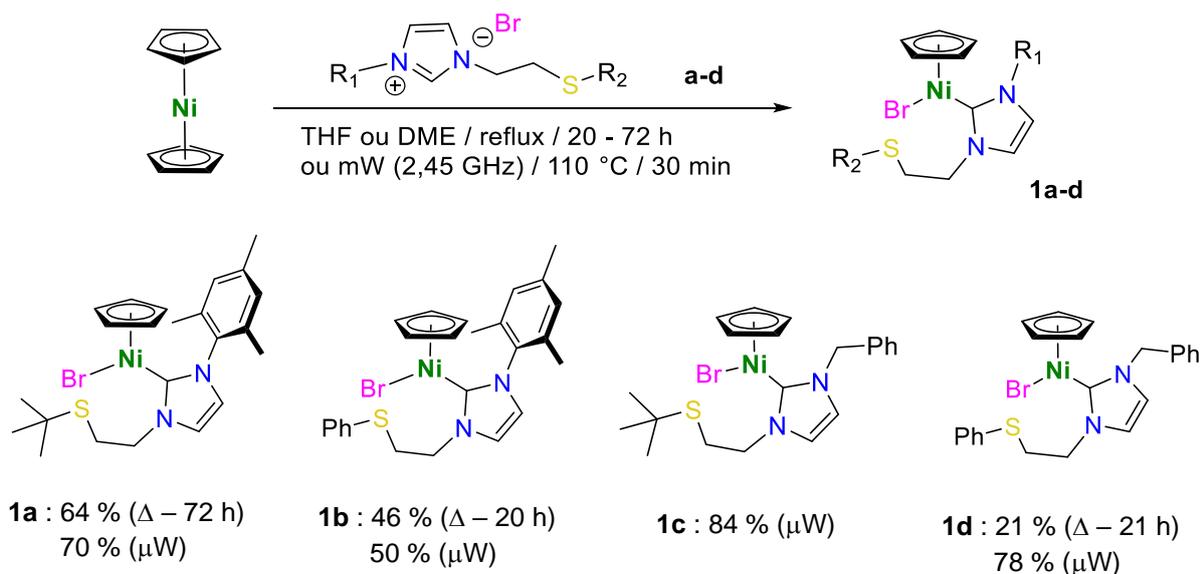


Schéma 6. Synthèse par voie thermique et micro-ondes des complexes neutres **1a-d**.

Les cristaux de **1a** et **1d**, dont les structures sont représentées sur les figures 2 et 3, ont été obtenus à -28 °C dans des mélanges toluène/*n*-hexane et THF/*n*-hexane. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 6 (partie expérimentale). Sans surprise, les structures moléculaires à l'état solide de **1a** et **1d** sont similaires à celles établies pour les complexes de type $[\text{NiCpX}(\text{NHC})]$.^{10,12,16,19,22,76–80} Ainsi, dans les deux complexes, le nickel est lié selon une géométrie planaire trigonale distordue au η^5 -Cp, au NHC et au bromure. La somme des angles, entre les liaisons du nickel, avec le centroïde du Cp, le carbone carbénique du NHC et l'atome de bromure est égale à 360 °. Cependant, il y a des déviations importantes des angles idéaux de 120 ° des structures trigonales, notamment au niveau de l'angle C(1)–Ni–Br qui, comme dans la plupart des structures du même type,^{11,12,19,22,76–80,82} est de $95,2 \pm 0,1$ °. De la même façon, les liaisons nickel-carbone ($1,8805(18)$ (**1a**) et $1,864(3)$ (**1b**))^{10,12,16,19,22,76–80} et nickel-bromure ($2,331(3)$ (**1a**) et $2,310$ Å (**1b**))¹⁶ sont du même ordre de grandeur que celles des complexes de structures similaires de la littérature.

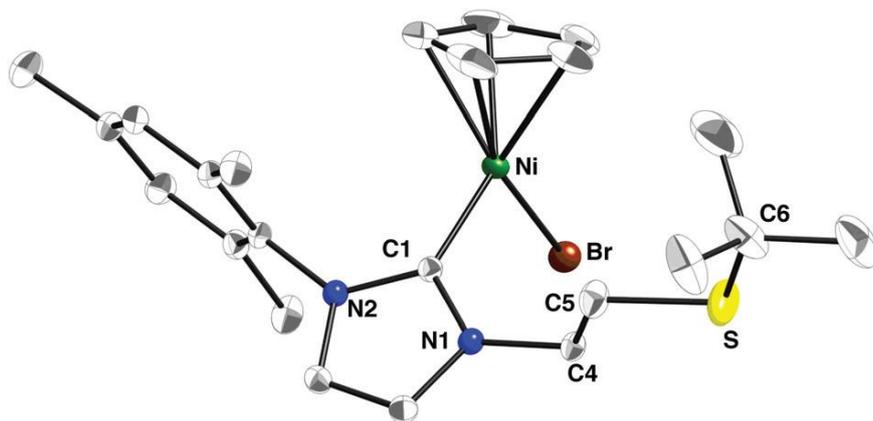


Figure 2. Structure moléculaire de **1a** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Un des carbones du groupement *tert*-butyle est désordonné sur deux positions ; seule une position est montrée. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Les atomes clés sont numérotés. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés avec l'esds entre parenthèses : Ni–C1, 1,8805(18) ; Ni–Br, 2,3314(3) ; C5–S, 1,803(2) ; C6–S, 1,814(3) ; Ni–Cp_{cent}, 1,761 ; C1–Ni–Br, 95,31(5) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 135,2 ; Br–Ni–Cp_{cent}, 129,5 ; C5–S–C6, 104,65(13).

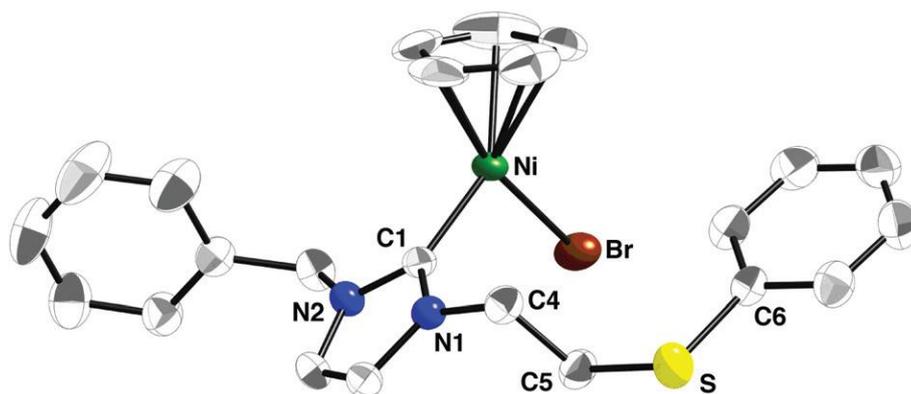


Figure 3. Structure moléculaire de **1d** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Les atomes clés sont numérotés. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés avec l'esds entre parenthèses : Ni–C1, 1,864(3) ; Ni–Br, 2,3099(9) ; C5–S, 1,804(3) ; C6–S, 1,761(3) ; Ni–Cp_{cent}, 1,753 ; C1–Ni–Br, 95,11(8) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 132,3 ; Br–Ni–Cp_{cent}, 132,6 ; C5–S–C6, 106,00(16).

Les caractéristiques spectroscopiques de **1a-d** sont en accord avec les analyses DRX. A l'instar des complexes de type [NiCpX(NHC)] précédemment décrits, les carbones carbéniques sont observés vers 164-166 ppm et les carbones du Cp apparaissent vers 92 ppm en RMN ¹³C. Sur les spectres RMN ¹H, les protons des Cp de **1a** et **1b** sortent sous la forme d'un singulet à 4,8-4,9 ppm, de façon analogues à ce qui a été observé avec d'autres complexes de type [NiCpX(aryl-NHC-alkyl)].^{11,19,22} Les protons des Cp de **1c** et **1d** apparaissent quant à eux entre 5,0 et 5,2 ppm, comme ceux des espèces analogues (bis-alkyl-NHC) ou (benzyl, alkyl-NHC) décrites précédemment.^{11,19,76,82}

rotation libre autour de la liaison N-mésityle est déterminée d'après l'équation de Gutowsky comme étant de l'ordre de $10,8 \pm 0,7$ kcal.mol⁻¹.⁸⁴

$$-\Delta G = RTc \ln \left(\frac{\pi \Delta \vartheta h}{\sqrt{2} k T c} \right)$$

De manière intéressante, la résonance de la chaîne aliphatique NCH₂CH₂S varie également avec la température. En effet, deux signaux intégrant chacun pour deux protons sont observables à température ambiante mais, la température diminuant, ces pics décoalescent à 243 K pour donner quatre signaux intégrant chacun pour un proton à 228 K, de façon semblable aux observations faites à température ambiante pour **1c** et **1d**. A l'aide de la température de coalescence des deux groupements méthylènes, l'énergie libre d'activation (ΔG^\ddagger) de ce processus dynamique est établie comme étant de $11,3 \pm 0,2$ kcal.mol⁻¹.⁸⁴ Ainsi, les deux phénomènes dynamiques requièrent une énergie libre d'activation du même ordre, ce qui suggère que les deux processus sont liés l'un à l'autre et tend à confirmer que la diastéréotopie des protons de la chaîne NCH₂CH₂S (ici à basse température) est probablement due à un encombrant stérique, plutôt qu'à un déplacement du bromure par le soufre, en accord avec les résultats de l'étude DFT de **1d** pour ce phénomène (Schéma 7).

1.2.c) Synthèses et caractérisations des complexes cationiques **2a-c**

Lorsque les complexes neutres **1a** et **1b** sont traités avec 1 équivalent de KPF₆ dans du THF, le bromure est arraché et les complexes cationiques [NiCp{Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu}](PF₆) (**2a**), [NiCp{Mes-NHC-(CH₂)₂SPh}](PF₆) (**2b**) sont isolés, après purification par colonne chromatographie sur colonne de silice éluée avec du THF, sous la forme de solides verts stables à l'air avec des rendements respectifs de 55 et 60 % (Schéma 8).

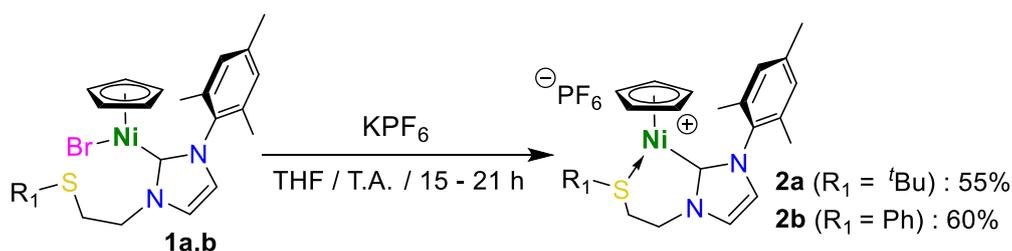


Schéma 8. Synthèse des complexes cationiques C,S-chélatés **2a** et **2b** par abstraction du bromure.

Alternativement, **2a** et [NiCp{Bn-NHC-(CH₂)₂S^tBu}](PF₆) **2c** ont également pu être préparés par réaction du nickelocène avec les sels d'imidazolium hexafluorophosphate (PF₆) **a-PF₆** et **c-PF₆** dans le THF à reflux (Schéma 9). Un rendement similaire est obtenu dans le cas de **2a**, mais il est plus facile d'obtenir un produit analytiquement pur en absence de KPF₆. Ces trois nouveaux complexes ont été entièrement caractérisés par spectroscopie RMN, analyses élémentaires, HRMS et dans le cas de **2a** et **2c**, par DRX sur monocristal.

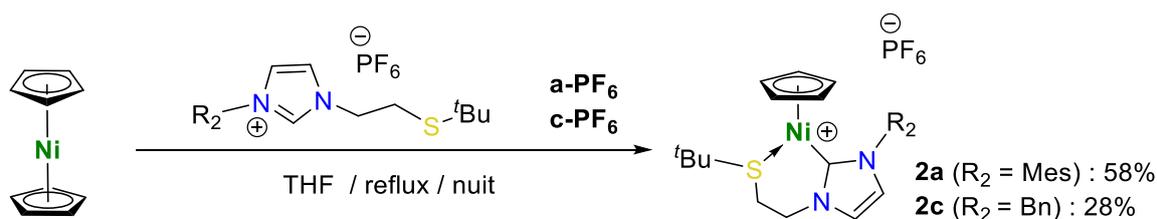


Schéma 9. Synthèse directe des complexes C,S-chélatés cationiques **2a** et **2c** à partir du nickelocène.

Les monocristaux de **2a** et **2c** ont été obtenus à température ambiante, respectivement, dans un mélange CH₂Cl₂/*n*-pentane et THF/*n*-pentane. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 7 (partie expérimentale). Dans les deux structures représentées sur les figures 4 (**2a**) et 5 (**2c**), le nickel est lié au centroïde de η⁵-Cp, au carbone carbénique et au soufre via une géométrie trigonale planaire distordue. Le cycle NiCNC₂S à 6 membres adopte une conformation *bateau* légèrement tordue dont les sommets sont occupés par le nickel et l'atome de carbone C4. L'angle C1–Ni–S est égal à 95,9° pour les deux structures ; une valeur en accord avec celles observées pour l'angle C1–Ni–L de complexes [NiCp⁺L(NHC)]⁽⁺⁾ acycliques où L est un halogène,^{12,16,19,22,76–78} un alkyl⁸⁵ ou un groupement neutre acétonitrile^{10,86} ou acétone.⁸⁷ Des valeurs similaires ont également été rapportées pour un nickelacycle demi-sandwich à 6 membres κ^2 -C,C (94,0°), mais des angles C1–Ni–N plus aigus ont été observés pour des complexes NiCp portant un ligand κ^2 -C,N-picolylimidazolylidène (89.5–91.7°)⁵⁰ ou pyridyltriazolylidène (84.7–84.8°).^{14,53}

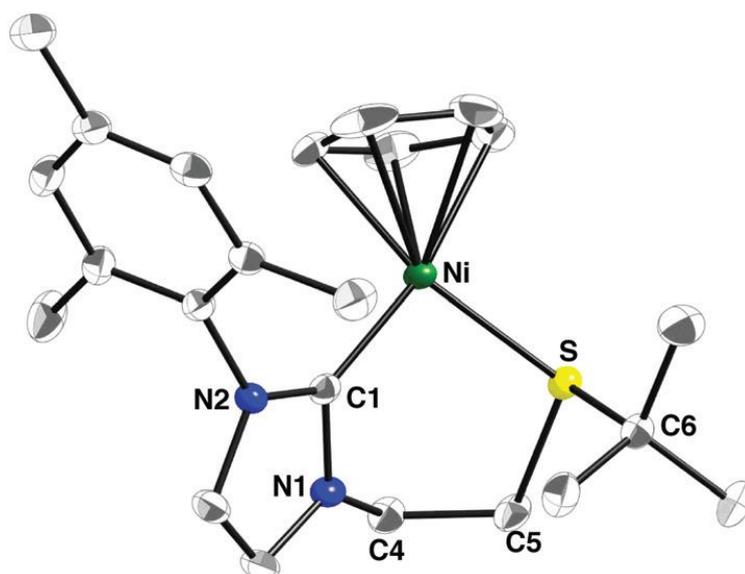


Figure 4. Structure moléculaire du cation de **2a** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Les atomes clés sont numérotés. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés avec l'esds entre parenthèses : Ni–C1, 1,8717(9) ; Ni–S, 2,1984(5) ; C5–S, 1,816(2) ; C6–S, 1,860(2) ; Ni–Cp_{cent}, 1,746 ; C1–Ni–S, 95,93(6) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 135,9 ; S–Ni–Cp_{cent}, 128,0 ; C5–S–Ni 107,68(7) ; C5–S–C6, 101,82(10).

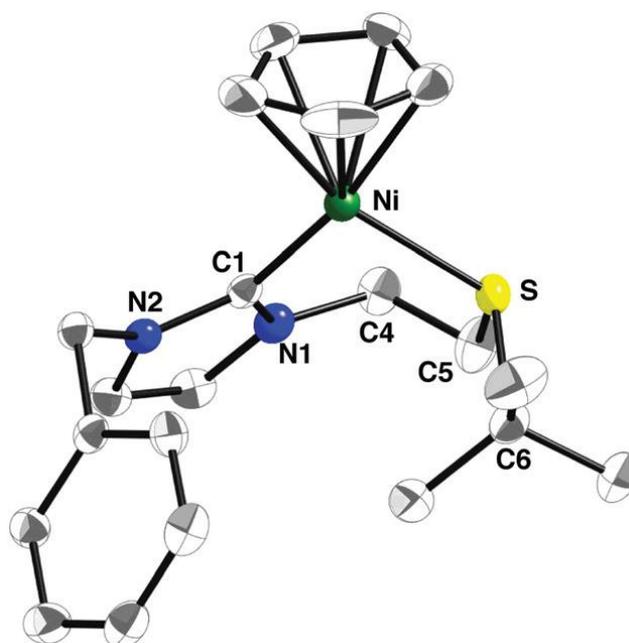


Figure 5. Structure moléculaire du cation de **2c** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Les atomes clés sont numérotés. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés avec l'esds entre parenthèses : Ni–C1, 1,891(3) ; Ni–S, 2,1815(10) ; C5–S, 1,823(4) ; C6–S, 1,855(4) ; Ni–Cp_{cent}, 1,752 ; C1–Ni–S, 95,94(10) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 135,8 ; S–Ni–Cp_{cent}, 126,7 ; C5–S–Ni, 107,35(14) ; C5–S–C6, 103,8(2).

Les longueurs de liaison Ni–S de **2a** (2,198(5) Å) et **2c** (2,1815(10) Å) sont remarquablement courtes comparées aux valeurs trouvées dans d'autres complexes Ni–

Thioéther dans lesquels elles sont typiquement de l'ordre de 2,3 à 2,5 Å.^{57,60,61} Ces valeurs se rapprochent plus de celles trouvées dans des espèces comportant des ligands mixtes thioéther-thiolato,^{57,59} ou thiolato.⁸⁸⁻⁹⁰ Ainsi, des longueurs de liaisons de 2,19 à 2,20 Å ont été observées dans les complexes arylthiolates structuralement très proches, [NiCp(SAr)(NHC)]²⁴ et [NiCp(SAr)(PR₃)],⁹⁰ suggérant par conséquent une interaction forte entre le nickel et le soufre dans **2a** et **2c**.

Etude des spectres RMN ¹H et ¹³C des espèces cationiques

Comme pour **1a-d**, les données spectroscopiques de **2a-c** sont en accord avec les structures de **2a** et **2c**. Le carbone carbénique coordonné au nickel est observé vers 159 ppm sur le spectre RMN ¹³C (CD₂Cl₂ ou CDCl₃) et le Cp est observé vers 93 ppm. Il est important de remarquer que le signal du carbone des espèces cationiques (159 ppm) est blindé par rapport aux espèces neutres (164-166 ppm), indiquant probablement l'augmentation du caractère acide de Lewis du nickel lorsque, dans la sphère de coordination, le bromure est remplacé par l'atome de soufre, plus faiblement σ -donneur (S < Br⁻).⁹¹⁻⁹⁴ Sur le spectre RMN ¹H, les singulets caractéristiques du Cp de **2a** et **2b** sortent respectivement à 4,97 et 4,81 ppm. Le pic du Cp de **2c**, quant à lui, est observé à 5,43 ppm, ce qui est largement déblindé par rapport à celui de **1c** (5,15 ppm),

Cependant, contrairement à ce qui est attendu pour des espèces métallacycliques,^{66-69,71-74,95,96} les spectres RMN ¹H (CD₂Cl₂ ou CDCl₃ ou THF-*d*₈) à température ambiante de **2a** et **2b** montrent la présence des protons de NCH₂CH₂S sous la forme de deux triplets bien définis intégrant chacun pour 2 protons. De façon similaire, le spectre RMN ¹H à température ambiante de **2c** montre ces protons aliphatiques sous la forme de deux signaux, intégrant chacun pour deux protons, mais dans ce cas, ils sont larges et mal définis. Ces observations surprenantes suggèrent le déplacement du soufre par une molécule de solvant et/ou l'inversion rapide du soufre. Afin d'avoir un meilleur aperçu du phénomène mis en jeu, des études DFT modélisant ces deux processus, dans **2a** et **2c**, ont été réalisées par le Dr. A. I. Poblador Bahamonde (Schémas 10 & 11).

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

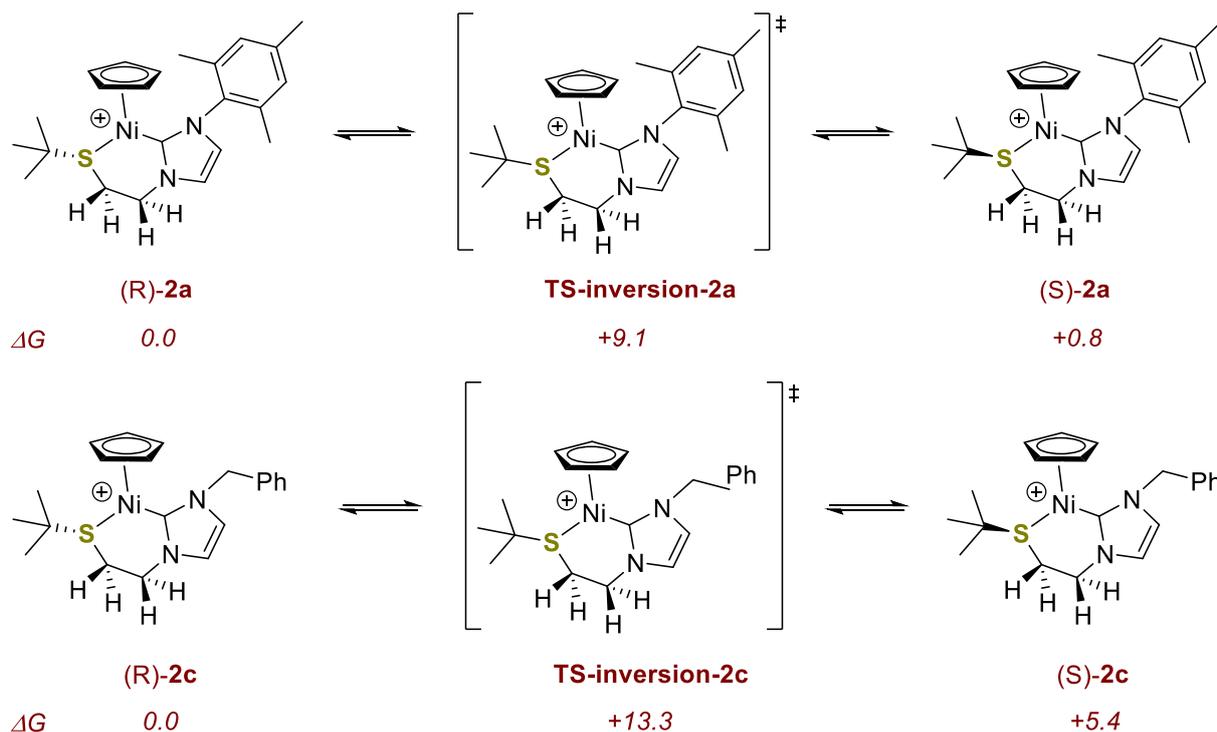


Schéma 10. Calculs DFT modélisant l'inversion du soufre dans du THF pour **2a** et **2c** (valeurs en kcal.mol⁻¹).

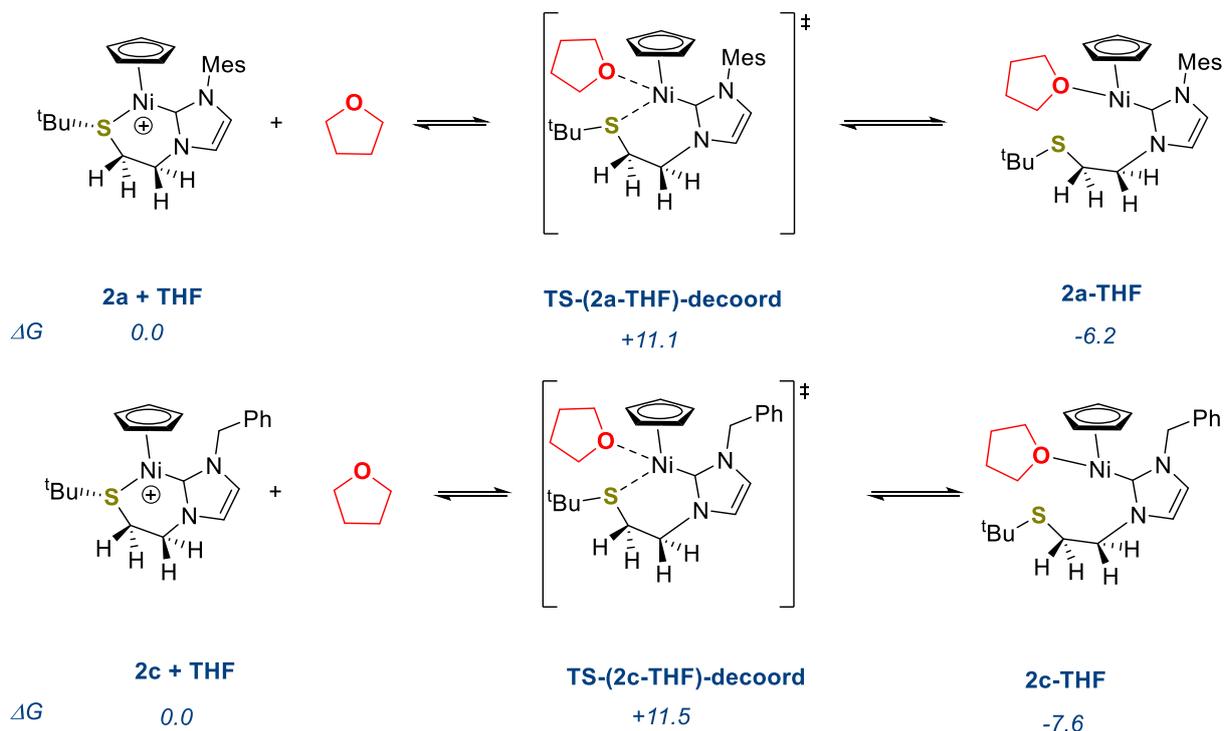


Schéma 11. Calculs DFT modélisant le déplacement du soufre par une molécule de THF pour **2a** et **2c** (valeurs en kcal.mol⁻¹). (Calculs réalisés par le Dr. A. I. Poblador Bahamonde (Univ. Genève)).

Les calculs établissent que l'inversion du soufre est relativement facile dans les deux cas ($+9 \leq \Delta G^\ddagger \leq +13$ kcal.mol⁻¹) (Schéma 11) et même isoénergétique dans le cas de **2a**, ce qui expliquerait le phénomène observé dans des solvants faiblement coordinants tels que CD₂Cl₂ ou CDCl₃.ⁱ Néanmoins, en présence d'un solvant coordinant comme le THF (Schéma 11), l'ouverture du cycle devient compétitive avec l'inversion du soufre, avec une barrière d'activation du même ordre ($\Delta G^\ddagger \approx +11$ kcal.mol⁻¹) et un processus exothermique ($\Delta G^\ddagger \approx -7$ kcal.mol⁻¹).

Afin de voir si ce processus dynamique peut être bloqué à l'échelle de temps de la RMN en baissant la température, une analyse RMN ¹H à T.V. de **2a** a été réalisée dans CD₂Cl₂ entre 298 et 233 K. Les deux triplets de la chaîne soufrée qui intègrent pour deux protons chacun à 298 K dé-coalescent entre 243 et 233 K pour donner 4 signaux intégrant chacun pour un proton. L'énergie libre d'activation (ΔG^\ddagger) pour ce processus, basée uniquement sur la température de coalescence du groupe NCH₂ (≈ 238 K), est d'environ 10,9 kcal.mol⁻¹. A ce stade, étant donné que dans un solvant non coordinant tel que le dichlorométhane, le déplacement du soufre est a priori peu favorable et que, d'après les calculs DFT, la barrière d'inversion du soufre dans **2a** est de l'ordre de $\Delta G^\ddagger = +9,0$ kcal.mol⁻¹, indépendamment du solvant (cf. Schéma 10 et Tableau 9, partie expérimentale), cette valeur expérimentale suggère que l'absence de diastéréotopie des protons de la chaîne aliphatique à température ambiante est ici très probablement due à l'inversion du soufre.

Enfin, l'analyse par spectroscopie UV-visible entre 200 et 800 nm de solutions des complexes neutre **1a** et cationique **2a** à 20 mg/L dans du THF nous a permis d'obtenir le profil d'absorbance UV-visible de ces espèces (Figure 6). Le profil de l'espèce neutre **1a**, représenté en rouge, montre trois bandes d'absorbance à 257, 325 et 493 nm. Le spectre d'absorbance de l'espèce cationique, représenté en vert, montre quatre bandes d'absorbance : trois bandes à 244 nm, 320 nm et 440 nm, d'intensité comparable à celles de **1a** et une dernière plus intense à 294 nm. Par analogie avec l'étude de Tarkka publiée en 2011 sur l'étude de la coordination du soufre et du sélénium au nickel dans des espèces de type [NiTp'CysEt] (Tp' = Hydrobis(3,5-diméthylpyrazo-lyl)benzotriazo-1-lylborate ; CysEt = éthanoate de cystéine),⁹⁷ cette dernière bande suggère la présence de la liaison Ni-S dans **2a**. Ainsi, même dans le THF, l'absence de diastéréotopie à température ambiante serait due à l'inversion du soufre plutôt qu'à son déplacement par le solvant, contrairement à ce que suggère les calculs DFT (vide supra).

ⁱ Les données thermodynamiques d'inversion du soufre sont du même ordre avec CD₂Cl₂ et THF. (Tableau 10, partie expérimentale).

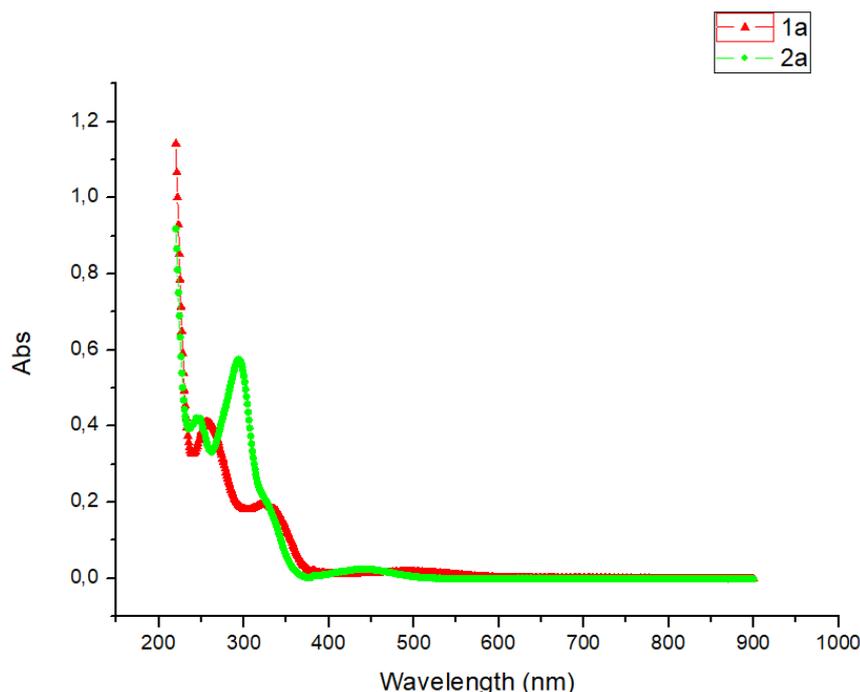


Figure 6. Spectre d'absorbance UV de **1a** (rouge) et **2a** (vert).

I.3. Etude catalytique

II.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique

Cette étude s'est initialement orientée vers l'évaluation de l'activité catalytique des complexes **1-2** pour la réduction du benzaldéhyde avec un équivalent de phénylsilane Ph_2SiH_2 dans du THF chauffé à 70 °C pendant 15 à 22 h (Tableau 1). Mis à part le complexe stériquement encombré **1d** (84%, entrée 7), tous les complexes neutres **1a-c** et le complexe cationique **2a** permettent de réduire totalement le benzaldéhyde avec une charge catalytique de 5 mol% en 22 h (entrées 1, 3, 5, 8). Diminuer le temps réactionnel d'un tiers (15 h) permet de mettre en exergue le complexe le plus actif pour cette transformation. Avec 86 % de conversion, le complexe **1c** est le plus actif parmi les espèces neutres (entrées 2, 4, 6).

Toutefois, cette valeur reste inférieure aux conversions ($\geq 90\%$) obtenues avec les espèces cationiques κ^2 -C,S après 15 h (entrées 9, 10, 11). En particulier, le pré-catalyseur **2c**, comportant un ligand Bn-NHC-(CH_2)₂S^tBu, permet une conversion de 95 % (entrée 11). De plus, la température de la réaction peut être diminuée à 50 °C sans que l'activité de **2c** ne soit significativement affectée (91 %, entrée 12). Cependant, réaliser la réaction à 25 °C diminue significativement la conversion à 68 % (entrée 13), même après 30 h (82 %, entrée 14). En accord avec les tendances observées à 70 °C, les conversions obtenues avec **2a** (58 %) et **2b** (45 %) à température ambiante confirment que **2c** est l'espèce la plus active dans ces conditions (entrées 15 et 16).

Enfin, un test de durée de vie de l'espèce **2c** consistant à réintroduire un équivalent de benzaldéhyde et un équivalent de Ph_2SiH_2 après 15 h de réaction, réalisé à 70 °C, s'est soldé par une conversion de 43 % (par rapport aux 2 équiv. introduits) suggérant la désactivation totale du catalyseur à cette température après 15 h de réaction (entrée 17). En revanche, lorsque le même test est réalisé à température ambiante, le catalyseur reste toujours actif, permettant une conversion de 73% après 30 h (2 x 15) de réaction (entrée 18).

Tableau 1. Hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par **1a-d** et **2a-c**^a.

1. [Ni] (5 mol%) / Ph_2SiH_2 (1 équiv.)
THF / 25 - 70 °C
2. NaOH (2M) / MeOH / T.A. / 2 h

Entrée	Pré-catalyseur	Température (°C)	Temps (h)	Conv. ^b (%)
1	1a	70	22	99
2	1a	70	15	63
3	1b	70	22	96
4	1b	70	15	78
5	1c	70	22	98
6	1c	70	15	86
7	1d	70	22	84
8	2a	70	22	99
9	2a	70	15	92
10	2b	70	15	90
11	2c	70	15	95
12	2c	50	15	91
13	2c	25	15	68
14	2c	25	30	82
15	2a	25	15	58
16	2b	25	15	45
17	2c	70	30 ^c	43

18

2c

25

30°

73

^aMode opératoire : Le pré-catalyseur de nickel (5 mol%) est dissous dans du THF (4 mL) à T.A. suivi de l'addition du benzaldéhyde (1 mmol) et du Ph₂SiH₂ (1 mmol). ^bLes conversions ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H après méthanolyse : 2 M NaOH (2 mL), MeOH (2 mL), T.A., 2 h et extraction avec Et₂O. ^cUn nouvel équivalent de benzaldéhyde et de diphénylsilane a été ajouté après 15 h de réaction.

Cette étude s'est ensuite dirigée vers la comparaison du complexe κ^2 -C,S **2c** avec les complexes de type [NiCp(NHC-Y)] d'Albrecht comportant un ligand triazolilydène fonctionnalisé par un groupement pyridyle²⁶ et de Royo à ligand NHC fonctionnalisé par un groupement tétraméthylcyclopentadiényle,²⁵ qui ont montré jusqu'ici les meilleures activités pour l'hydrosilylation des carbonyles (Schéma 1). Pour ce faire, **2c** a été testé dans les conditions proposées par Albrecht à savoir, dans du 1,2-dichloroéthane (DCE) avec 1,2 équiv. de phénylsilane (PhSiH₃) en présence de 2 mol% de charge catalytique (Tableau 2).⁵³ A 20 °C, une conversion encourageante de 95 % a été observée après 22 h de réaction (TOF = 2,16 h⁻¹, entrée 1). Ce résultat est, en effet, meilleur que les 74 % obtenus avec le complexe d'Albrecht (TOF = 1,68 h⁻¹, entrée 2). Intrigués par la meilleure activité de **2c** dans ces conditions, nous avons décidé d'étudier l'influence du silane et du solvant. L'utilisation du Ph₂SiH₂ dans ces conditions provoque une chute de la conversion à 17 % après 22 h à 25 °C (entrée 3). Au contraire, remplacer le DCE, un solvant cancérigène,⁹⁸ par le THF n'a que très peu d'effets sur l'activité, permettant à la conversion de s'élever à 94 % après 22 h (entrée 4). Bien qu'encourageants, ces résultats restent loin des conversions observées avec le système de Royo dans des conditions similaires (entrée 5).²⁵ Quoi qu'il en soit, nous avons ensuite étudié l'influence de la température pour voir si une amélioration du même ordre qu'à celle observée avec le complexe triazolilydène (TOF = 68 h⁻¹ à 40 °C vs. TOF = 1,68 h⁻¹ à 20 °C ;⁵³ entrées 2 et 8) pouvait se produire avec **2c**. Malheureusement, bien que l'activité de **2c** soit meilleure à 20 °C, des TOF de seulement 22 h⁻¹ dans le DCE et 30 h⁻¹ dans le THF ont pu être observés à 40 °C avec des conversions égales respectivement à 33 et 45 % (entrées 6 et 7).

Tableau 2. Optimisation de l'hydrosilylation avec du benzaldéhyde avec **2c**^a.

1. **2c** (2 mol%) / Silane (1,2 équiv.)
Solvant / 25 - 40 °C

2. NaOH (2M) / MeOH / T.A. / 2 h

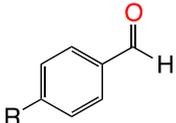
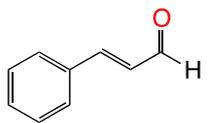
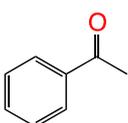
Entrée	Solvant	Silane	Température (°C)	Temps (h)	Conv. ^b (%)	TOF (h ⁻¹)
1	C ₂ H ₄ Cl ₂	PhSiH ₃	20	22	95	2,16
2 ^c	C ₂ H ₄ Cl ₂	PhSiH ₃	20	22	74	1,68
3	C ₂ H ₄ Cl ₂	Ph ₂ SiH ₂	25	22	17	0,39
4	THF	PhSiH ₃	25	22	94	2,14
5 ^d	THF	PhSiH ₃	25	0,083	89	1068
6	C ₂ H ₄ Cl ₂	PhSiH ₃	40	0,75	33	22
7	THF	PhSiH ₃	40	0,75	45	30
8 ^c	C ₂ H ₄ Cl ₂	PhSiH ₃	40	0,75	94	63

^aMode opératoire : **2c** (2 mol%) est dissous dans du THF (4 mL) à T.A. suivi de l'addition du benzaldéhyde (1 mmol) et du silane (1,2 mmol). ^bLes conversions ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H après méthanolyse : 2 M NaOH (2 mL), MeOH (2 mL), T.A., 2 h et extraction avec Et₂O. ^cRésultat obtenu avec le complexe d'Albrecht, voir ⁵³. ^dRésultat obtenu avec 1 mol% du complexe de Royo, voir 25.

I.3.b) Etude du champ réactionnel avec **2c**

L'étude du champ réactionnel a été réalisée avec 2 mol% de **2c** dans du THF à 40 °C pendant 4h (Tableau 3). Dans ces conditions, la réduction du benzaldéhyde s'effectue avec 94 % de rendement (entrée 1). De façon surprenante, le rendement de la réduction du *p*-méthylbenzaldéhyde ne s'élève qu'à 14 % dans les mêmes conditions (entrée 2) alors que la plupart des substituants, tant électro-attracteurs qu'électro-donneurs sont bien tolérés. Ainsi, le *p*-bromo- (entrée 3), le *p*-méthoxy- (entrée 4), le *p*-diméthylamino- (entrée 5), le *p*-acyl- (entrée 6) et le *p*-cyano-benzaldéhyde (entrée 7) sont réduits avec 60 à 99 % de conversion et 38 % à 98 % de rendement isolé. Le cinnamaldéhyde est réduit chimiosélectivement mais avec seulement 17 % de conversion (entrée 8) et l'acétophénone n'a pu être réduit qu'avec 13 % de conversion (entrée 9), soulignant les limites de ce système pour des substrats plus difficiles à réduire.

Tableau 3. Hydrosilylation d'aldéhydes et de l'acétophénone catalysée par **2c**.^a

$ \begin{array}{ccc} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2 & \xrightarrow[\text{2. NaOH (2M) / MeOH / T.A. / 2 h}]{\begin{array}{l} \text{1. } \mathbf{2c} \text{ (2 mol\%)} / \text{PhSiH}_3 \text{ (1,2 \text{ \u00e9quiv.})} \\ \text{THF / 40 }^\circ\text{C / 4 h} \end{array}} & \text{R}_1-\text{C}(\text{OH})(\text{H})-\text{R}_2 \end{array} $				
Entr\u00e9e	Substrats	R	Conv. (%) ^b	Rdt ^c
1		R = H	94	94
2		R = Me	14	10
3		R = Br	60	59
4		R = OMe	65	61
5		R = NMe ₂	> 99	41
6		R = CO ₂ Me	> 99	98
7		R = CN	98	38
8		-	17	-
9		-	13	-

^a Conditions r\u00e9actionnelles : PhSiH₃ (1,20 mmol), substrat (1.00 mmol), **2c** (2 mol%), THF (4 mL) \u00e0 40 \u00b0C pendant 4 h. ^b Conversions d\u00e9termin\u00e9es par RMN ¹H apr\u00e8s m\u00e9thanolyse : 2M NaOH (2 mL), MeOH (2 mL), T.A., 2 h, et extraction \u00e0 l'Et₂O. ^cRendements isol\u00e9s.

I.4. Conclusion

Les meilleures activit\u00e9s observ\u00e9es avec les esp\u00e8ces $\kappa^2\text{-C,S}$ cationiques **2a-c**, particuli\u00e8rement avec **2c**, sugg\u00e8rent un b\u00e9n\u00e9fice induit par l'h\u00e9milabilit\u00e9 du bras thio\u00e9ther du ligand NHC. En effet, comme sugg\u00e9r\u00e9 par nos \u00e9tudes exp\u00e9rimentales et calculs DFT, bien que la coordination du soufre dans **2a-c** ne soit pas aussi fragile que celles g\u00e9n\u00e9ralement observ\u00e9es avec le nickel,⁵⁷⁻⁶² le soufre devrait pouvoir \u00eatre d\u00e9plac\u00e9, permettant \u00e0 la fois de stabiliser le catalyseur au repos et la coordination du substrat au nickel. Cependant, m\u00eame s'il

fonctionne mieux dans le THF que dans le DCE nocif, **2c** reste bien moins performant que le catalyseur de Royo²⁵ et deux fois plus lent que le complexe d'Albrecht à 40 °C.⁵³

Partie 2 : Etude des complexes à ligand NHC-picoyle

II.1. Introduction

Etant donné que les résultats escomptés dans l'étude de l'hydrosilylation d'aldéhydes et de l'acétophénone n'ont pas été obtenus avec les complexes de type $[\text{NiCpL}(\text{R-NHC-Y})]$ ($\text{L} = \text{Br}^-$ ou PF_6^-) comportant un bras potentiellement hémilabile thioéther, nous avons voulu, en parallèle de cette étude, évaluer l'influence d'une coordination plus forte d'un bras picolyle, à priori déjà observée avec le catalyseur structuralement similaire d'Albrecht, pour la même réaction. De plus, tandis que ces ligands ont été beaucoup plus étudiés avec des métaux nobles,^{99,100} ils ne l'ont que très peu été avec le nickel.^{26,101,102}

II.2. Résultats et discussions

II.2.a) Synthèse du pro-ligand à bras picolyle **e**

Pour la synthèse de **e**, dont le chemin réactionnel est résumé sur le schéma 12, nous avons employé la procédure décrite par Danopoulos.¹⁰³ Pour ce faire, une première étape de neutralisation de l'hydrobromure de 2-(bromométhyl)pyridine permet de former la 2-(bromométhyl)pyridine. Puis, après extraction dans l'éther diéthylique, cette dernière est mise à réagir avec la mésitylimidazole dans du méthanol à température ambiante pendant toute une nuit, pour former le produit désiré avec un rendement de 34 % (80 % litt.).

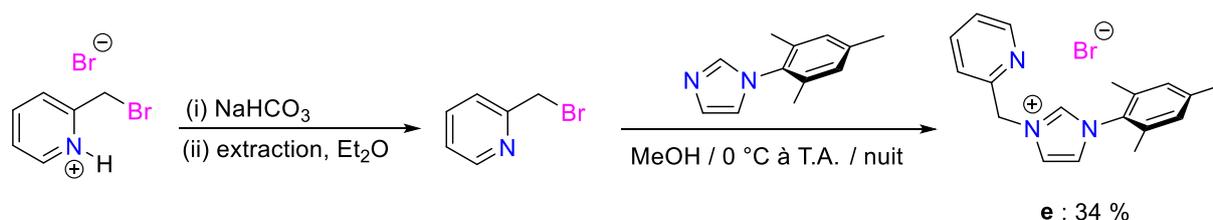


Schéma 12. Synthèse du sel d'imidazolium **e** à partir de la procédure de Danopoulos.¹⁰³

II.2.b) Synthèses et caractérisations des complexes $[\text{NiCp}(\text{Mes-NHC-}(\text{CH}_2)\text{-Py})]\text{L}$ **3e** et **4e**

La réaction du nickelocène avec le sel d'imidazolium (**e**) dans le THF à reflux pendant 4 jours permet d'obtenir $[\text{NiCp}(\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-Py})]\text{Br}$ **3e** avec un rendement de 50 % sous forme d'un solide vert stable à l'air (Schéma 13); couleur surprenante pour un complexe de nickel neutre. L'emploi du four à micro-ondes n'améliore pas le rendement (40 %) mais permet de réduire considérablement le temps de réaction.

Lorsque **3e** est agité dans du THF à température ambiante pendant 20 h en présence de KPF_6 , le complexe $[\text{NiCp}\{\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-Py}\}](\text{PF}_6)$ **4e** est formé de façon quantitative et isolé sous la forme d'un solide vert également.

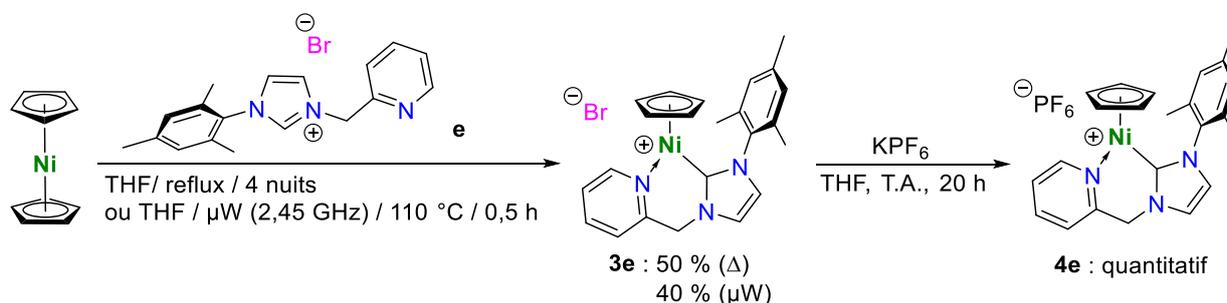


Schéma 13. Synthèse des complexes **3e** et **4e**.

Les deux composés ont été complètement caractérisés par spectroscopie RMN, analyses élémentaires, HRMS et par DRX sur monocristal.

Les monocristaux de **3e** et **4e** ont été obtenus à $-28\text{ }^\circ\text{C}$, respectivement dans un mélange THF/*n*-pentane et une solution de chloroforme. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau 8 (partie expérimentale). Les structures des complexes **3e** et **4e** sont représentées sur les figures 7 et 8. De façon surprenante, les structures de **3e** et **4e** révèlent toutes deux un complexe cationique avec un ligand [Mes-NHC-CH₂-Py] cyclométallé à l'état solide, mettant en exergue le pouvoir coordinant supérieur du bras picolyle par rapport au bras thioéther. Il en résulte, dans les deux complexes, une structure du cation sensiblement identique. Ainsi, les deux centres métalliques adoptent une géométrie trigonale planaire distordue avec l'atome de nickel lié au η^5 -Cp et au ligand (κ^2 -C,N)-picolyle-NHC formant ainsi un cycle à 6 membres. Les cycles adoptent une conformation *bateau* avec les sommets occupés par le nickel et le carbone C4. Dans les deux cas, la somme des angles est égale à 360° . Cependant, comme pour les complexes **1a**, **1d**, **2a** et **2c**, on observe des déviations importantes des angles idéaux de 120° pour des structures trigonales. Ainsi, les angles C1–Ni–N3 dans **3e** et **4e** sont respectivement de $91,50^\circ$ et $92,24^\circ$; des valeurs nettement inférieures à celles des angles C1–Ni–S dans **2a** et **2c** ($95,93^\circ$ et $95,94^\circ$) mais du même ordre que celles des complexes analogues $[\text{NiCp}^+(\text{Ar-NHC-CH}_2\text{-Py})](\text{BF}_4)$ décrits par Valerga ($90,2$ – $91,7^\circ$).¹⁰¹ De la même manière, les liaisons Ni–C1 de **3e** et **4e** ($1,864$ et $1,875\text{ \AA}$) sont du même ordre que celle des complexes $[\text{NiCp}^+(\text{Ar-NHC-CH}_2\text{-Py})](\text{BF}_4)$ de Valerga ($1,867$ – $1,880\text{ \AA}$) et légèrement inférieures à celles de **2a** et **2c** ($1,872$ – $1,891\text{ \AA}$).

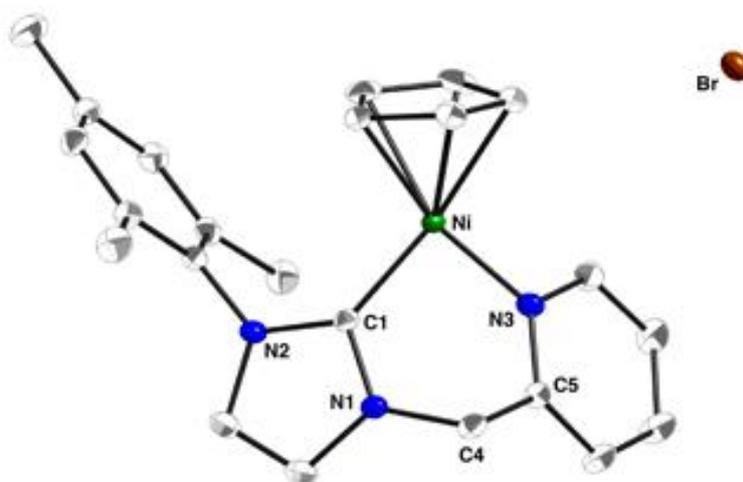


Figure 7. Structure moléculaire de **3e** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Le composé a cristallisé dans le groupe d'espace chiral Orthorhombique P_{212121} . Le paramètre de Flack est égal à 0,026(2). Les atomes clés sont numérotés. Distances (Å) et angles (°) sélectionnés avec l'esds entre parenthèses : Ni–C1, 1,864(3) ; Ni–N3, 1,922(3) ; Ni–Cp_{cent}, 1,751 ; C1–Ni–N3, 91,49(12) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 134,6 ; N3–Ni–Cp_{cent}, 133,9.

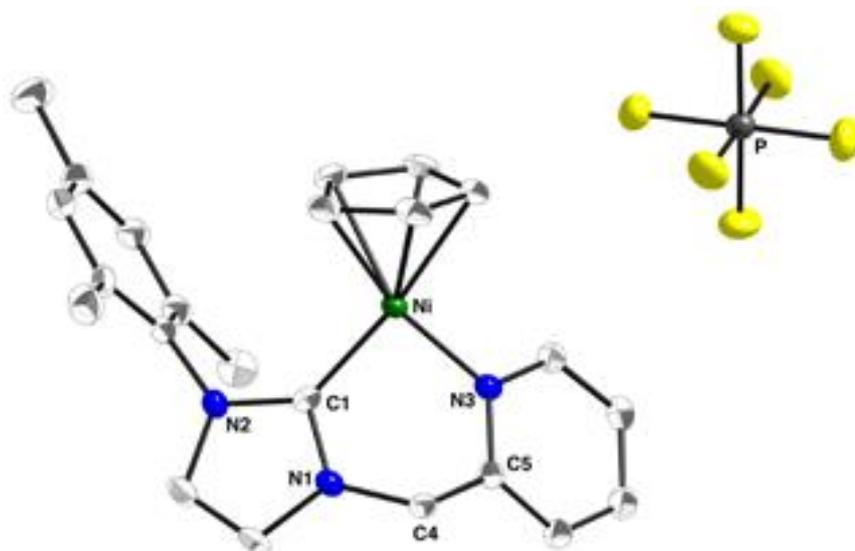


Figure 8. Structure moléculaire de **4e** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Seule la meilleure structure est représentée ici mais il y a deux molécules de ce composé dans l'unité asymétrique P_1 ainsi que deux anions PF_6^- et une molécule de $CHCl_3$. Les fluorures (F1, F2, F3, F4) d'un des PF_6^- sont désordonnés sur deux positions. Les atomes clés sont numérotés. Les distances (Å) et les angles (°) de la molécule représentée avec l'esds entre parenthèses sont répertoriés ici : Ni–C1, 1,875(5) ; Ni–N3, 1,916(4) ; Ni–Cp_{cent}, 1,745 ; C1–Ni–N3, 92,24(2) ; C1–Ni–Cp_{cent}, 133,8 ; N3–Ni–Cp_{cent}, 133,8.

Etude des spectres RMN ^1H à T.V. de **3e** et **4e**

Comme pour **2a** et **2c**, les données spectroscopiques de **3e** et **4e** sont en accord avec leurs structures. Les carbones carbéniques coordonnés au nickel sont observés vers 161-163 ppm sur le spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) et les pics du Cp sont observés vers 92,5 ppm. Sur le spectre RMN ^1H (CDCl_3), les singulets caractéristiques du Cp de **3e** et **4e** sortent tous les deux à 4,99 ppm. Cependant, comme dans le cas de **2a-c**, contrairement à ce qui est attendu pour des espèces métallacycliques,^{67-69,71-74,95,96,104-108} le spectre RMN ^1H à température ambiante de **3e** montre la présence des protons de NCH_2Py sous la forme d'un singulet large intégrant pour deux protons à 6,32 ppm mais mal définis. De façon similaire, le spectre RMN ^1H à température ambiante de **4e** montre ces protons aliphatiques également sous la forme d'un singulet intégrant pour deux protons, cette fois-ci fin et légèrement plus blindé à 5,68 ppm.

De la même manière que pour **2a**, afin d'avoir un meilleur aperçu du phénomène dynamique mis en jeu, des études RMN ^1H à températures variables dans CD_2Cl_2 de **3e** et **4e** ont été réalisées en baissant la température de 298 à 203 K. Avec **3e**, le singulet du méthylène observé à 5,56 ppm à 298 K dans le CH_2Cl_2 décoalesce entre 213 et 208 K pour donner deux signaux intégrant chacun pour un proton (à 5,47 ppm et 5,43 ppm à 203 K). L'énergie libre d'activation (ΔG^\ddagger) pour ce processus, basée uniquement sur la température de coalescence du groupe NCH_2Py (≈ 210 K), est ainsi d'environ 16 kcal.mol $^{-1}$.⁸⁴ Dans le cas de **4e**, en revanche, la décoalescence n'a pas pu être observée indiquant une dynamique rapide du bras picolyle par rapport à l'échelle de temps de la RMN, même à 203 K. Etant donné le faible pouvoir coordinant de l'anion PF_6^- , il est considéré peu probable que ce dernier puisse déplacer l'azote. Ainsi, il est raisonnable de penser que l'absence de diastéréotopie observée pour **4e**, même à basse température soit le résultat de petites oscillations au niveau des angles des liaisons N3-Ni et N1-C4, comme proposé par Valerga pour les complexes analogues $[\text{NiCp}^+(\text{Ar-NHC-CH}_2\text{-Py})](\text{BF}_4)$.¹⁰¹

Dans le cas de **3e**, le même processus pourrait être à l'œuvre même si un échange rapide entre l'azote et le bromure ne peut être exclu malgré la couleur verte du composé à l'état solide et en solution.

II.3. Etude catalytique

II.3.a) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation catalytique

La comparaison de l'activité de **3e** et **4e** (5 mol%) pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde avec du Ph_2SiH_2 dans du THF chauffé à 70 °C pendant 15 h a permis d'établir que, bien qu'il soit moins soluble dans le THF, **3e** était plus actif que **4e** (Tableau 4, entrées 1 et 2). Une explication plausible serait que le groupement picolyle puisse être décoordiné plus aisément en solution dans le cas de **3e**, en raison du pouvoir coordinant supérieur de Br^- (vide supra). Réaliser la réaction à 25 °C pendant 15 h révèle que **3e** (48 %) est moins actif que **2c** (68 %) dans ces conditions (entrées 3 et 4). Toutefois, maintenir la réaction pendant 30 h met en évidence la robustesse de **3e** (95 %) par rapport à **2c** (82 %) (entrées 5 et 6).

Dans les conditions d'Albrecht, à savoir dans du 1,2-dichloroéthane (DCE) à 40 °C pendant 45 min avec 1,2 équiv. de phénylsilane (PhSiH_3) en présence de 2 mol% de charge catalytique, **3e** a permis une conversion de 70 %. Bien que cette dernière soit plus faible que celle observée avec le complexe triazolilydène, elle est tout de même deux fois supérieure à celle observée avec **2c** (entrées 7,8 et 9), semblant mettre en avant un caractère plus bénéfique du bras picolyle par rapport à un bras thioéther. Enfin, après 4 h de réaction dans le THF, les deux complexes cationiques à bras picolyle, **3e** et **4e**, permettent d'obtenir des conversions quasi-totales, tout comme **2c** (entrées 10, 11 et 12).

Tableau 4. Hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par **3e** et **4e**^a.

1. [Ni] / Silane / solvant / 25 - 70 °C
2. NaOH (2M) / MeOH / T.A. / 2 h

Entrée	Pré-catalyseur	Silane	Solvant	Température (°C)	Temps (h)	Conv. ^b (%)
1	3e	Ph_2SiH_2	THF	70	15	99
2	4e	Ph_2SiH_2	THF	70	15	83
3	3e	Ph_2SiH_2	THF	25	15	48
4	2c	Ph_2SiH_2	THF	25	15	68
5	3e	Ph_2SiH_2	THF	25	30	95
6	2c	Ph_2SiH_2	THF	25	30	82
7	3e	PhSiH_3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	40	0,75	70
8	2c	PhSiH_3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	40	0,75	33
9 ^c	Albrecht	PhSiH_3	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	40	0,75	94

10	3e	PhSiH ₃	THF	40	4	92
11	4e	PhSiH ₃	THF	40	4	92
12	2c	PhSiH ₃	THF	40	4	94

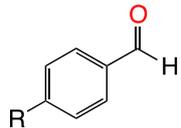
^aMode opératoire : Le pré-catalyseur de nickel est versé dans du THF (4 mL) à T.A. suivi de l'addition du benzaldéhyde (1 mmol) et du silane (1,2 mmol). ^bLes conversions ont été déterminées par spectroscopie RMN ¹H après méthanolyse : 2 M NaOH (2 mL), MeOH (2 mL), T.A., 2 h et extraction avec Et₂O. ^cRésultat obtenu avec le complexe d'Albrecht, voir 26.

II.3.b) Etude du champ réactionnel avec **3e** et **4e**

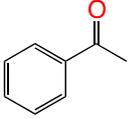
Au vu des derniers résultats obtenus, les activités catalytiques de **3e** et **4e** ont ensuite été étudiées avec un petit panel de substrats dans des conditions analogues à celles employées pour l'étude du champ réactionnel de **2c** (Tableau 5). Excepté pour le 4-méthylbenzaldéhyde (entrée 2) converti à 99 % avec **3e**, contre seulement 14 % avec **2c**, **3e** présente des activités comparables à **2c** (cf. Tableau 3) pour la réduction d'aldéhydes (entrées 1 à 6) mais est plus de deux fois plus actif pour la réduction de l'acétophénone (entrée 7).

Les deux systèmes picolyles semblent également avoir la même réactivité avec les aldéhydes. Ainsi, **3e** et **4e** convertissent le benzaldéhyde et le 4-bromostyrène avec des conversions respectives de 92 et 95 %, et 46 et 50 % (entrées 1 et 3). En revanche, **3e** est deux fois plus actif que **4e** pour la réduction de l'acétophénone (entrée 7).

Tableau 5. Hydrosilylation d'aldéhydes et de cétone catalysée par **3e** et **4e**.^a

Entrée	Substrats	R	Conv. (%) ^{b,c}	Conv. (%) ^d
			avec 3e	avec 4e
1		R = H	92	95
2		R = Me	100(100)	-
3		R = Br	46(21)	50
4		R = OMe	53(30)	-

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

5		R = NMe ₂	100(100)	-
6		R = CO ₂ Me	100(23)	-
7		-	32(20)	18

^aRéactions réalisées dans le THF (4 mL) avec 2 mol% de [Ni], 1,00 mmol de substrat et 1,20 mmol de PhSiH₃ à 40 °C pendant 4 h. ^bConversions déterminées par RMN ¹H avec **3e** après méthanolyse : 2 M NaOH (2 mL), MeOH (2 mL), T.A., 2 h et extraction avec Et₂O. ^cRendement isolé entre parenthèses. ^dConversions déterminées par RMN ¹H avec **4e** après méthanolyse.

II.3.c) Hydratation des nitriles catalysée par **3e** et **4e**

En parallèle à l'étude de l'hydrosilylation des aldéhydes, nous avons réalisé une étude préliminaire de l'activité catalytique des complexes **3e** et **4e** dans la réaction d'hydratation des nitriles en amides correspondantes (Schéma 14).¹⁰²

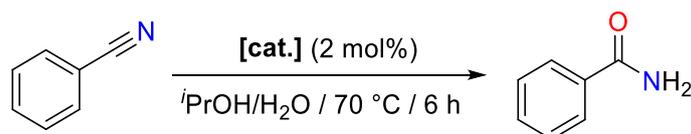


Schéma 14. Hydratation de le benzonitrile en amide correspondante.

Etant donné la présence d'amides dans de nombreuses molécules d'intérêt pharmaceutique et biologiquement actives, et les enjeux écologiques actuels, beaucoup d'intérêts sont portés sur la considération de nouvelles voies de synthèse.¹⁰⁹ Ainsi, dans un esprit de développement de réactions économes en atomes et peu onéreuses, l'emploi d'une voie de synthèse plus simple et rapide que la condensation d'un acide carboxylique sur une amine est désirable. Dans ce contexte, l'hydratation par voie catalytique des fonctions nitriles est une alternative intéressante puisqu'elle permet, en utilisant uniquement de l'eau et une espèce métallique en quantité catalytique, d'efficacement obtenir les fonctions amides correspondantes. L'intérêt, pour cette transformation, d'utiliser un pré-catalyseur à base de nickel composé d'un ligand NHC à bras picolyle serait (i) d'éradiquer l'utilisation des métaux nobles et chers et (ii) d'exploiter l'interaction du groupement picolyle hémilabile avec une molécule d'eau (solvant) via une liaison hydrogène pour promouvoir l'attaque nucléophile de l'eau sur le nitrile comme proposé par Bera pour son système (κ^2 -C,N)-[Ni(R-NHC-CH₂-Py)₂] (Schéma 15) et par d'autres avant avec des systèmes à base de métaux nobles.¹¹⁰⁻¹¹⁷

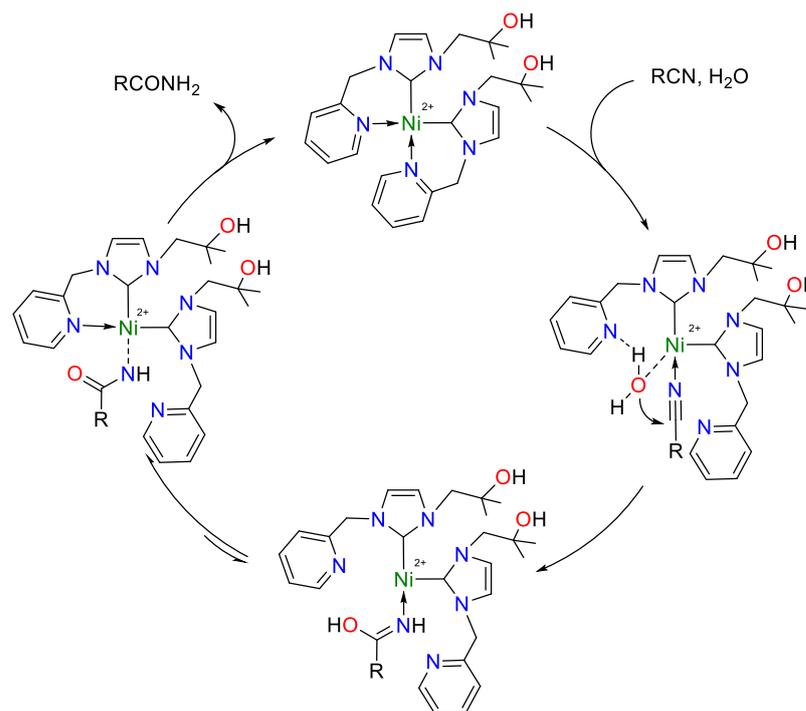


Schéma 15. Mécanisme d'hydratation d'une fonction nitrile proposé par Bera.

Pour ce faire, nous avons tenté d'hydrater le benzonitrile dans un mélange de solvants $\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3/1) en présence de 2 mol% de **3e** et **4e** à 70 °C. Dans ces conditions, ni **3e** – insoluble dans ce milieu réactionnel – ni **4e** – soluble dans les milieux aqueux – ne montrent la moindre activité après 6 h de réaction (Tableau 6, entrées 1 et 2). L'addition de KO^tBu (10 mol%) à **3e**, en revanche, permet d'observer une encourageante conversion de 83 % après 6 h de réaction (entrée 3). De façon satisfaisante, KO^tBu ne montre aucune activité en absence de nickel (entrée 4).

Tableau 6. Hydratation de la benzonitrile catalysée par **3e** et **4e**^a.

Reaction scheme: Benzonitrile (benzene ring with a $\text{C}\equiv\text{N}$ group) reacts with $[\text{Ni}]$ (2 mol%) / Base (x mol%) in $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3/1) at $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h to form benzamide (benzene ring with a $\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ group).

Entrée	Pré-catalyseurs	Base (mol%)	Conv. (%) ^b
1	3e	-	0
2	4e	-	0
3	3e	KO ^t Bu (10)	83
4	-	KO ^t Bu (10)	0

^aCondition réactionnelles : benzonitrile (1 mmol), $[\text{Ni}]$ (2 mol%), $i\text{PrOH}/\text{H}_2\text{O}$ (3/1) (4 mL) à $70\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h. ^bConversions déterminées par RMN ^1H et ^{13}C .

II.4. Conclusion

En substance, **3e** possède une activité similaire à celle de **2c** pour l'hydrosilylation des aldéhydes mais donne un meilleur résultat pour l'hydrosilylation de l'acétophénone, ce qui semble mettre en exergue l'effet bénéfique, pour cette transformation, d'une coordination plus forte de la part du groupement picolyle par rapport aux groupement thioethers, et aller dans le même sens que les observations d'Albrecht malgré la marginalité de l'étude.

III. Conclusion générale

En conclusion, une série de trois complexes de nickel cationiques comportant un ligand NHC à bras thioéther chélaté (κ^2 -C,S) ainsi que leurs homologues (κ^1 -C) neutres ont été décrits pour la première fois. Les liaisons Ni–S sont relativement courtes comparées aux valeurs reportées pour d'autres complexes Ni–Thioéther et se rapprochent plus sensiblement de celles retrouvées dans des complexes arylthiolates de structure similaire, suggérant une forte énergie de liaison entre le nickel et le soufre. Malgré cette force apparente, l'inversion rapide du soufre à température ambiante a été observée à l'aide d'expériences de spectroscopie RMN ^1H à T.V. et de calculs DFT dans un solvant faiblement coordonnant (CH_2Cl_2). De plus, les calculs DFT modélisant l'interaction d'une molécule de THF avec le centre métallique suggèrent un déplacement facile du soufre par un solvant coordonnant ou un substrat. En accord avec ces données, les espèces cationiques (κ^2 -C,S) chélatées ont montré une meilleure activité que leurs analogues neutres pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde,

démontrant ainsi la validité du motif thioéther–NHC hémilabile pour des espèces [NiCp(NHC-Y)].

En complément de cette étude, deux complexes de nickel(II) cationiques comportant un ligand (κ^2 -C,N)-NHC à bras picolyle chélaté ont également été préparés et caractérisés. L'obtention d'un complexe cationique à l'état solide, et probablement en solution même si un équilibre ne peut être exclu au vu du comportement dynamique observé, en présence d'un anion coordinant met en exergue le fort pouvoir coordinant du bras picolyle. Toutefois, ces complexes présentent des activités similaires à celles des complexes soufrés pour l'hydrosilylation des aldéhydes mais sont plus actifs pour l'hydrosilylation de l'acétophénone et plus robustes, ce qui tend à suggérer un effet positif d'une coordination plus forte, en accord avec les résultats d'Albrecht avec des complexes triazolilydène analogues. De plus, un résultat encourageant a pu être obtenu dans l'hydratation des nitriles, soulignant davantage l'intérêt d'utiliser des systèmes hémilabiles en catalyse.

IV. Partie expérimentale

IV.1. Materials et methods

Generalities

Except for the microwave syntheses, all reactions were carried out using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents were distilled from appropriate drying agents under argon. Unless otherwise specified, solution NMR spectra were recorded at 298 K on Bruker Avance I 300 MHz, Bruker Avance III HD 400 MHz or Bruker Avance III 600 MHz spectrometers operating at 300.13, 400.13, 500.13 or 600.13 MHz for ^1H and at 75.47, 100.61, 125.72 or 150.89 MHz for ^{13}C . The chemical shifts are referenced to the residual deuterated or ^{13}C solvent peaks. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz respectively. Elemental analyses were performed by the Service d'Analyses, de Mesures Physiques et de Spectroscopie Optique, Institut de Chimie, UMR 7177, Université de Strasbourg. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF or Bruker micrOTOF-Q mass spectrometer by the Service de Spectrométrie de Masse, Institut de Chimie, UMR 7177 or the Laboratoire de Spectrométrie de Masse BioOrganique, IPHC, UMR 7178 of the Université de Strasbourg. 1-mesityl-3-(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide was synthesized according to the procedure reported in literature and ^1H NMR data correspond to previously reported material.¹¹⁸ 1-benzyl-3-(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide was synthesized according to the procedure reported in literature and ^1H NMR data correspond to previously reported material.¹¹⁸ 1-benzyl-3-(2-tertbutylethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (**c**) was obtained from the procedure reported in the literature and ^1H NMR data correspond to previously reported material.⁶⁹ 1-benzyl-3-(2-phenylethyl)-1H-

imidazol-3-ium bromide (**d**) was obtained from the procedure reported in the literature and all data correspond to previously reported material.⁶⁹ 1-mesityl-3-(2-picolyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (**e**) was obtained from the procedure reported in the literature and ¹H NMR data correspond to previously reported material.^{103,119}

X-ray diffraction studies

Single crystals of **1a**, **1d**, **2a**, **2c**, **3e** and **4e** suitable for X-ray diffraction studies were selected from batches of crystals obtained respectively at $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ from a toluene/*n*-hexane solution, $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ from a THF/*n*-hexane solution, r.t. from a CH_2Cl_2 /*n*-pentane solution, r.t. from a THF/*n*-pentane solution, $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ from a toluene/*n*-hexane solution and room temperature from a chloroform solution. Diffraction data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX II DUO Kappa CCD area detector diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). A summary of crystal data, data collection parameters and structure refinements is given in Tables 6, 7 and 8 (vide infra). The crystal-detector distance was 38 mm. The cell parameters were determined from reflections taken from three sets of twelve frames, each at ten seconds exposure, using APEX2 software. The structures were solved using direct methods with SHELXS-97 and refined against F₂ for all reflections using the SHELXL-97 software.¹²⁰ A semi-empirical absorption correction was applied using SADABS in APEX II. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters, using weighted full-matrix least-squares on F₂. Hydrogen atoms were included in calculated positions and treated as riding atoms using SHELXL default parameters.

Table 6. X-ray crystallographic data and data collection parameters for **2a** and **2c**.

Complex	1a	1d
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₁ BrN ₂ NiS	C ₂₃ H ₂₃ BrN ₂ NiS
Formula weight	506.18	498.11
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
temperature (K)	173(2)	173(2)
a (Å)	9.5279(3)	9.561(4)
b (Å)	12.2430(4)	15.486(6)
c (Å)	12.4761(4)	16.237(5)
α (Å)	105.140(1)	90
β (°)	111.771(1)	113.976(17)
γ (°)	105.415(1)	90
V (Å ³)	1193.08(7)	2196.6(13)
Z	2	4

Dcalcd (Mg.m ⁻³)	1.409	1.506
Absorp coeff (mm ⁻¹)	2.586	2.808
Crystal form, colour	Prism, red	Prism, red
Crystal size (mm)	0.40 x 0.35 x 0.30	0.45 x 0.30 x 0.20
<i>h, k, l_{max}</i>	14, 18, 18	13, 21, 19
<i>T_{min}, T_{max}</i>	0.672, 0.746	0.573, 0.746
Measured refins	38832	30977
Independent refins, <i>R_{int}</i>	8196, 0.0200	6301, 0.0245
Refins with <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	6747	4277
R [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0.0350	0.0409
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.0937	0.1096
GOF on <i>F</i> ²	1.026	1.020

Table 7. X-ray crystallographic data and data collection parameters for **2a** and **2c**.

Complex	2a	2c
Empirical formula	C ₂₃ H ₃₁ N ₂ NiS·F ₆ P	C ₂₁ H ₂₇ N ₂ NiS·F ₆ P
Formula weight	571.24	543.18
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>
temperature (K)	173(2)	173(2)
<i>a</i> (Å)	12.2564(3)	9.2425(2)
<i>b</i> (Å)	15.4610(4)	15.5464(4)
<i>c</i> (Å)	27.1428(7)	16.5839(5)
α(Å)	90	90
β (°)	90	95.409(1)
γ (°)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	5143.5(2)	2372.29(11)
<i>Z</i>	8	4
Dcalcd (Mg.m ⁻³)	1.475	1.521
Absorp coeff (mm ⁻¹)	0.956	3.178
Crystal form, colour	Prism, green	Block, green
Crystal size (mm)	0.25 x 0.20 x 0.18	0.18 x 0.12 x 0.08
<i>h, k, l_{max}</i>	17, 21, 38	10, 16, 18
<i>T_{min}, T_{max}</i>	0.651, 0.746	0.649, 0.753
Measured refins	50260	23312

Independent refins, R_{int}	7498, 0.0370	4166, 0.0330
Refins with $I > 2\sigma(I)$	5579	3634
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.0377	0.0563
$wR(F^2)$	0.0924	0.1510
GOF on F^2	1.082	1.049

Table 8. X-ray crystallographic data and data collection parameters for **3e** et **4e**.

Complex	3e	4e
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ BrN ₃ Ni	2(C ₂₃ H ₂₄ N ₃ Ni)·2(F ₆ P)·CHCl ₃
Formula weight	481.07	1211.63
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic
Space group	P 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	$P\bar{1}$
temperature (K)	173(2)	173(2)
a (Å)	8.9998(7)	13.4192(5)
b (Å)	30.737(3)	13.5600(5)
c (Å)	7.8269(6)	16.3769(7)
α (Å)	90	108.073(2)
β (°)	90	106.467(2)
γ (°)	90	102.321(2)
V (Å ³)	2165.13	2564.09(18)
Z	4	2
Dcalcd (Mg.m ⁻³)	1.476	1.569
Absorp coeff (mm ⁻¹)	2.754	1.037
Crystal form, colour	Prism, green	Prism, green
Crystal size (mm)	0.45 x 0.35 x 0.30	0.22 x 0.20 x 0.10
h, k, l_{max}	12, 44, 10	17, 17, 20
T_{min}, T_{max}	0.669, 0.746	0.761, 0.902
Measured refins	72096	25512
Independent refins, R_{int}	6899, 0.0222	11615, 0.0704
Refins with $I > 2\sigma(I)$	6728	7386
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0.0344	0.0801
$wR(F^2)$	0.0714	0.2158
GOF on F^2	1.243	1.013

DFT computational details

All geometries were fully optimized in gas phase at the B3PW91 level¹²¹ of theory without any constraints at 298 K and 1 atm using a fine integration grid. The Berny algorithm was used for geometry optimizations¹²². The SDD relativistic effective core potentials (ECPs)^{123–125} and the associated basis sets was used for Ni and S, with an additional set of f-orbital and d-orbital polarisation functions, respectively.¹²⁶ The remaining atoms (C, H, N, and O) were represented by a 6-31G(d,p) People basis.^{127,128} Frequency calculations were performed at the same level for all reactants, products and transition states to confirm minima (no imaginary frequencies) and first order saddle points (one imaginary frequency representing the desired reaction coordinate), respectively. Furthermore, transition states were further confirmed by intrinsic reaction coordinates (IRC)^{129–131} and subsequent geometry optimizations. Single point energies were calculated on the optimized structures at 298 K and 1 atm at the M06L level of theory,¹³² a method in which dispersion effects are included in the parameterization scheme. The Karlsruhe triple- ζ Gaussian basis set def2-TZVPP was used for all atoms.^{133,134} Solvents effects were assessed through the integral equation formalism variant of the polarizable continuum model (IEFPCM)¹³⁵ with default parameters for toluene and UFF radii. Solution phase zero-point corrected energies, enthalpies and Gibbs free energies were obtained by adding the respective gas-phase thermodynamic contributions to the single-point solution phase energies. All calculations were performed by using the Gaussian 09 package; revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

Table 9. ΔG energies, in kcal/mol, in gas phase and single point solvent (benzene) for the monodentate to bidentate process of **1d**.

	1d	TS-(Ni-S)-coord	1d⁺Br⁻
ΔG (gas phase)	0.0	+23.9	+19.0
ΔG (solvent)	0.0	+22.6	+13.5

Table 10. ΔG energies, in kcal/mol, in gas phase and single point solvent for the 186ulphur inversion process of (*R*)-**2a** and (*R*)-**2c**.

	(<i>R</i>)- 2a	TS-inversion	(<i>S</i>)- 2a
ΔG (gas phase)	0.0	+7.8	+0.5
ΔG (solvent = THF)	0.0	+9.1	+0.8
ΔG (solvent = DCM)	0.0	+9.0	+0.7
	(<i>R</i>)- 2c	TS-inversion	(<i>S</i>)- 2c
ΔG (gas phase)	0.0	+11.3	+4.1
ΔG (solvent = THF)	0.0	+13.3	+5.4
ΔG (solvent = DCM)	0.0	+13.2	+5.4

Table 11. ΔG energies, in kcal/mol, in gas phase and single point solvent (THF) for the solvent coordination process of **2a** and **2c**.

	2a + THF	TS-(2c -THF)-coord	2a + THF
ΔG (gas phase)	0.0	+24.0	+11.7
ΔG (solvent)	0.0	+11.1	-6.2
	2c + THF	TS-(2c -THF)-coord	2c + THF
ΔG (gas phase)	0.0	+27.4	+10.7
ΔG (solvent)	0.0	+11.5	-7.6

IV. 2. Synthetic procedures

1-mesityl-3-(2-tertbutylthio)ethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (**a**)

a was prepared according to a modified procedure. NaOH (0.756 g, 1.5 equiv.) was added to a solution of ^tBuSH (451 μ L, 1.5 equiv.) in MeCN (30 mL). The resulting mixture was stirred at r.t. for 30 min prior the addition of 1-mesityl-3-(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (1 g, 2.67 mmol). After stirring at R.T. for 15 h, the solvent was removed under vacuum and the resulting orange oil extracted with CH₂Cl₂ (30 mL). The collected organic phase was triturated in Et₂O and filtered through Büchner. The filtrate was finally concentrated to give **a** (0.702 g, 1.83 mmol, 68 %) as a white-orangish hygroscopic solid. The obtained ¹H NMR spectrum is in agreement with the previously reported data.⁶³

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃): δ 10.21 (s, 1 H, NCHN), 7.88 (s, 1 H, NCH), 7.10 (s, 1 H, NCH), 7.01 (s, 2H, *o*-H), 4.98 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, NCH₂), 3.21 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, SCH₂), 2.32 (s, H, *p*-CH₃), 2.09 (s, 6 H, *o*-CH₃), 1.31 (s, 9 H, S^tBu).

1-mesityl-3-(2-phenylthio)ethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (b)

b was synthesized according to a modified procedure.⁵⁶ 1-mesityl-3-(2-bromoethyl)-1H-imidazol-3-ium bromide (1 g, 2.68 mmol) was dissolved in distilled acetonitrile (30 mL) containing NaOH (0.40 g, 1.5 equiv.) and thiophenol (0.41 mL, 1.5 equiv). After stirring for 15 hours at ambient temperature under argon, the volatiles were removed under reduced pressure. The solid residue was suspended in CH₂Cl₂ and filtered through celite. After evaporation of the solvent, the brown oil was triturated in Et₂O to give 0.9 g (2.23 mmol, 83 %) of a whitish solid after filtration. The obtained ¹H NMR spectrum is in agreement with previously reported data for the iodide salt.⁵⁶

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) 8.71 (s, 1H, CH_{imid}), 7.66-7.65 (m, 1H, CH_{imid}), 7.29-7.13 (m, 5H, CH_{benz}, *m*-H), 6.93 (s, 1H, CH_{imid}), 4.57 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH₂), 3.42 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂S), 2.27 (s, 3H, *p*-CH₃), 1.95 (s, 6H, *o*-CH₃).

1-mesityl-3-(2-tertbutylthio)ethyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (a-PF₆)

a (1.926 g, 4.8 mmol) was treated with KPF₆ (0.880 g, 1 equiv.) in MeOH (15 mL) at r.t. for 21 h. The solution was filtered, and the solvent removed from the filtrate to give **a-PF₆** (0.813 g) as a brown oil (0.81 g, 1.82, 92 %).

¹H NMR (300 MHz, THF-*d*₈): δ 9.71 (s, 1 H, NCHN), 7.58 (s, 1 H, NCH), 7.07 (s, 1 H, NCH), 6.82 (s, 2H, *o*-H), 4.92 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, NCH₂), 3.21 (t, *J* = 6 Hz, 2 H, SCH₂), 2.32 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.09 (s, 6 H, *o*-CH₃), 1.33 (s, 9 H, S^tBu).

FT-IR: $\nu_{P-F} = 815, 555 \text{ cm}^{-1}$

1-benzyl-3-(2-tertbutylthio)ethyl)-1H-imidazol-3-ium hexafluorophosphate (c-PF₆)

c (1.489 g, 4.2 mmol) was treated with KPF₆ (0.85 g, 1 equiv.) in MeOH at r.t. overnight. The solution was filtered, and the solvent removed from the filtrate to give **c-PF₆** as a brown oil (1.76 g, 4.2 mmol, quant.).

HR-MS (ESI): *m/z* [M]⁺ calcd for C₁₆H₂₃N₂S 275.1582. Found 275.1558.

¹H NMR (300.13 MHz, CD₂Cl₂) : δ 8.70 (s, 1H, NCHN), 7.38 (m, 6H, CH_{imid}, CH_{benz}), 7.23 (s, 1H, CH_{imid}), 5.30 (s, 2H, CH₂), 4.31 (t, *J* = 6 Hz, 2H, NCH₂), 2.95 (t, *J* = 6 Hz, 2H, CH₂S), 1.22 (s, 9H, CH₃).

FT-IR: $\nu_{P-F} = 815, 555 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{C-arom} = 1151, 1562 \text{ cm}^{-1}$

[NiBrCp{Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu}] (1a).

Thermal procedure: Nickelocene (96 mg, 0.508 mmol) and [Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu]·HBr (**a**) (170 mg, 0.443 mmol) were refluxed in THF (6 mL) for 3 days. The solution colour progressively turned from dark green to dark red. The reaction mixture was cooled to room temperature, concentrated under vacuum, and then extracted with toluene. The solution was filtered through a Celite pad that was washed with toluene until the solvent went colourless. The solvent was removed under vacuum, and the solid residue washed with n-pentane (3 × 5 mL) to afford **1a** as a dark red solid (143 mg, 0.283 mmol, 64% yield).

Microwave procedure: A 10 mL vial containing a stirring bar was charged with nickelocene (54 mg, 0.286 mmol), **a** (100 mg, 0.261 mmol), and THF (5 mL). The green suspension was then heated at 110 °C for 0.5 h in a Discover CEM S-class microwave operating at 2.45 GHz. The resulting dark red solution was filtered through a Celite pad that was washed with THF until the solvent run colourless. The solvent was removed under vacuum and the residue washed several times with n-pentane to afford **1a** as a red solid (93 mg, 0.184 mmol, 70% yield).

Anal. Calcd for C₂₃H₃₁BrN₂NiS: C, 54.58; H, 6.17; N, 5.53. Found: C, 54.73; H, 6.25; N, 5.52.

HR-MS (ESI): m/z [M]⁺ calcd for C₂₃H₃₁N₂NiS 425.1556. Found 425.1539.

¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 6.77 (br. s, 2H, m-H), 6.48 (s, 1H, NCH), 5.95 (s, 1H, NCH), 5.07 (br. s, 2H, NCH₂), 4.95 (s, 5H, C₅H₅), 3.24 (br. s, 2H, SCH₂), 2.13 (s, 3H, p-Me), 2.3–1.8 (v.br., 6H, o-Me), 1.31 (s, 9H, C(CH₃)₃).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ 165.8 (NCN), 139.0, 137.4, (ipso- and p-CAr), 129.3 (m-CAr), 123.4 (NCH), 122.9 (NCH), 92.0 (C₅H₅), 53.2 (NCH₂), 42.8 (C(CH₃)₃), 31.3 (C(CH₃)₃), 29.9 (SCH₂), 21.1 (p-Me), 18.8 (br., o-Me).

[NiBrCp{Mes-NHC-(CH₂)₂SPh}] (1b).

Thermal procedure: **1b** was prepared as described for **1a** starting from nickelocene (202 mg, 1.07 mmol) and [Mes-NHC-(CH₂)₂SPh]·HBr (**b**) (431 mg, 1.07 mmol) in THF (5 mL) at reflux for 20 h. **1b** was isolated as a dark red solid after recrystallization from a THF/n-pentane solution at –28 °C (260 mg, 0.494 mmol, 46% yield).

Microwave procedure: **1b** was prepared as described for **1a** starting from nickelocene (145 mg, 0.768 mmol) and **b** (310 mg, 0.769 mmol). **1b** was isolated as a dark red solid (202 mg, 0.384 mmol, 50% yield).

Anal. Calcd for C₂₅H₂₇BrN₂NiS: C, 57.07; H, 5.17; N, 5.32. Found: C, 57.30; H, 5.31; N, 4.83.

HR-MS (ESI): m/z $[M]^+$ calcd for $C_{25}H_{27}N_2NiS$ 445.1243. Found 445.1270.

1H NMR (C_6D_6 , 300.13 MHz): δ 7.42 (d, $^3J = 7.5$, 2H, o-HPh), 7.08 (t, $3J = 7.5$, 2H, m-HPh), 6.95 (t, $3J = 7.5$, 1H, p-HPh), 6.76 (s, 2H, m-HMes), 6.38 (s, 1H, NCH), 5.92 (s, 1H, NCH), 5.04 (br. s, 2H, NCH_2), 4.86 (s, 5H, C_5H_5), 3.54 (br. s, 2H, SCH_2), 2.12 (s, 3H, p-Me), 2.4–1.8 (v.br., 6H, o-Me).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 75.47 MHz): δ 166.2 (NCN), 139.0, 137.4, (ipso-, p-CMes), 136.0 (ipso-CPh), 129.9, 129.5 (o-, m-CPh), 129.3 (m-CMes), 126.6 (p-CPh), 123.4 (NCH), 123.0 (NCH), 92.0 (C_5H_5), 51.8 (NCH_2), 34.5 (SCH_2), 21.1 (p-Me), 18.9 (br., o-Me).

[NiBrCp{Bn-NHC-(CH₂)₂S^tBu}] (1c).

The compound **1c** was prepared via the microwave procedure as described for **1a** starting from nickelocene (459 mg, 2.43 mmol) and [Bn-NHC-(CH₂)₂S^tBu]·HBr (**c**) (850 mg, 2.39 mmol). **1c** was isolated as a dark red solid (962 mg, 2.01 mmol, 84% yield).

Anal. Calcd for $C_{21}H_{27}BrN_2NiS$: C, 52.75; H, 5.69; N, 5.86. Found: C, 52.35; H, 5.90; N, 5.88.

HR-MS (ESI): m/z $[M]^+$ calcd for $C_{21}H_{27}N_2NiS$ 397.1243. Found 397.1223.

1H NMR (C_6D_6 , 400.13 MHz): δ 7.09–7.03 (m, 5H, Ph), 6.15 (s, 1H, NCH), 6.05 (s, 1H, NCH), 5.78 (s, 2H, NCH_2Ph), 5.15 (s, 5H, C_5H_5), 5.08 (br., 1H NCH_2), 4.13 (br., 1H NCH_2), 3.60 (br., 1H, SCH_2), 2.88 (br., 1H, SCH_2), 1.39 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (C_6D_6 , 100.61 MHz): δ 164.6 (NCN), 137.2 (ipso-CPh), 129.0 (o- and/or m-CPh), 122.8 (NCH), 121.8 (NCH), 91.9 (C_5H_5), 55.9 (NCH_2), 52.7 (NCH_2Ph), 43.3 ($C(CH_3)_3$), 31.4 ($C(CH_3)_3$), 29.7 (SCH_2).

[NiBrCp{Bn-NHC-(CH₂)₂SPh}] (1d).

Thermal procedure: Nickelocene (740 mg, 3.92 mmol) and [Bn-NHC-(CH₂)₂SPh]·HBr (**d**) (1.312 g, 3.50 mmol) were refluxed in THF (10 mL) for 21 h. The solution colour progressively turned from green to dark red. The reaction mixture was cooled to room temperature, concentrated under vacuum, and then extracted with a minimum amount of toluene. The solution was filtered through a Celite pad that was washed with toluene until the solvent went colourless. The filtrate was then concentrated under vacuum and purified by column chromatography [SiO_2 (40–63 μm); 20 \times 2.5 cm] using THF as eluent. The collected fraction was evaporated to dryness and recrystallized from THF/n-pentane to afford **1d** as a red solid (360 mg, 0.723 mmol, 21% yield).

Microwave procedure: The compound **1d** was prepared via the microwave procedure as described for **1a** starting from nickelocene (110 mg, 0.582 mmol) and [Bn-NHC-

(CH₂)₂SPh]-HBr (**d**) (220 mg, 0.586 mmol). **1d** was isolated as a dark red crystals after recrystallization from a THF/n-pentane solution at -28 °C (219 mg, 0.440 mmol, 76% yield).

Anal. Calcd for C₂₃H₂₃BrN₂NiS: C, 55.46; H, 4.65; N, 5.62. Found: C, 55.43; H, 4.76; N, 5.69.

HR-MS (ESI): m/z [M]⁺ calcd for C₂₃H₂₃N₂NiS 417.0930. Found 417.0927.

¹H NMR (C₆D₆, 400.13 MHz): δ 7.61 (d, 3J = 7.2, 2H, o-HSPh), 7.13–7.01 (m, 7H, CH₂Ph and SPh), 6.98 (t, 3J = 7.5, 1H, p-HSPh), 6.17 (s, 1H, NCH), 6.07 (s, 1H, NCH), 5.79 (m, 2H, NCH₂Ph), 5.02 (s, 5H, C₅H₅), 4.96 (br., 1H NCH₂), 4.24 (br., 1H NCH₂), 3.88 (br., 1H, SCH₂), 3.06 (br., 1H, SCH₂).

¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100.61 MHz): δ 164.6 (NCN), 137.0 and 135.4 (ipso-CSPH and ipso-CCH₂Ph), 130.1, 129.6, 129.1 and 126.7 (CSPH and CCH₂Ph), 123.0 (NCH), 122.3 (NCH), 91.9 (C₅H₅), 55.9 (NCH₂), 51.8 (NCH₂Ph), 33.7 (SCH₂).

[NiCp{Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu}](PF₆) (2a**).**

Procedure from 1a: KPF₆ (97 mg, 0.527 mmol) and **1a** (340 mg, 0.672 mmol) were stirred overnight in THF (5 mL) at r.t.. The resulting suspension was filtered through a silica pad, concentrated under vacuum to ca. 1 mL, and treated with n-pentane (5 mL) to afford a green powder after standing at -28 °C for a few hours. The colourless mother-liquor was removed by syringe, and the green solid washed with n-pentane (3 × 5 mL) and dried under vacuum to afford **2a** (166 mg, 0.291 mmol, 55% yield).

Procedure from nickelocene: Nickelocene (342 mg, 1.81 mmol) and [Mes-NHC-(CH₂)₂S^tBu]-HPF₆ (**a-PF₆**) (813 mg, 1.81 mmol) were refluxed overnight in THF (10 mL). The resulting brown reaction mixture was cooled to room temperature and filtered through a Celite pad that was washed with THF until the solvent went colourless. The filtrate was then concentrated under vacuum to ca. 5 mL and purified by column chromatography [SiO₂ (40–63 μ m); 20 × 2.5 cm] using THF as eluent. The collected fraction was concentrated to ca. 3 mL, and **2a** (603 mg, 1.06 mmol, 58% yield) was obtained as a green powder after precipitation with n-pentane, filtration and vacuum drying.

Anal. Calcd for C₂₃H₃₁F₆N₂NiPS: C, 48.36; H, 5.47; N, 4.90. Found: C, 48.44; H, 5.59; N, 4.93.

HR-MS (ESI): m/z [M]⁺ calcd for C₂₃H₃₁N₂NiS 425.1556. Found 425.1574.

¹H NMR (CD₂Cl₂, 600.13 MHz): δ 7.54 (d, ³J = 1.8, 1H, NCH), 7.08 (s, 2H, m-H), 6.90 (d, 3J = 1.8, 1H, NCH), 4.97 (s, 5H, C₅H₅), 4.52 (m, 1H, NCH₂), 2.82 (m, 2H, SCH₂), 2.39 (s, 3H, p-Me), 2.02 (s, 6H, o-Me), 1.27 (s, 9H, (C(CH₃)₃).

^1H NMR (THF- d_8 , 300.13 MHz): δ 7.76 (d, $^3J = 1.8$, 1H, NCH), 7.12 (s, 3H, m-H and NCH), 5.02 (s, 5H, C_5H_5), 4.59 (m, 1H, NCH_2), 2.94 (m, 2H, SCH_2), 2.38 (s, 3H, p-Me), 2.06 (s, 6H, o-Me), 1.28 (s, 9H, S^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2 , 150.89 MHz): δ 159.8 (NCN), 140.8, 136.0, 135.5 (ipso-, o- and p-CAr), 129.9 (m-CAr), 125.7 (NCH), 125.0 (NCH), 93.7 (C_5H_5), 49.1 (NCH_2), 48.5 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.6 (SCH_2), 21.2 (p-Me), 18.5 (o-Me).

[NiCp{Mes-NHC-(CH₂)₂SPh}](PF₆) (2b).

Procedure from 1b: KPF_6 (279 mg, 1.52 mmol) and **1b** (797 mg, 1.52 mmol) were stirred for 21 h in THF (10 mL) at r.t.. The resulting green suspension was filtered through a silica pad and the solvent removed under vacuum to afford a brownish oil, that was purified by column chromatography [SiO_2 (40–63 μm); 20 \times 2.5 cm] using THF as eluent. The collected green fraction was concentrated under vacuum to ca. 1 mL, and treated with n-pentane (5 mL) to afford a green powder after standing at -28 °C overnight. The mother-liquor was removed by syringe, and the green solid washed with n-pentane (3 \times 5 mL) and dried under vacuum to afford **2b** (539 mg, 0.912 mmol, 60% yield).

Anal. Calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_2\text{NiPS}$: C, 50.79; H, 4.60; N, 4.74. Found: C, 48.94; H, 4.61; N, 4.45. Repeated attempts to obtain correct elemental analyses gave low carbon values.

HR-MS (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{NiS}$ 445.1243. Found 445.1254.

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.71 (d, $^3J = 1.8$, 1H, NCH), 7.54 (m, 2H, HPh), 7.43 (m, 3H, HPh), 7.04 (s, 2H, m-HMes), 6.83 (d, $^3J = 1.8$, 1H, NCH), 4.81 (s, 5H, C_5H_5), 4.76 (br. t, $^3J = 4.8$, 2H, NCH_2), 3.22 (br. t, $^3J = 4.8$, 2H, SCH_2), 2.38 (s, 3H, p-Me), 1.96 (s, 6H, o-Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.72 MHz): δ 159.1 (NCN), 140.4, 136.0, 135.3 (ipso-, o- and p-CMes), 133.1 (ipso- or p-CPh), 131.1 (o- or m-CPh), 130.8 (p- or ipso-CPh), 130.4 (m- or o-CPh), 129.6 (m-CMes), 126.6 (NCH), 124.1 (NCH), 94.1 (C_5H_5), 48.8 (NCH_2), 37.8 (SCH_2), 21.3 (p-Me), 18.1 (o-Me).

[NiCp{Bn-NHC-(CH₂)₂S^tBu}](PF₆) (2c).

Procedure from 1c: KPF_6 (15 mg, 0.0815 mmol) and **1c** (20 mg, 0.0418 mmol) were stirred overnight in THF (3 mL) at room temperature. The resulting green suspension was filtered through a silica pad and concentrated to dryness. Recrystallization from a THF/n-pentane solution at room temperature afforded a few X-ray quality crystals of **2c**.

Procedure from nickelocene: Nickelocene (1.00 g, 5.29 mmol) and $[\text{Bn-NHC-(CH}_2)_2\text{S}^t\text{Bu}]\cdot\text{HPF}_6$ (**c-PF₆**) (2.30 g, 5.47 mmol) were refluxed overnight in THF (16 mL). The resulting dark brown reaction mixture was cooled to room temperature and filtered through a

Celite pad that was washed with THF until the solvent went colourless. The solvent was then removed under vacuum to afford a green oil that was purified by column chromatography [SiO_2 (40–63 μm); 20 \times 2.5 cm] using THF as eluent. The collected fraction was evaporated to dryness and recrystallized from THF/n-pentane to afford **2c** as a green solid (800 mg, 1.47 mmol, 28% yield).

Anal. Calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_2\text{NiPS}$: C, 46.44; H, 5.01; N, 5.16; found: C, 46.12; H, 5.05; N, 5.11.

HR-MS (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{NiS}$ 397.1243. Found 397.1245.

^1H NMR (CDCl_3 , 400.13 MHz): δ 7.51 (s, 1H, NCH), 7.37 (m, 3H, m-, p-HPh), 7.08 (d, $^3J = 7.2$, 2H, o-HPh), 6.84 (s, 1H, NCH), 5.43 (s, 5H, C_5H_5), 5.26 (s, 2H, NCH_2Ph), 4.61 (br., 2H, NCH₂), 2.78 (v.br., 2H, SCH₂), 1.06 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 125.72 MHz): δ 159.4 (NCN), 135.1 (*ipso*-CPh), 129.5 (*o*- or *m*-CPh), 128.7 (*p*-CPh), 126.9 (*m*- or *o*-CPh), 125.4 (NCH), 123.1 (NCH), 93.2 (C_5H_5), 54.4 (NCH₂), 48.9 (NCH₂Ph), 48.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.4 (SCH₂), 28.6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

[NiCp{Bn-NHC-(CH₂)-Py}](Br) (**3e**)

A 10 mL vial containing a stirring bar was charged with nickelocene (106 mg, 0.561 mmol), 1-mesityl-3-(2-picolyl)imidazolium bromide (**e**) (200 mg, 0.558 mmol), and THF (5 mL). The green suspension was then heated at 110 °C for 0.5 h in a Discover CEM S-class microwave operating at 2.45 GHz. The resulting suspension was filtered through a Celite pad that was washed with THF (3 \times 10 mL). The solvent was then removed under vacuum, and the resulting residue triturated in THF (5 mL) to afford **3e** as a green powder after solvent removal with a syringe and vacuum drying (109 mg, 0.223 mmol, 41 % yield).

Anal. calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{Ni}$: C, 57.43; H, 5.03; N, 8.74. Found: C, 57.12; H, 4.96; N, 8.81.

HR-MS (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{Ni}$ 400.1318, found 400.1298.

^1H NMR (CDCl_3 , 300.13 MHz): δ 8.61 (s, 1H, NCH), 8.51 (br. d, $^3J = 7.5$, 1H, 3- or 6- H_{Py}), 8.30 (d, $^3J = 5.4$, 1H, 3- or 6- H_{Py}), 7.84 (t, $^3J = 7.5$, 1H, 4- or 5- H_{Py}), 7.08 (t, $^3J = 5.1$, 1H, 4- or 5- H_{Py}), 7.05 (s, 2H, *m*- H_{Mes}), 6.75 (s, 1H, NCH), 6.32 (s, 2H, CH₂), 4.99 (s, 5H, C_5H_5), 2.39 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.03 (s, 6H, *o*-CH₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 75.47 MHz): δ 161.0 (NCN), 158.3 (3- C_{Py}), 157.1 (1- C_{Py}), 140.1 (*ipso*- C_{Mes}), 139.4 (5- C_{Py}), 135.6 (*p*- C_{Mes}), 135.2 (*o*- C_{Mes}), 129.5 (*m*- C_{Mes}), 128.1 (6- C_{Py}), 126.1 (4- C_{Py}), 124.2 (NCH), 122.9 (NCH), 92.4 (C_5H_5), 53.8 (CH₂), 21.3 (*p*-CH₃), 18.2 (*o*-CH₃).

[NiCp{Bn-NHC-(CH₂)-Py}](PF₆) (4e).

An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with **3e** (300 mg, 0.624 mmol), KPF₆ (0.115 mg, 0.625 mmol) and THF (4 mL). The resulting green suspension was stirred at room temperature overnight and at 40 °C for 40 min. The reaction medium was then cooled to room temperature and its contents filtered over a bed of Celite that was washed with THF until the solvent went colourless. The filtrate was evaporated to dryness to give **4e** as a green powder (338 mg, 0.619 mmol, 93% yield).

Anal. calcd for C₂₃H₂₄F₆N₃NiP + ½ C₄H₈O: C, 51.57; H, 4.85; N, 7.22; found: C, 51.48; H, 5.01; N, 6.95.

HR-MS (ESI): *m/z* [M]⁺ calcd for C₂₃H₂₄N₃Ni 400.1318, found 400.1310.

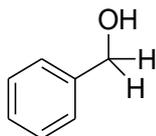
¹H NMR (CDCl₃, 300.13 MHz): δ 8.36 (d, ³J = 5.7, 1H, 3-H_{Py}), 7.89 (m, 1H, 4- or 5-H_{Py}), 7.85 (dd, ³J = 7.5, ⁴J = 1.5, 1H, 6-H_{Py}), 7.82 (d, ³J = 1.8, 1H, NCH), 7.12 (ddd, ³J = 7.2, ³J = 5.7, ⁴J = 1.5, 1H, 4- or 5-H_{Py}), 7.06 (s, 2H, *m*-H_{Mes}), 6.80 (d, ³J = 1.8, 1H, NCH), 5.68 (s, 2H, CH₂), 4.99 (s, 5H, C₅H₅), 2.39 (s, 3H, *p*-CH₃), 2.05 (s, 6H, *o*-CH₃).

¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 75.47 MHz): δ 162.5 (NCN), 158.8 (3-C_{py}), 156.2 (1-C_{py}), 140.2 (*ipso*-C_{Mes}), 139.5 (5-C_{py}), 135.4 (*p*-C_{Mes}), 135.2 (*o*-C_{Mes}), 129.6 (*m*-C_{Mes}), 126.9 (6-C_{py}), 125.0 (4-C_{py}), 124.6 (NCH), 123.4 (NCH), 92.6 (C₅H₅), 54.4 (CH₂), 21.3 (*p*-CH₃), 18.1 (*o*-CH₃).

General procedure for the hydrosilylation of aldehydes

A 10 mL oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with the nickel pre-catalyst (0.02 mmol) and 4 mL of THF. To the resulting green solution was added the aldehyde (1.00 mmol) and PhSiH₃ (148 μL, 1.20 mmol), in this order, and the reaction mixture was stirred in a preheated oil bath at 40 °C for 4 h (see Table 3). The reaction mixture was then quenched by the addition of methanol (2 mL) and 2 M NaOH (2 mL) and stirred for 2 h. After the addition of water (5 mL), the product was extracted with diethylether (3 × 10 mL). The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The conversion was determined by ¹H NMR spectroscopy, and the product purified by silica gel column chromatography using petroleum ether/diethyl ether (80 : 20 and 50 : 50) mixtures. All conversions and yields are the average value of at least two runs.

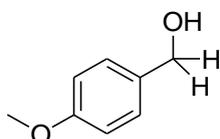
benzylic alcohol



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 94 % with **2c**, 92 % with **3e** and 95 % with **4e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ 7.37-7.30 (m, 5H, Ar), 4.65 (s, 2H, CH₂). ¹³C NMR (75.47 MHz, CDCl₃) δ 141.0 (*ipso*-CPh), 128.6 (*m*-CPh), 127.7 (*p*-CPh), 127.1 (*o*-CPh), 65.3 (CH₂).

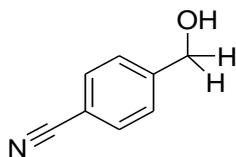
4-methoxybenzylic alcohol



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 65 % with **2c** and 53 % with **3e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 61 % with **2c** and 30 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ 7.31-7.28 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *m*-HPh), 6.91-6.88 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *o*-HPh), 4.63-4.61 (d, 2H, *J* = 6 Hz, CH₂), 3.81 (s, 3H, OCH₃). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃) δ 159.4 (*ipso*-CPh), 133.3 (*p*-CPh), 128.8 (*m*-CPh), 114.1 (*o*-CPh), 65.2 (CH₂), 55.4 (OCH₃).

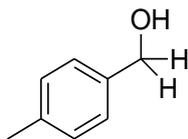
4-cyanobenzylic alcohol



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, benzylic alcohol was obtained with 98 % of conversion with **2c**. After purification, yield of benzylic alcohol was 38 % with **2c**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ 7.63-7.60 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *meta*-H_{Ph}), 7.47-7.44 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *ortho*-H_{Ph}), 4.76 (s, 2H, CH₂). ¹³C{¹H} NMR (75.47 MHz, CDCl₃) δ 146.3 (*ipso*-C_{Ph}), 132.5 (*meta*-C_{Ph}), 127.2 (*ortho*-C_{Ph}), 118.97 (CN), 111.4 (*para*-C_{Ph}), 64.4 (CH₂).

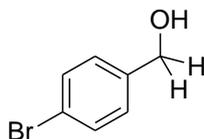
4-methylbenzylic alcohol



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 14 % with **2c** and 100 % with **3e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 10 % with **2c** and 100 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ 7.28-7.25 (d, 2H, $J = 9$ Hz, *meta*- H_{Ph}), 7.19-7.16 (d, 2H, $J = 9$ Hz, *ortho*- H_{Ph}), 4.66 (s, 2H, CH_2), 2.35 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3) δ 138.0 (*ipso*- C_{Ph}), 137.6 (*para*- C_{Ph}), 129.4 (*meta*- C_{Ph}), 127.3 (*ortho*- C_{Ph}), 65.4 (CH_2), 21.3 (CH_3).

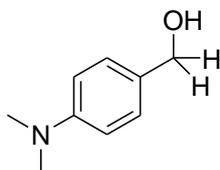
4-bromobenzylic alcohol



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 60 % with **2c**, 46 % with **3e** and 50 % with **4e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 59 % with **2c** and 21 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.¹³⁶

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ 7.48-7.46 (d, 2H, $J = 6$ Hz, *meta*- H_{Ph}), 7.23-7.20 (d, 2H, $J = 9$ Hz, *ortho*- H_{Ph}), 4.62 (s, 2H, CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3) δ 139.9 (*ipso*- C_{Ph}) 131.8 (*meta*- C_{Ph}), 128.7 (*ortho*- C_{Ph}), 121.6 (*para*- C_{Ph}), 64.7 (CH_2).

4-dimethylaminebenzylic alcohol

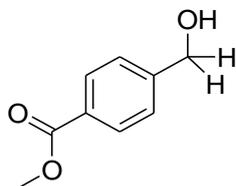


The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 99 % with **2c** and 99 % with **3e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 41 % with **2c** and 100 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

^1H NMR (300.13 MHz, CDCl_3) δ 7.25-7.22 (d, 2H, $J = 9$ Hz, *meta*- H_{Ph}), 6.74-6.71 (d, 2H, $J = 9$ Hz, *ortho*- H_{Ph}), 4.55 (s, 2H, CH_2), 2.94 (s, 6H, N-(CH_3)₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.47 MHz, CDCl_3)

δ 150.5 (*ipso*-C_{Ph}), 129.0 (*para*-C_{Ph}), 128.8 (*meta*-C_{Ph}), 112.8 (*ortho*-C_{Ph}), 65.4 (C_H2), 40.8 N-(C_H3)₂.

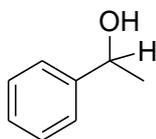
Methyl 4-(hydroxymethyl) benzoate



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 99 % with **2c** and 99 % with **3e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 98 % with **2c** and 23 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.¹³⁷

¹H NMR (500.13 MHz, CDCl₃) δ 8.04-8.02 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *meta*-H_{Ph}), 7.44-7.43 (d, 2H, *J* = 9 Hz, *ortho*-H_{Ph}), 4.77 (s, 2H, C_H2), 3.92 (s, 3H, C(O)C_H3). ¹³C{¹H} NMR (125.75 MHz, CDCl₃) δ 167.1 (C(O)OCH₃), 146.1 (*ipso*-C_{Ph}), 130.0 (*meta*-C_{Ph}), 129.5 (*para*-C_{Ph}), 126.6 (*ortho*-C_{Ph}), 64.9 (C_H2), 52.3 (C(O)OCH₃).

1-phenylethanol



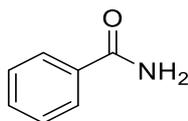
The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, conversion of benzylic alcohol was 13 % with **2c**, 32 % with **3e** and 18 % with **4e**. After purification, yield of benzylic alcohol was 20 % with **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.³⁸

¹H NMR (300.13 MHz, CDCl₃) δ 7.88-7.34 (arom.), 4.82-4.80 (q, 1 H, *J* = 6 Hz, C_H1(OH)CH₃), 2.51 (s, 3H, C_H3), 1.42-1.40 (d, 3H, *J* = 6 Hz, C_H3).

General procedure for the hydration of benzonitrile

An oven dried Schlenk tube was charged with nickel pre-catalysts **3e** or **4e** (0.02 mmol), benzonitrile (0.103 mL, 1 mmol), and *i*PrOH/H₂O (4 mL, 3:1 v/v). The tube was placed in a pre-heated oil bath at 70°C with stirring for 6 h. After the reaction was complete, the solvent was evaporated under vacuum. yields are calculated based on isolated product.

Benzamide



The compound was prepared as described in the general procedure. After methanolysis, benzylic alcohol was obtained with 83 % yield when catalysed by **3e**. Spectroscopic data of the isolated solid is in agreement with the literature data.¹⁰²

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.83-7.81 (m, 2H, arom.), 7.55-7.52 (m, 1H, arom.), 7.47-7.44 (m, 2 H, arom.), 6.09 (v. br. s, 1H, NH), 5.64 (v. br. s, 1H, NH). ¹³C{¹H} NMR (125.75 MHz, CDCl₃) δ 179.6 (C(O)NH₂), 133.5 (*ipso*-CPh), 132.2 (*p*-CPh), 128.8 (*m*-CPh), 127.5 (*o*-CPh).

V. Références

- (1) Henrion, M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C–C Bond Formation: Reactions and Mechanistic Aspects. *ACS Catal.* **2015**, 5 (2), 1283–1302.
- (2) Ritleng, V.; Henrion, M.; Chetcuti, M. J. Nickel N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed C–Heteroatom Bond Formation, Reduction, and Oxidation: Reactions and Mechanistic Aspects. *ACS Catal.* **2016**, 6 (2), 890–906.
- (3) Louie, J. Ni-NHC Mediated Catalysis. In *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006; pp 163–182.
- (4) Prakasham, A. P.; Ghosh, P. Nickel N-Heterocyclic Carbene Complexes and Their Utility in Homogeneous Catalysis. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 431, 61–100.
- (5) Tasker, S. Z.; Standley, E. A.; Jamison, T. F. Recent Advances in Homogeneous Nickel Catalysis. *Nature* **2014**, 509 (7500), 299–309.
- (6) Ananikov, V. P. Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis. *ACS Catal.* **2015**, 5 (3), 1964–1971.
- (7) Ritleng, V.; Barth, C.; Brenner, E.; Milosevic, S.; Chetcuti, M. J. Synthesis, Structure, and Solution Dynamics of Pentamethylcyclopentadienyl Nickel Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2008**, 27 (16), 4223–4228.
- (8) Milosevic, S.; Brenner, E.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Unsaturated Dinickel–Molybdenum Clusters with N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Dalton Trans.* **2008**, No. 15, 1973.
- (9) Ritleng, V.; Oertel, A. M.; Chetcuti, M. J. Half-Sandwich NHC-Nickel(II) Complexes as Pre-Catalysts for the Fast Suzuki Coupling of Aryl Halides: A Comparative Study. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (35), 8153–8160.
- (10) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Burr, L.; Chetcuti, M. J. Synthesis and Structural Characterization of Half-Sandwich Nickel Complexes Bearing Two Different N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2011**, 30 (24), 6685–6691.
- (11) Oertel, A. M.; Freudenreich, J.; Gein, J.; Ritleng, V.; Veiros, L. F.; Chetcuti, M. J. Intramolecular Nitrile C–H Bond Activation in Nickel NHC Complexes: A Route to New Nickelacycles. *Organometallics* **2011**, 30 (12), 3400–3411.
- (12) Rocquin, M.; Ritleng, V.; Barroso, S.; Martins, A. M.; Chetcuti, M. J. Synthesis of Inexpensive Chiral Half-Sandwich Nickel N-Heterocyclic Carbene Complexes: X-Ray Diffraction Study of the D-Menthyl-Functionalized Complex [Ni(IPr₂Ph-NHC-CH₂OMent)ClCp]. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 808, 57–62.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

- (13) Henrion, M.; de P. Cardoso, B.; César, V.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. Nickel(II) Complexes of Highly σ -Donating Cyclic (Alkyl)(Amino)- and Malonate-Carbenes: Syntheses and Catalytic Studies. *Organometallics* **2017**, 36 (6), 1113–1121.
- (14) Wei, Y.; Petronilho, A.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Mesoionic Triazolylidene Nickel Complexes: Synthesis, Ligand Lability, and Catalytic C-C Bond Formation Activity. *Organometallics* **2014**, 33 (20), 5834–5844.
- (15) Banach, Ł.; Guńka, P. A.; Górska, D.; Podlewska, M.; Zachara, J.; Buchowicz, W. Synthesis, Structures and Properties of Half-Sandwich Nickel(II) Complexes with Backbone-Modified NHC Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, No. 34, 5677–5686.
- (16) Malan, F. P.; Singleton, E.; van Rooyen, P. H.; Landman, M. Facile Suzuki-Miyaura Coupling of Activated Aryl Halides Using New CpNiBr(NHC) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 813, 7–14.
- (17) Banach; Guńka, P. A.; Buchowicz, W. Half-Sandwich Nickel Complexes with Ring-Expanded NHC Ligands-Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Kumada-Tamao-Corriu Coupling. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (21), 8688–8692.
- (18) Ando, S.; Matsunaga, H.; Ishizuka, T. An N-Heterocyclic Carbene-Nickel Half-Sandwich Complex as a Precatalyst for Suzuki-Miyaura Coupling of Aryl/Heteroaryl Halides with Aryl/Heteroarylboronic Acids. *J. Org. Chem.* **2017**, 82 (2), 1266–1272.
- (19) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Synthesis and Catalytic Activity in Suzuki Coupling of Nickel Complexes Bearing n -Butyl- and Triethoxysilylpropyl-Substituted NHC Ligands: Toward the Heterogenization of Molecular Catalysts. *Organometallics* **2012**, 31 (7), 2829–2840.
- (20) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of CpNi(NHC)Cl Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, 24 (14), 3442–3447.
- (21) Rocquin, M.; Henrion, M.; Willinger, M.-G.; Bertani, P.; Chetcuti, M. J.; Louis, B.; Ritleng, V. One-Step Synthesis of a Highly Homogeneous SBA–NHC Hybrid Material: En Route to Single-Site NHC–Metal Heterogeneous Catalysts with High Loadings. *Dalton Trans.* **2014**, 43 (9), 3722.
- (22) Buchowicz, W.; Wojtczak, W.; Pietrzykowski, A.; Lupa, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Makal, A.; Woźniak, K. Synthesis, Structure, and Polymerization Activity of Cyclopentadienylnickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Selective Cross-Metathesis in Metal Coordination Spheres. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010 (4), 648–656.
- (23) Buchowicz, W.; Koziół, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Lis, T.; Pasykiewicz, S.; Pęcherzewska, A.; Pietrzykowski, A. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Cyclopentadienylnickel(II): Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Styrene Polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 257 (1–2), 118–123.
- (24) Malyshev, D. A.; Scott, N. M.; Marion, N.; Stevens, E. D.; Ananikov, V. P.; Beletskaya, I. P.; Nolan, S. P. Homogeneous Nickel Catalysts for the Selective Transfer of a Single Arylthio Group in the Catalytic Hydrothiolation of Alkynes. *Organometallics* **2006**, 25 (19), 4462–4470.
- (25) Postigo, L.; Royo, B. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2613–2618.
- (26) Wei, Y.; Liu, S.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, 6 (12), 8192–8200.
- (27) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; BreLOT, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J. B.; Ritleng, V. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Nickel Hydride Complex under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, 354 (14–15), 2619–2624.
- (28) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; Chetcuti, M. J.; Darcel, C.; Ritleng, V.; Sortais, J. B. Cyclopentadienyl N-Heterocyclic Carbene-Nickel Complexes as Efficient Pre-Catalysts for the Hydrosilylation of Imines. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3 (12), 3111–3116.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

- (29) Matison, J. *Hydrosilylation*; Marciniak, B., Ed.; Advances In Silicon Science; Springer Netherlands: Dordrecht, 2009; Vol. 1.
- (30) Zhang, M.; Zhang, A. Iron-Catalyzed Hydrosilylation Reactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2010**, *24* (11), 751–757.
- (31) Jiang, F.; Bézier, D.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. N-Heterocyclic Carbene Piano-Stool Iron Complexes as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (2–3), 239–244.
- (32) Tafazolian, H.; Yoxheimer, R.; Thakuri, R. S.; Schmidt, J. A. R. Selective Hydrosilylation of Alkynes and Ketones: Contrasting Reactivity between Cationic 3-Iminophosphine Palladium and Nickel Complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (16), 5431–5440.
- (33) Rock, C. L.; Groy, T. L.; Trovitch, R. J. Carbonyl and Ester C-O Bond Hydrosilylation Using K4-Diimine Nickel Catalysts. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (26), 8807–8816.
- (34) Lipshutz, B. H.; Frieman, B. A. CuH in a Bottle: A Convenient Reagent for Asymmetric Hydrosilylations. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, *44* (39), 6345–6348.
- (35) Wu, J.; Ji, J.-X.; Chan, A. S. C. A Remarkably Effective Copper(II)-Dipyridylphosphine Catalyst System for the Asymmetric Hydrosilylation of Ketones in Air. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102* (10), 3570–3575.
- (36) Issenhuth, J. T.; Dagonne, S.; Bellemin-Laponnaz, S. Efficient Enantioselective Hydrosilylation of Aryl Ketones Catalyzed by a Chiral BINAP-Copper(I) Catalyst-Phenyl-(Methyl)Silane System. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (14), 1991–1994.
- (37) Teci, M.; Lentz, N.; Brenner, E.; Matt, D.; Toupet, L. Alkylfluorenyl Substituted N-Heterocyclic Carbenes in Copper(I) Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (31), 13991–13998.
- (38) Castro, L. C. M.; Bézier, D.; Sortais, J. B.; Darcel, C. Iron Dihydride Complex as the Pre-Catalyst for Efficient Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones under Visible Light Activation. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353* (8), 1279–1284.
- (39) Junge, K.; Schröder, K.; Beller, M. Homogeneous Catalysis Using Iron Complexes: Recent Developments in Selective Reductions. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (17), 4849–4859.
- (40) Bleith, T.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. Iron Achieves Noble Metal Reactivity and Selectivity: Highly Reactive and Enantioselective Iron Complexes as Catalysts in the Hydrosilylation of Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (7), 2456–2459.
- (41) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, *28* (2), 582–586.
- (42) Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. Catalytic Hydrosilylation of the Carbonyl Functionality via a Transient Nickel Hydride Complex. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2234–2243.
- (43) Kundu, S.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. Synthesis and Reactivity of New Ni, Pd, and Pt 2,6-Bis(Di-Tert -Butylphosphinito)Pyridine Pincer Complexes. *Inorg. Chem.* **2011**, *50* (19), 9443–9453.
- (44) MacMillan, S. N.; Harman, W. H.; Peters, J. C. Facile Si-H Bond Activation and Hydrosilylation Catalysis Mediated by a Nickel-Borane Complex. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (2), 590–597.
- (45) Wang, L.; Sun, H.; Li, X. Imine Nitrogen Bridged Binuclear Nickel Complexes via N-H Bond Activation: Synthesis, Characterization, Unexpected C,N-Coupling Reaction, and Their Catalytic Application in Hydrosilylation of Aldehydes. *Organometallics* **2015**, *34* (20), 5175–5182.
- (46) Kühn, O. The Chemistry of Functionalised N-Heterocyclic Carbenes. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (4), 592–607.
- (47) Normand, A. T.; Cavell, K. J. Donor-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Group 9 and 10 Metals in Catalysis: Trends and Directions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*

- (18), 2781–2800.
- (48) Braunstein, P.; Naud, F. Hemilability of Hybrid Ligands and the Coordination Chemistry Of. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 680–699.
- (49) Royo, B.; Peris, E. Cyclopentadienyl-, Indenyl- and Fluorenyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Metal Complexes: Synthesis and Catalytic Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (9), 1309–1318.
- (50) Junquera, L. B.; Fernández, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Nickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Versatile Catalysts for C-C, C-S and C-N Coupling Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, No. 19, 2547–2556.
- (51) Henrion, M.; Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Facile Displacement of η^5 -Cyclopentadienyl Ligands from Half-Sandwich Alkyl,NHC-Nickel Complexes: An Original Route to Robust Cis-C,C-Nickel Square Planar Complexes. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (57), 6424–6426.
- (52) Cardoso, B. D. P.; Bernard-Schaaf, J. M.; Shahane, S.; Veiros, L. F.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. Displacement of η^5 -Cyclopentadienyl Ligands from Half-Sandwich: C,C-(NHC-Cyanoalkyl)-Nickel(II) Metallacycles: Further Insight into the Structure of the Resulting Cp-Free Nickelacycles and a Catalytic Activity Study. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (5), 1535–1547.
- (53) Wei, Y.; Liu, S.-X.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8192–8200.
- (54) Bierenstiel, M.; Cross, E. D. Sulfur-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes and Their Transition Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5–6), 574–590.
- (55) Yuan, D.; Huynh, H. V. Sulfur-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes of Pd(II): Syntheses, Structures and Catalytic Activities. *Molecules* **2012**, *17* (3), 2491–2517.
- (56) Fliedel, C.; Braunstein, P. Recent Advances in S-Functionalized N-Heterocyclic Carbene Ligands: From the Synthesis of Azolium Salts and Metal Complexes to Applications. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *751*, 286–300.
- (57) Murray, S. G.; Hartley, F. R. Coordination Chemistry of Thioethers, Selenoethers, and Telluroethers in Transition-Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1981**, *81* (4), 365–414.
- (58) Stavropoulos, P.; Muetterties, M. C.; Carrie, M.; Holm, R. H. Structural and Reaction Chemistry of Nickel Complexes in Relation to Carbon Monoxide Dehydrogenase: A Reaction System Simulating Acetyl-Coenzyme A Synthase Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (22), 8485–8492.
- (59) Sellmann, D.; Schillinger, H.; Knoch, F.; Moll, M. Transition-Metal Complexes with Sulfur Ligands. Part LXXXIV. CH₃ Complexes with [NiS] Fragments as Models for CO Dehydrogenase. Synthesis and Properties of [Ni('MeS₂')₂] and (NMe₄)[Ni(CH₃)('MeS₂')₂](('MeS₂')=O-(Methylthio)Thiophenolate(1-)). *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 351–357.
- (60) Karmakar, S.; Choudhury, S. B.; Ray, D.; Chakravorty, A. Nickel Complexes of Tridentate Ligands Incorporating Thioether and Triazene-1-Oxide Functions. Synthesis, Structure and Metal Redox. *Polyhedron* **1993**, *12* (19), 2325–2329.
- (61) Gilbert, J. G.; Addison, A. W.; Butcher, R. J. Some Nickel(II) Complexes with Pentadentate and Tridentate Heterocyclic N- and S-Donor Ligands. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *308* (1–2), 22–30.
- (62) Schebler, P. J.; Mandimutsira, B. S.; Riordan, C. G.; Liable-Sands, L. M.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L. Organometallic Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Supported by Thioether Ligation: Unexpected Nickel Alkylation by the Borato Ligand Phenyltris((Tert-Butylthio)Methyl)Borate. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (2), 331–332.
- (63) Wolf, J.; Labande, A.; Daran, J.-C.; Poli, R. Nickel(II), Palladium(II) and Rhodium(I) Complexes of New NHC-Thioether Ligands: Efficient Ketone Hydrosilylation Catalysis by a Cationic Rh

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, No. 32, 5069–5079.

- (64) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. Nickel(II) Benzimidazolin-2-Ylidene Complexes with Thioether-Functionalized Side Chains as Catalysts for Suzuki–Miyaura Cross-Coupling. *Organometallics* **2014**, 33 (20), 5845–5851.
- (65) Hameury, S.; De Frémont, P.; Breuil, P. A. R.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. Bis(Ether-Functionalized NHC) Nickel(II) Complexes, Trans to Cis Isomerization Triggered by Water Coordination, and Catalytic Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2015**, 34 (11), 2183–2201.
- (66) Ros, A.; Monge, D.; Alcarazo, M.; Eleuterio, A.; Lassaletta, M.; Qui, F. De; V, E.-S.; In, I. De; Qui, V.; Vespuccio, A.; et al. Synthesis, Structure, and Applications of N'-Dialkylamino-N'-Alkylimidazol-2-Ylidenes as a New Type of NHC. **2006**, No. 5, 6039–6046.
- (67) Krishnan, D.; Wu, M.; Chiang, M.; Li, Y.; Leung, P. H.; Pullarkat, S. A. N-Heterocyclic Carbene C,S Palladium(II) π -Allyl Complexes: Synthesis, Characterization, and Catalytic Application in Allylic Amination Reactions. *Organometallics* **2013**, 32 (8), 2389–2397.
- (68) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. Platinum(II) Complexes with Thioether-Functionalized Benzimidazolin-2-Ylidene Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Application in Hydroelementation Reactions. *Organometallics* **2014**, 33 (1), 172–180.
- (69) Egly, J.; Bouché, M.; Chen, W.; Maisse-François, A.; Achard, T.; Bellemin-Lapponnaz, S. Synthesis, Structural Characterization and Anti-Proliferative Activity of (κ^1 -C)- and (κ^2 -C,S)-Pt(II) Complexes Bearing Thioether-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, No. 2, 159–166.
- (70) Krishnan, D.; Pullarkat, S. A.; Wu, M.; Li, Y.; Leung, P.-H. Synthesis, Structural Characterisation and Stereochemical Investigation of Chiral Sulfur-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium and Platinum. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (17), 5468–5475.
- (71) Flidél, C.; Braunstein, P. Thioether-Functionalized n-Heterocyclic Carbenes: Mono- and Bis-(S,C-NHC) Palladium Complexes, Catalytic C-C Coupling, and Characterization of a Unique $\text{Ag}_4\text{I}_4(\text{S,C-NHC})_2$ Planar Cluster. *Organometallics* **2010**, 29 (21), 5614–5626.
- (72) Liu, Y.; Kean, Z. S.; D'Aquino, A. I.; Manraj, Y. D.; Mendez-Arroyo, J.; Mirkin, C. A. Palladium(II) Weak-Link Approach Complexes Bearing Hemilabile N-Heterocyclic Carbene-Thioether Ligands. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (10), 5902–5910.
- (73) Nayan Sharma, K.; Satrawala, N.; Kumar Joshi, R. Thioether-NHC-Ligated Pd II Complex for Crafting a Filtration-Free Magnetically Retrievable Catalyst for Suzuki-Miyaura Coupling in Water. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, No. 16, 1743–1751.
- (74) D'Aquino, A. I.; Cheng, H. F.; Barroso-Flores, J.; Kean, Z. S.; Mendez-Arroyo, J.; McGuirk, C. M.; Mirkin, C. A. An Allosterically Regulated, Four-State Macrocyclic. *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (7), 3568–3578.
- (75) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; César, V. Synthetic Routes to N-Heterocyclic Carbene Precursors. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (4), 2705–2733.
- (76) Rittleng, V.; Barth, C.; Brenner, E.; Milosevic, S.; Chetcuti, M. J. Synthesis, Structure, and Solution Dynamics of Pentamethylcyclopentadienyl Nickel Complexes Bearing N-Heterocyclic Carbene Ligands. *Organometallics* **2008**.
- (77) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of $\text{CpNi}(\text{NHC})\text{Cl}$ Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, 24 (14), 3442–3447.
- (78) Abernethy, C. D.; Jones, R. A. Reaction of Nickelocene with 1,3-Dimesitylimidazolium Chloride. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 596 (1–2), 3–5.
- (79) Hahn, E. F.; Heidrich, B.; Hepp, A.; Pape, T. Coordination Compounds of N,N'-Olefin Functionalized Imidazolin-2-Ylidenes. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (21), 4630–4638.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

- (80) Shaw, P.; Kennedy, A. R.; Nelson, D. J. Synthesis and Characterisation of an N-Heterocyclic Carbene with Spatially-Defined Steric Impact. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (29), 11772–11780.
- (81) Landers, B.; Navarro, O. Microwave-Assisted Synthesis of (N-Heterocyclic Carbene)Ni(Cp)Cl Complexes. *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 380, 350–353.
- (82) Malan, F. P.; Singleton, E.; van Rooyen, P. H.; Landman, M. Facile Suzuki-Miyaura Coupling of Activated Aryl Halides Using New CpNiBr(NHC) Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2016**, 813, 7–14.
- (83) Włodarska, A.; Kozioł, A.; Dranka, M.; Gryff-Keller, A.; Szczeciński, P.; Jurkowski, J.; Pietrzykowski, A. Synthesis, Structure, and Solution Dynamic Behavior of Nickel Complexes Bearing a 1,3-Diallyl-Substituted NHC Ligand. *Organometallics* **2015**, 34 (3), 577–581.
- (84) Gutowsky, H. S.; Holm, C. H. Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amides. *J. Chem. Phys.* **1956**, 25 (6), 1228–1234.
- (85) Bielinski, E. A.; Dai, W.; Guard, L. M.; Hazari, N.; Takase, M. K. Synthesis, Properties, and Reactivity of Palladium and Nickel NHC Complexes Supported by Combinations of Allyl, Cyclopentadienyl, and Indenyl Ligands. *Organometallics* **2013**, 32 (15), 4025–4037.
- (86) Ritleng, V.; Oertel, A. M.; Chetcuti, M. J. Half-Sandwich NHC-Nickel(II) Complexes as Pre-Catalysts for the Fast Suzuki Coupling of Aryl Halides: A Comparative Study. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (35), 8153–8160.
- (87) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Busiah, A.; Veiros, L. F.; Chetcuti, M. J. Double Metalation of Acetone by a Nickel-NHC Complex: Trapping of an Oxyallyl Ligand at a Dinickel Center. *Organometallics* **2011**, 30 (23), 6495–6498.
- (88) Holm, S. C.; Rominger, F.; Straub, B. F. Thiol-Functionalized 1,2,4-Triazolium Salt as Carbene Ligand Precursor. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 719, 54–63.
- (89) Yuan, D.; Huynh, H. V. A Comparative Study on Dinuclear and Multinuclear Ni(II), Pd(II), and Pt(II) Complexes of a Thiolato-Functionalized, Benzannulated N-Heterocyclic Carbene Ligand. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (11), 6627–6634.
- (90) Moloto, M. J.; Nelana, S. M.; Moutloali, R. M.; Guzei, I. A.; Darkwa, J. Cyclopentadienylnickel Thiolate Complexes: Synthesis, Molecular Structures and Electrochemical Detection of Sulfur Dioxide Adducts. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689 (2), 387–394.
- (91) Herrmann, W. A.; Runte, O.; Artus, G. Synthesis and Structure of an Ionic Beryllium-“Carbene” Complex. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501 (1–2), C1–C4.
- (92) Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. Synthetic, Structural and Spectroscopic Studies of (Pseudo)Halo(1,3-Di-Tert-Butylimidazol-2-Ylidine)Gold Complexes. **2005**, 8, 37–43.
- (93) Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. Mononuclear NHC-Pd- π -Allyl Complexes Containing Weakly Coordinating Ligands. *Organometallics* **2007**, 26 (13), 3236–3251.
- (94) Teng, Q.; Huynh, H. V. A Unified Ligand Electronic Parameter Based on ^{13}C NMR Spectroscopy of N-Heterocyclic Carbene Complexes. *Dalton Trans.* **2017**, 46 (3), 614–627.
- (95) Fliedel, C.; Schnee, G.; Braunstein, P. Versatile Coordination Modes of Novel Hemilabile S-NHC Ligands. *Dalton Trans.* **2009**, No. 14, 2474–2476.
- (96) Fliedel, C.; Sabbatini, A.; Braunstein, P. Synthesis of N,N'-Bis(Thioether)-Functionalized Imidazolium Salts: Their Reactivity towards Ag and Pd Complexes and First S,C(NHC),S Free Carbene. *Dalton Trans.* **2010**, 39 (37), 8820–8828.
- (97) Desrochers, P. J.; Besel, B. M.; Corken, A. L.; Evanov, J. R.; Hamilton, A. L.; Nutt, D. L.; Tarkka, R. M. Immobilized Boron-Centered Heteroscorpionates: Heterocycle Metathesis and Coordination Chemistry. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (5), 1931–1941.
- (98) Sherwood, J. European Restrictions on 1,2-Dichloroethane: C–H Activation Research and Development Should Be Liberated and Not Limited. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (43),

14286–14290.

- (99) Bolje, A.; Hohloch, S.; Van Der Meer, M.; Košmrlj, J.; Sarkar, B. Ru^{II}, Os^{II}, and Ir^{III} Complexes with Chelating Pyridyl-Mesoionic Carbene Ligands: Structural Characterization and Applications in Transfer Hydrogenation Catalysis. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (18), 6756–6764.
- (100) van der Meer, M.; Glais, E.; Siewert, I.; Sarkar, B. Electrocatalytic Dihydrogen Production with a Robust Mesoionic Pyridylcarbene Cobalt Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (46), 13792–13795.
- (101) Junquera, L. B.; Fernández, F. E.; Puerta, M. C.; Valerga, P. Nickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Versatile Catalysts for C-C, C-S and C-N Coupling Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, No. 19, 2547–2556.
- (102) Singh, K.; Sarbajna, A.; Dutta, I.; Pandey, P.; Bera, J. K. Hemilability-Driven Water Activation: A Ni(II) Catalyst for Base-Free Hydration of Nitriles to Amides. *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23* (32), 7761–7771.
- (103) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Kleinhenz, S.; Eastham, G. N-Functionalised Heterocyclic Carbene Complexes of Silver. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, No. 24, 4499–4506.
- (104) Ros, A.; Monge, D.; Álcárazo, M.; Álvarez, E.; Lassaletta, J. M.; Fernández, R. Synthesis, Structure, and Applications of N-Dialkylamino-N'-Alkylimidazol-2-Ylidenes as a New Type of NHC Ligands. *Organometallics* **2006**, *25* (26), 6039–6046.
- (105) Iglesias-Sigüenza, J.; Ros, A.; Díez, E.; Magriz, A.; Vázquez, A.; Álvarez, E.; Fernández, R.; Lassaletta, J. M. C₂-Symmetric S/C/S Ligands Based on N-Heterocyclic Carbenes: A New Ligand Architecture for Asymmetric Catalysis. *Dalton Trans.* **2009**, No. 40, 8485–8488.
- (106) Huynh, H. V.; Yeo, C. H.; Chew, Y. X. Syntheses, Structures, and Catalytic Activities of Hemilabile Thioether-Functionalized NHC Complexes. *Organometallics* **2010**, *29* (6), 1479–1486.
- (107) Krishnan, D.; Pullarkat, S. A.; Wu, M.; Li, Y.; Leung, P.-H. Synthesis, Structural Characterisation and Stereochemical Investigation of Chiral Sulfur-Functionalised N-Heterocyclic Carbene Complexes of Palladium and Platinum. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5468–5475.
- (108) Huynh, H. V.; Holtgrewe, C.; Pape, T.; Koh, L. L.; Hahn, E. Synthesis and Structural Characterization of the First Bis(Benzimidazol-2-Ylidene) Complexes of Nickel(II). *Organometallics* **2006**, *25* (1), 245–249.
- (109) Pattabiraman, V. R.; Bode, J. W. Rethinking Amide Bond Synthesis. *Nature* **2011**, *480* (7378), 471–479.
- (110) Kukushkin, V. Y.; Pombeiro, A. J. L. Additions to Metal-Activated Organonitriles. *Chem. Rev.* **2002**, *102* (5), 1771–1802.
- (111) Šmejkal, T.; Breit, B. Self-Assembled Bidentate Ligands for Ruthenium-Catalyzed Hydration of Nitriles. *Organometallics* **2007**, *26* (9), 2461–2464.
- (112) Bokach, N. A.; Kukushkin, V. Y. Addition of HO-Nucleophiles to Free and Coordinated Nitriles. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74* (2), 153–170.
- (113) Leung, C. W.; Zheng, W.; Zhou, Z.; Lin, Z.; Lau, C. P. Mechanism of Catalytic Hydration of Nitriles with Hydrotris(Pyrazolyl)borato (Tp) Ruthenium Complexes. *Organometallics* **2008**, *27* (19), 4957–4969.
- (114) García-Álvarez, R.; Francos, J.; Tomás-Mendivil, E.; Crochet, P.; Cadierno, V. Metal-Catalyzed Nitrile Hydration Reactions: The Specific Contribution of Ruthenium. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *771*, 93–104.
- (115) García-Álvarez, R.; Crochet, P.; Cadierno, V. Metal-Catalyzed Amide Bond Forming Reactions in an Environmentally Friendly Aqueous Medium: Nitrile Hydrations and Beyond. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 46–66.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

- (116) Markina, M. M.; Zakharov, K. V; Berdonosov, P. S.; Dolgikh, V. A.; Kuznetsova, E. S.; Klimin, S. A.; Yumashev, O. B.; Vasiliev, A. N. Thermodynamic Properties and Rare-Earth Spectroscopy of $\text{Cu}_3\text{Nd}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{X}$ (X = Cl, Br). *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, 492 (6), 165721.
- (117) Ghaffar, T.; Parkins, A. W. The Catalytic Hydration of Nitriles to Amides Using a Homogeneous Platinum Phosphinito Catalyst. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 160 (2), 249–261.
- (118) Yuan, D.; Tang, H.; Xiao, L.; Huynh, H. V. CSC-Pincer versus Pseudo-Pincer Complexes of Palladium(II): A Comparative Study on Complexation and Catalytic Activities of NHC Complexes. *Dalton Trans.* **2011**, 40 (35), 8788.
- (119) Warsink, S.; Van Aubel, C. M. S.; Weigand, J. J.; Liu, S. T.; Elsevier, C. J. Bulky Picolyl Substituted NHC Ligands and Their Pd0 Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, No. 35, 5556–5562.
- (120) Sheldrick, G. M. A Short History of SHELX. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2008**, 64 (1), 112–122.
- (121) Perdew, J. P.; Wang, Y.; Carlo, M. Pair-Distribution Function and Its Coupling-Constant Average for the Spin-Polarized Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (20), 947–954.
- (122) Li, X.; Frisch, M. J. Energy-Represented Direct Inversion in the Iterative Subspace within a Hybrid Geometry Optimization Method. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2 (3), 835–839.
- (123) Bergner, A.; Dolg, M.; Küchle, W.; Stoll, H.; Preuß, H. Ab Initio Energy-Adjusted Pseudopotentials for Elements of Groups 13-17. *Mol. Phys.* **1993**, 80 (6), 1431–1441.
- (124) Kaupp, M.; Schleyer, P. v. R.; Stoll, H.; Preuss, H. Pseudopotential Approaches to Ca, Sr, and Ba Hydrides. Why Are Some Alkaline Earth MX₂ Compounds Bent? *J. Chem. Phys.* **1991**, 94 (2), 1360–1366.
- (125) Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H.; Pitzer, R. M. Relativistic and Correlation Effects for Element 105 (Hahnium, Ha). A Comparative Study of M and MO (M = Nb, Ta, Ha) Using Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (22), 5852–5859.
- (126) Höllwarth, A.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Gobbi, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Frenking, G. A Set of D-Polarization Functions for Pseudo-Potential Basis Sets of the Main Group Elements AlBi and f-Type Polarization Functions for Zn, Cd, Hg. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208 (3–4), 237–240.
- (127) McLean, A. D.; Chandler, G. S. Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, Z=11-18. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72 (10), 5639–5648.
- (128) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72 (1), 650–654.
- (129) Fukui, K. The Path of Chemical Reactions - the IRC Approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14 (12), 363–368.
- (130) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. Accurate Reaction Paths Using a Hessian Based Predictor-Corrector Integrator. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120 (21), 9918–9924.
- (131) Hratchian, H. P.; Schlegel, H. B. Using Hessian Updating To Increase the Efficiency of a Hessian Based Predictor-Corrector Reaction Path Following Method. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, 1 (1), 61–69.
- (132) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125 (19), 194101.
- (133) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7 (18), 3297.
- (134) Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8 (9), 1057.

Synthèse, caractérisation et étude catalytique de complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand (κ^1 -C)-, (κ^2 -C,S)- et (κ^2 -C,N)-NHC pour l'hydrosilylation d'aldéhydes

- (135) Scalmani, G.; Frisch, M. J. Continuous Surface Charge Polarizable Continuum Models of Solvation. I. General Formalism. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132 (11), 114110.
- (136) Jagdale, A.; Paraskar, A.; Sudalai, A. Cobalt(II) Chloride Hexahydrate-Diisopropylamine Catalyzed Mild and Chemoselective Reduction of Carboxylic Esters with Sodium Borohydride. *Synthesis (Stuttg.)*. **2009**, No. 4, 660–664.
- (137) Dieskau, A. P.; Begouin, J.-M.; Plietker, B. $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$ -Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones. *European J. Org. Chem.* **2011**, No. 27, 5291–5296.

Chapitre 4

Etude de la cyclonickelation de la *N,N*-diméthylbenzylamine et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme de type AMLA/CMD

Table des matières

I. Introduction.....	211
I.1. Contexte historique.....	212
I.2. Mécanisme de l'activation C–H.....	214
I.3. Palladium vs. Nickel.....	216
II. Résultats et discussions.....	218
III. Conclusion.....	222
IV. Partie expérimentale.....	222
IV.1. Materials and methods.....	222
IV.2. Synthetic procedures.....	223
V. Références.....	224

I. Introduction

La pré-fonctionnalisation nécessaire des substrats pour les réactions de couplages croisés en réactifs de transmétallation tels que les acides boroniques, les organomagnésiens et les organozinciques, génèrent des étapes supplémentaires et des déchets toxiques (Schéma 1, voie a). Au contraire, la fonctionnalisation directe des liaisons C–H permet de former des liaisons C–C, C–N, C–O ou C–S en une seule étape sans passer par la formation d'un intermédiaire organométallique et avec pour seuls déchets, des sels H–X (Schéma 1, voie b).¹

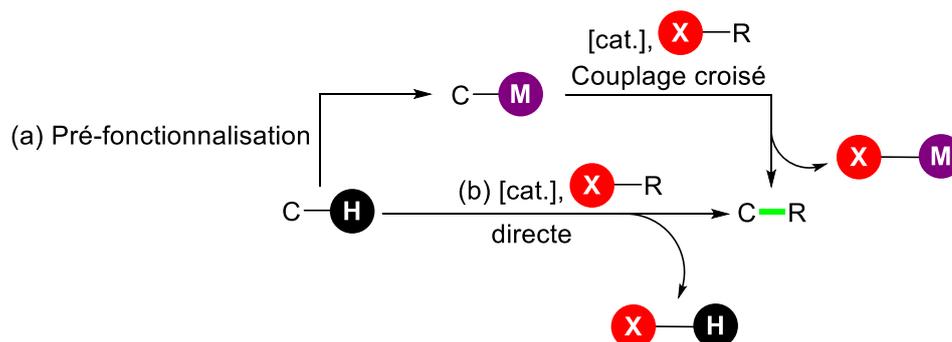


Schéma 1. Formation directe de liaisons C–R par activation C–H (b) par rapport à l'approche classique de pré-fonctionnalisation suivie du couplage croisé (a).

L'activation C–H consiste à cliver la liaison ciblée et à métaller le fragment carboné en amont de la réaction de couplage. Cette méthode présente une limitation majeure qui réside dans la sélectivité d'activation. En effet, la liaison C–H étant connue pour être très peu réactive, sa barrière d'énergie est souvent plus haute que celles des liaisons C–Hétéroatome, entraînant des problèmes de chimiosélectivité (Tableau 1). De plus, la plupart des molécules organiques comportant une multitude de liaisons C–H, le catalyseur doit nécessairement être très régiosélectif pour être performant.

Tableau 1. Energie de dissociation de liaison (BDE) d'une série de liaisons C–H et C–Hétéroatome.²

Liaison	BDE (kcal/mol)	Liaison	BDE (kcal/mol)
C _{méthyl} –H	105	C _{alkane} –C	90
C _{isopropyl} –H	95	C _{méthanol} –O	92
C _{tertbutyl} –H	93	C–N	70
C _{allyl} –H	86	C–F	116
C _{phényl} –H	113	C–Cl	78
C _{éthène} –H	110	C–Br	66
C _{éthyne} –H	132	C–I	57

I.1 Contexte historique

Le premier exemple d'activation C–H aurait été décrit par Volhard en 1892.³ Dans cette étude, l'auteur a fait réagir le thiophène avec du chlorure de mercure **1** pour former le chloromercurothiophène par activation de la liaison C–H en position 2 de l'hétérocycle (Schéma 2).

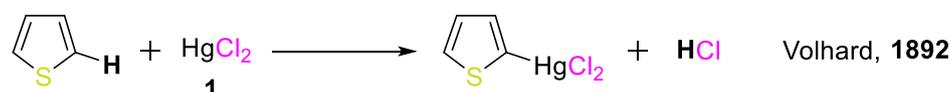


Schéma 2. Première activation C–H réalisée par **1**.

Ne suivirent pendant longtemps que de très rares études dont celles décrites par Dimroth (1898)^{4,5} et Kharasch (1931)⁶ dans lesquelles ces derniers sont parvenus à activer une liaison C–H du benzène, respectivement à l'aide de l'acétate de mercure (Hg(OAc)₂) et du trichlorure d'or (AuCl₃). Ainsi, il a fallu attendre 1963 pour voir le premier exemple de cyclométallation décrit par Kleiman et Dubeck à l'aide du nickelocène **2** (Schéma 3a).⁷ Et, il a fallu attendre l'exemple de Chatt, paru en 1965, pour assister au véritable essor de la recherche sur l'activation de liaison C–H.⁸ Son étude sur l'insertion d'un complexe de ruthénium(0) **3** dans la liaison C–H du naphthalène par addition oxydante lui a permis de souvent être considéré comme le pionnier de l'activation C–H promue par un métal (Schéma 3b).

Etude de la cyclonickelation de la *N,N*-diméthylbenzylamine et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme de type AMLA/CMD

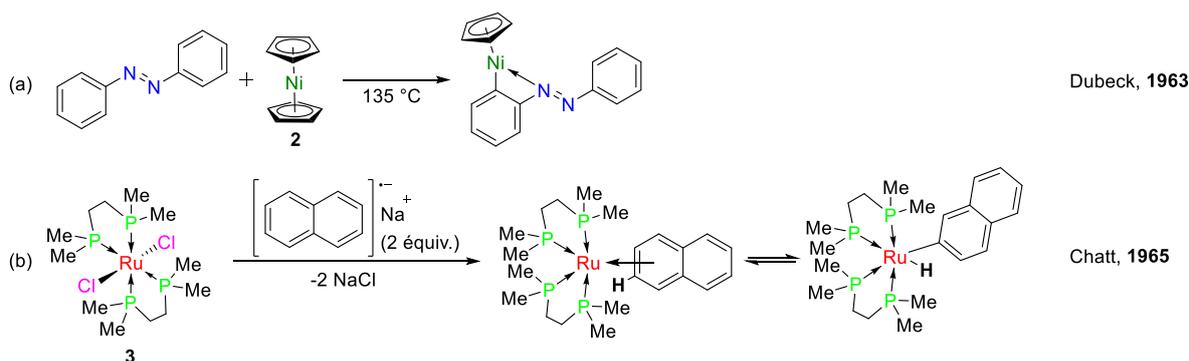


Schéma 3. (a) Cyclométallation par ortho-métallation de l'azobenzène avec **2**. (b) Insertion de **3** dans la liaison C–H du naphthalène.

Si les exemples d'activation C–H se sont ensuite multipliés, en particulier les ortho-métallations^{9,10} qui ont progressivement fait de ce nouveau domaine un sujet central d'intérêt,¹¹ ce n'est qu'en 1993 que fut décrit par Murai le premier exemple véritablement efficace de fonctionnalisation catalytique d'une liaison C–H en liaison C–C. On retrouve notamment l'orthoalkylation de cétones aromatiques par des alcènes activés en présence d'un catalyseur de ruthénium, [RuH₂(CO)(PPh₃)₃] **4** (Schéma 4).¹²

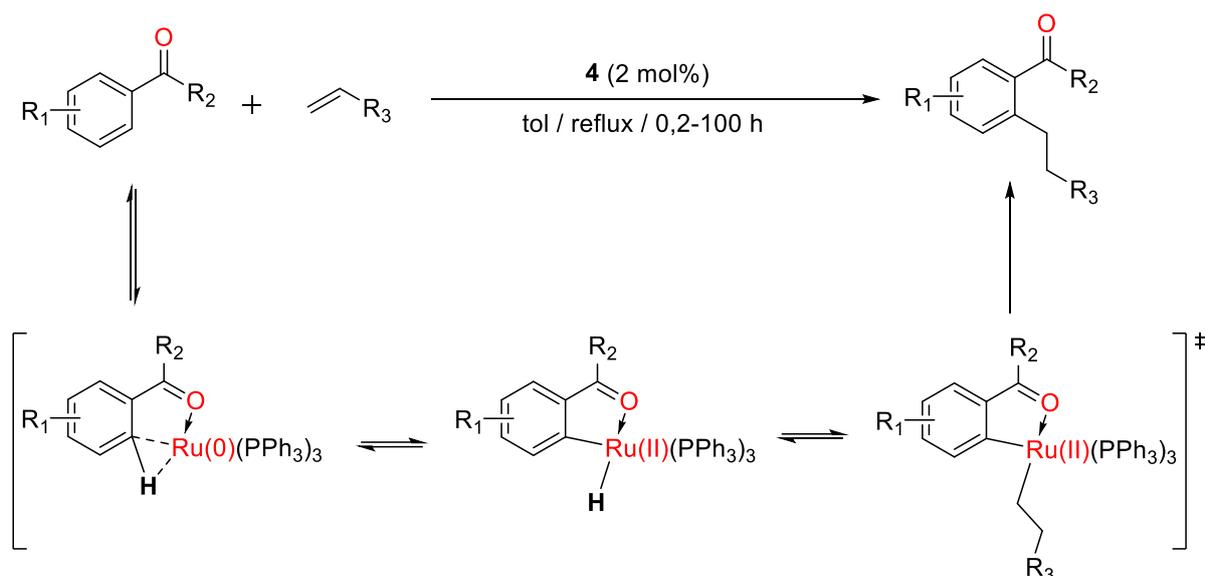


Schéma 4. Première activation C-H hautement régiosélective catalysée par **4** en quantité catalytique.

Depuis ces travaux fondateurs, le nombre de publications a explosé menant à une incroyable diversification des couplages directs possibles (Schéma 5).^{13–19} Ainsi, par exemple le groupe de Tu a montré en 2012 que la synthèse de seize quinolines pouvait être réalisée par condensation du benzaldéhyde sur l'aniline et de l'activation C–H en ortho de l'imine correspondante par un complexe de fer commercial et recyclable suivie du couplage C–C avec le phénylacétylène (Schéma 5). Par ailleurs, Yu a montré en 2014 qu'il était dorénavant possible de fonctionnaliser sélectivement des liaisons C–H en position *méto*- d'indolines *N*-

fonctionnalisés, ce qui a permis d'ouvrir une nouvelle voie vers la synthèse de produits biologiquement actifs.²⁰

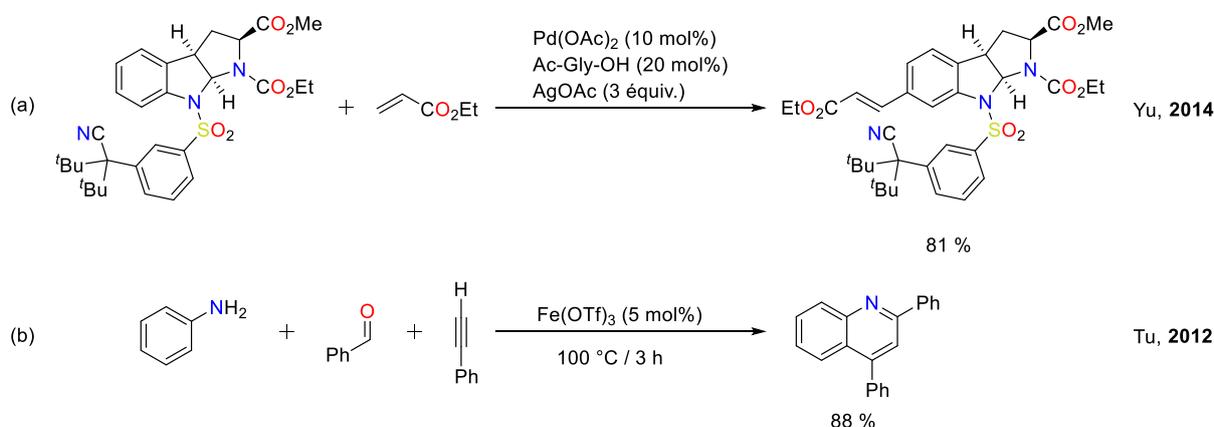


Schéma 5. Sélection des réactions de fonctionnalisation C–H des années 2010 : (a) *mé*ta-C-H oléfination d'une pyrroloindoline.²¹ (b) synthèse « one-pot » d'une quinoline par activation C–H de l'aniline et couplage C–C avec le phénylacétylène catalysée par un complexe de fer recyclable.²⁰

I.2 Mécanismes de l'activation C–H

D'un point de vue mécanistique, les réactions permettant la rupture d'une liaison C–H se séparent en deux grandes familles : les mécanismes « outer sphere » et « inner sphere ». Lors d'un mécanisme dit « outer sphere », l'activation de la liaison C–H est effectuée par le ligand. On l'observe avec des métaux à haut degré d'oxydation de type M–oxo, M–carbène et M–nitrene. La fonctionnalisation C–H peut s'effectuer soit par insertion directe du ligand dans la liaison C–H, soit par arrachement de l'hydrogène via un mécanisme radicalaire. (Schéma 6).

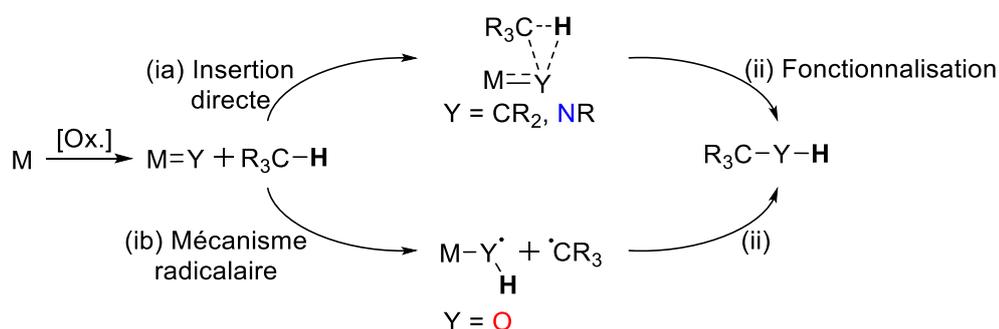


Schéma 6. Mécanismes « outer sphere » d'activation C-H.

A l'inverse, la seconde classe fait intervenir un mécanisme dit « inner sphere » dans lequel le métal lui-même s'insère dans la liaison C–H à activer. Historiquement, cette famille d'activation se subdivise en 3 grandes classes de mécanisme : (i) l'addition oxydante (AO) que l'on retrouve principalement avec des métaux de faible valence et riches en densité

électronique puisqu'elle implique formellement la perte de deux électrons, (ii) la métathèse de liaisons sigma entre une espèce M-Alkyl et Alkyl-H faisant intervenir un état de transition à 4 membres que l'on retrouve généralement avec les métaux électrophiles de la gauche du tableau périodique et (iii) l'activation électrophile principalement observée avec les métaux de la droite du TP à degré d'oxydation élevé en présence d'une base et coordiné à des ligands électroattracteurs. Dans ces deux derniers cas, le métal impliqué ne change pas d'état d'oxydation lors de la réaction (Schéma 7). L'activation métalloradicalaire et l'addition-1,2 étant des sous-classes rarement rencontrées, leur omission est volontaire.

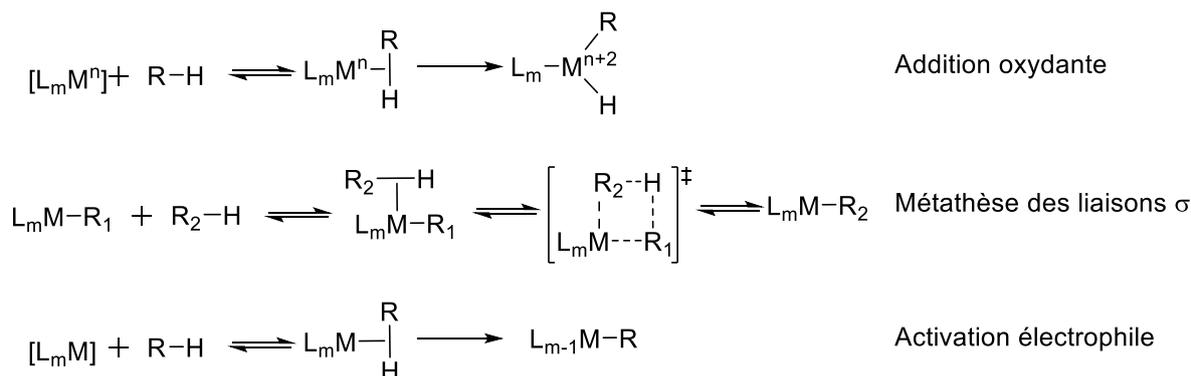


Schéma 7. Mécanismes d'activation C-H listés par Bercaw.²²

Cependant, les nombreux contre-exemples ont eu comme conséquence de devoir redéfinir ces classes. Ainsi, Periana a introduit l'idée d'un continuum en différenciant ces différentes classes de mécanisme en fonction de la direction principale du transfert de charge impliqué dans l'étape d'activation C-H. Lorsque le transfert d'électrons principal s'effectue de l'orbitale $d\pi$ pleine du métal vers l'orbitale σ^* vide de la liaison C-H, on parle d'activation nucléophile. A l'opposé, le transfert principal d'électrons de l'orbitale σ pleine de la liaison C-H vers l'orbitale $d\sigma$ vide du métal est apparenté à un mécanisme électrophile (Schéma 8).²³

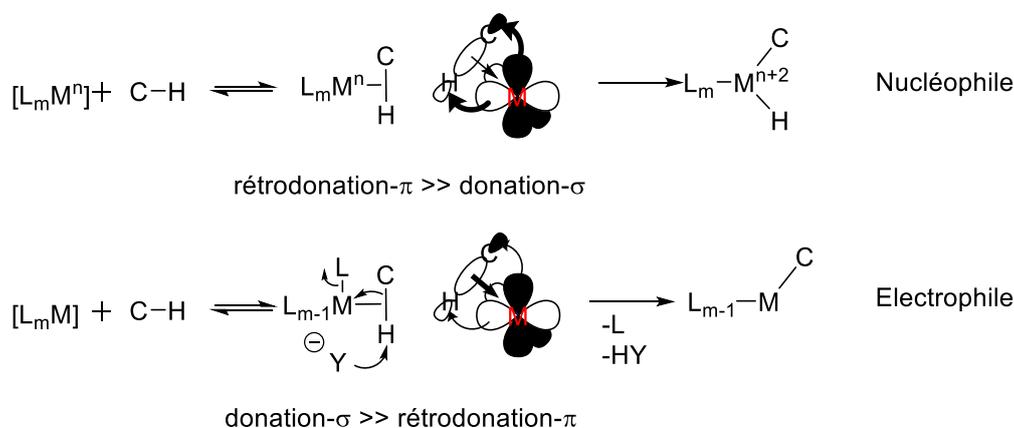


Schéma 8. Transfert de charge entre le métal et la liaison C-H à activer dans des mécanismes dits électrophile et nucléophile.

Dans le cas d'un mécanisme électrophile, une variante très populaire consiste à réaliser une déprotonation intramoléculaire à l'aide de ligands hétéronucléaires tels que les halogénures, les alcoolates ou des espèces bidentates de type acétate ou carbonate. On parle alors de mécanisme à assistance métal-ligand ambiphilique (AMLA) à 4 ou 6 centres suivant la nature de l'état de transition²⁴ ou de métallation-déprotonation concertée (CMD),²⁵ ou encore parfois de substitution électrophile interne (IES) (Schéma 9).²⁶

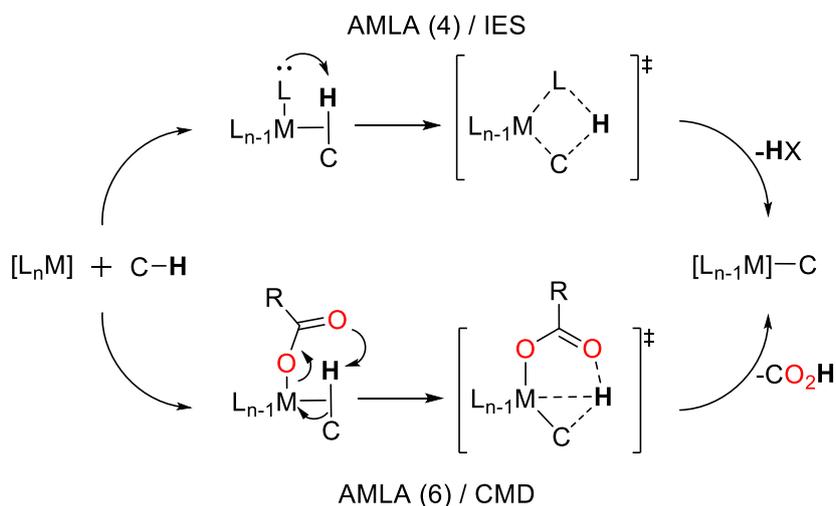


Schéma 9. Mécanismes AMLA/CMD d'activation C-H électrophile.

I.3. Palladium vs. Nickel

Parmi les métaux de transition utilisés jusqu'ici pour la fonctionnalisation de liaisons C-H, le plus puissant et le plus étudié est sans conteste le palladium.²⁷ Ce dernier présente en effet une activité très élevée dans une vaste gamme de réactions. Une des clés de cette formidable activité aurait pour origine la capacité des espèces actives du Pd(II) à ligands acétates ou carbonates à effectuer l'étape d'activation C-H à degré d'oxydation constant via un mécanisme de type AMLA/CMD (Schéma 9).

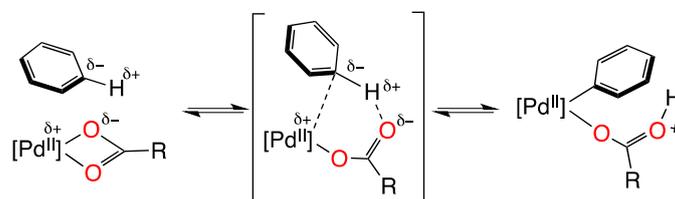


Schéma 9. Activation d'une liaison $C_{sp2}-H$ par une espèce « $Pd^{II}(\eta^2-O_2CR)$ » via un mécanisme CMD.

Cependant, comme pour les réactions d'hydrofonctionnalisation, la raréfaction des ressources des métaux nobles rend urgent le développement de méthodes efficaces et générales avec des métaux abondants. Et, bien que le nickel ait déjà été employé avec succès dans des exemples de fonctionnalisation de liaisons C-H, les conditions demeurent généralement dures et les charges catalytiques élevées.²⁸⁻³⁶ Afin de travailler dans des

conditions plus en accord avec les contraintes environnementales actuelles, il est crucial de maîtriser l'étape d'activation C–H. Ainsi, un troisième et dernier axe de travail a été centré sur la possibilité de réaliser une étape d'activation C–H par le Ni(II) via un mécanisme de type AMLA/CMD, analogue à celui communément observé avec le Pd(II) (Schéma 10).^{37,38}



Schéma 10. Activation C–H d'un substrat aromatique par le Ni(II) via un mécanisme de type CMD.

II. Résultats et discussions

Des études théoriques préliminaires réalisées en substituant le Pd par le Ni dans les états de transition connus pour intervenir dans le mécanisme AMLA/CMD^{39,40} avec le palladium ont été effectuées par l'équipe du Dr. J.-P. Djukic (UMR 7177). Les résultats obtenus pour l'ortho-méallation de la *N,N*-diméthylbenzylamine (dmba) par Ni(OAc)₂ suggèrent que l'étape énergiquement limitante serait la formation de la liaison agostique entre le centre métallique et la liaison C–H à activer en amont de l'activation de cette dernière en elle-même. Ainsi, le coût en énergie de cette étape serait de +30 kcal.mol⁻¹ avec le nickel contre seulement +18 kcal.mol⁻¹ avec le palladium (Schéma 14).

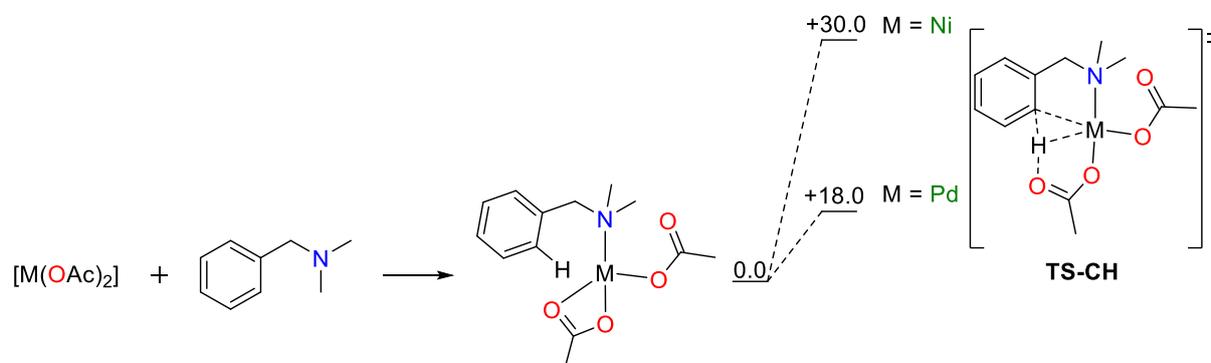


Schéma 14. Optimisation DFT de l'activation C–H de la dmba par [M(OAc)₂] utilisant l'approche DLPNO-CCSD(T)/LED.⁴¹

Substituer les ligands acétates [R–CO₂]⁻ par des ligands carbamates [R–NH–CO₂]⁻ permettrait en revanche d'abaisser cette barrière de plus de 15 kcal.mol⁻¹. Cependant, les ions carbamates n'étant a priori pas stables en milieu protique,^j nous avons opté pour l'utilisation d'amidates [R₁–NC(O)–R₂] plus stables et connus pour offrir plusieurs modes de coordination avec le nickel dont le mode κ²-N,O, du fait de leur hémilabilité (Schéma 15).^{42,43} De plus, il

^j Les ions carbamates sont connus pour rapidement se décomposer en amine + CO₂ en présence d'eau

semblerait que ce type de ligand puisse également abaisser de façon significative l'énergie de l'état de transition **TS-CH** agostique préalable à l'activation C–H.

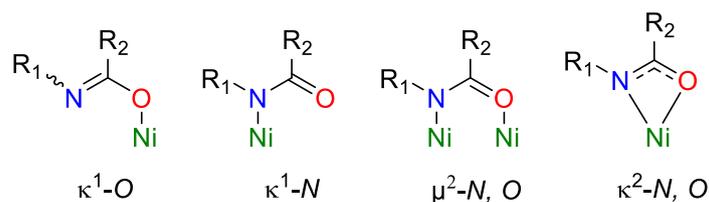
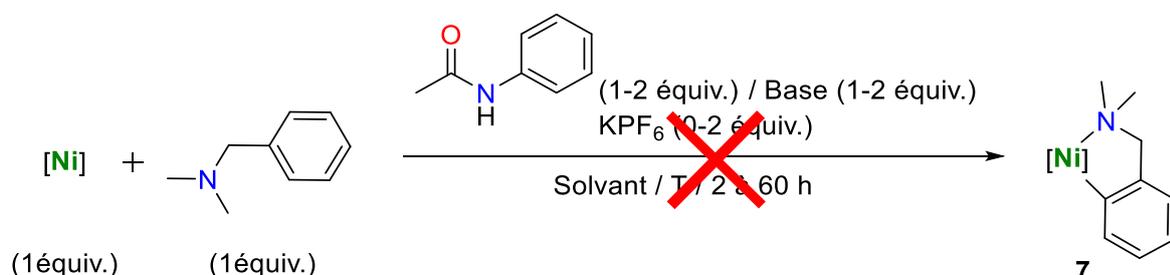


Schéma 15. Mode de coordination des amidates au nickel.^k

Notre étude a démarré par des tentatives d'ortho-métallation de la *dmba* en présence de *N*-phénylacétimide (1-2 équiv.). Le screening de sept précurseurs de nickel, dans divers conditions de températures et de solvants, en présence d'amidates fraîchement préparés avec divers bases s'est systématiquement soldé par l'obtention d'un produit dont les analyses spectroscopiques (RMN ¹H, ¹³C et HRMS) n'étaient pas exploitables (Schéma 16).



[Ni] : NiCl₂(PPh₃)₂, NiBr₂(PPh₃)₂, NiCl₂(IPr)(PPh₃), Ni(IPr)(acac)₂, NiCl₂DME, NiCl₂, Ni(OAc)₂

Base : KHMDS, NaHMDS, KO^tBu

Solvant : THF, MeCN, toluène

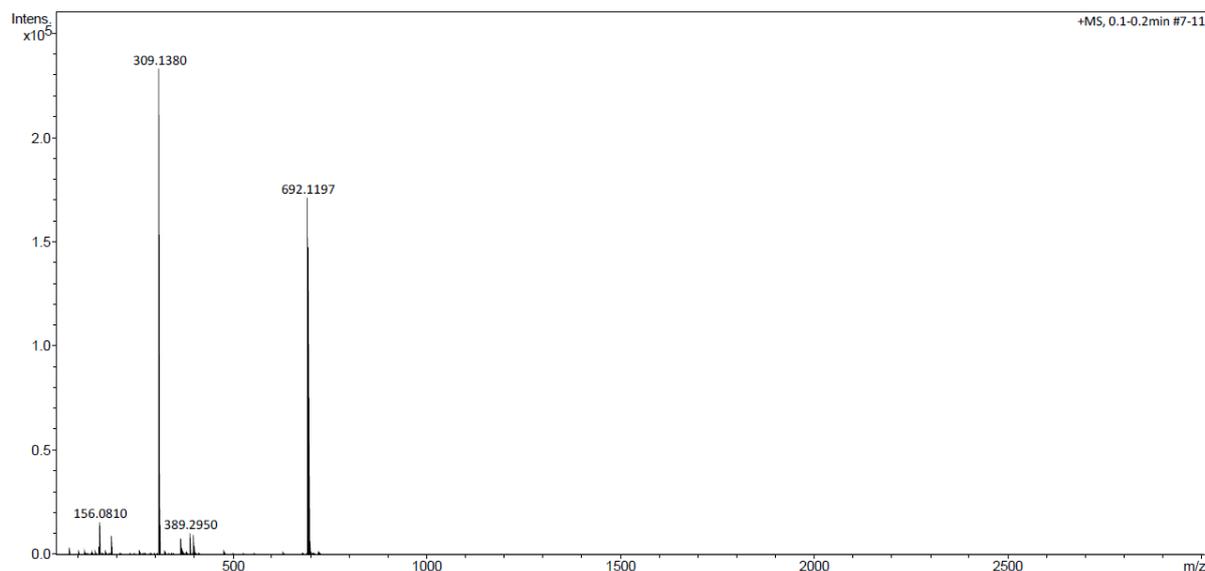
Schéma 16. Liste des paramètres utilisés lors des tentatives d'ortho-métallation de la *dmba*.

Nous avons alors décidé de substituer la *dmba* par la 2-phénylpyridine. Dans ce cas-ci, la réaction de l'acétanilidate de potassium [PhNC(O)Me]⁻K⁺ (2 équiv.) – fraîchement préparé par déprotonation de l'acétanilide avec KHMDS – avec NiCl₂DME (1 équiv.) et la 2-phénylpyridine (PhPy, 1 équiv.) a permis d'obtenir un solide rouge après filtration du mélange réactionnel par célite. L'analyse successive de ce dernier par HRMS (ESI)(Figure 1), *m/z* [M]⁺ : 692,1197 a permis de l'identifier comme étant possiblement une espèce de type [Ni{μ-(*N,O*)-PhNC(O)Me}(PhPy)]₂ **8** dont la structure serait similaire de celle du complexe cyclopalladé de la 2-phénylpyridine par Pd(OAc)₂.⁴⁴ De façon intéressante, le spectre HRMS révèle aussi la présence d'un pic dont le rapport *m/z* de 309,1380 correspond à la masse monoisotopique [M+H]⁺ (309,1392) du produit d'homocouplage entre deux 2-phénylpyridine (Schéma 17).

^k Schéma adapté de [43].

Etude de la cyclonickelation de la N,N-diméthylbenzylamine et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme de type AMLA/CMD

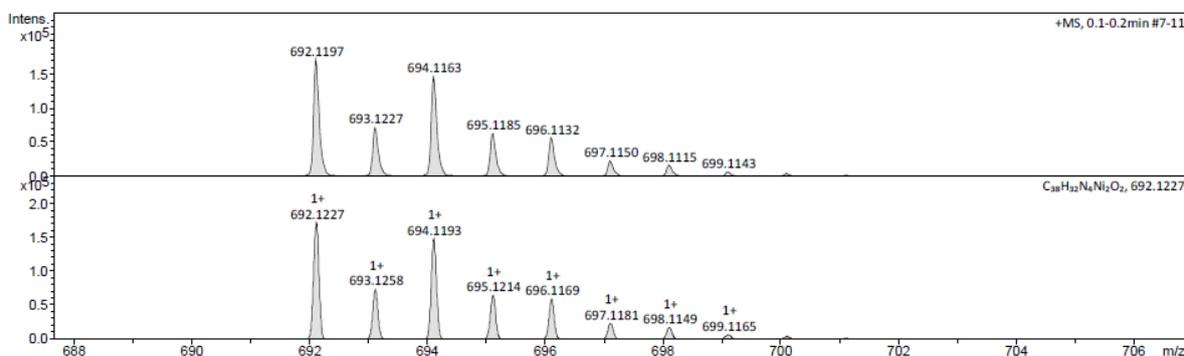
Acquisition Parameter
 Source Type ESI Capillary 4500 V Nebulizer 0.3 Bar Set Hexapole RF 55.0 Vpp
 Ion Polarity Positive Dry Heater 200 °C Dry Gas 3.0 l/min Set Capillary Exit 100.0 V



Mass Spectrum HR Report

Analysis Info		Acquisition Date	3/18/2019 3:10:12 PM
Analysis Name	D:\Data\SMasse\2019\03_Mars 2019\F03659SK.d	Operator	BDAL@DE
Method	Tune_pos_Standard.m	Instrument	micrOTOF II
Sample Name	FU372		8213750.1045
Comment			1

Acquisition Parameter					
Source Type	ESI	Ion Polarity	Positive	Set Corrector Fill	55.7 V
n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
Scan Begin	50 m/z	n/a	n/a	Set Reflector	1800.0 V
Scan End	3000 m/z	n/a	n/a	Set Flight Tube	8600.0 V
		n/a	n/a	Set Detector TOF	1961.2 V



Meas. m/z	# Ion	Formula	m/z err [ppm]	Mean err [ppm]	rdB	N-Rule	e ⁻ Conf	mSigma	Std I	Std Mean	m/z	Std I	VarNorm	Std m/z	Diff	Std Comb	Dev
346.0613	1	C19H16N2NiO	346.0611	-0.7	5602.6	13.0	ok odd	128.5	170.8		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
692.1197	1	C38H32N4Ni2O2	692.1227	4.3	4.6	25.0	ok odd	7.1	6.4		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

Figure 1. Spectre HRMS (ESI) du solide rouge **8** (haut). Agrandissement et simulation pour C₃₈H₃₂N₄Ni₂O₂ **8** de la zone 688 < m/z < 706 (bas).

Etude de la cyclonickelation de la *N,N*-diméthylbenzylamine et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme de type AMLA/CMD

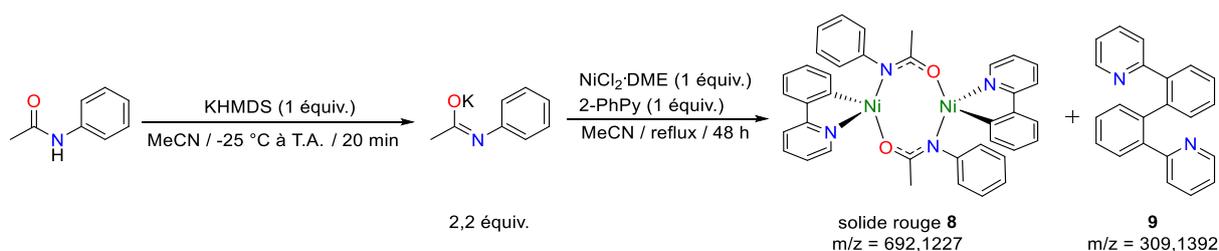


Schéma 17. Cyclométtallation de la 2-phénylpyridine et structure possible du complexe **8** et du produit d'homocouplage **9** identifié par HRMS.

Bien que nous ne puissions exclure que **9** se soit formé dans le spectromètre de masse, il est à noter que ce dernier a été observé à plusieurs reprises lors de réactions menées dans des conditions analogues, alors que nous n'avons, malgré nos efforts, jamais réobservé la formation du nickelacycle **8**. Quoiqu'il en soit, il est raisonnable de penser que **8** soit un intermédiaire du mécanisme de formation de **9**. Davantage de travaux visant notamment à essayer d'isoler le produit d'homocouplage seront cependant nécessaires pour confirmer ces premiers résultats encourageants. Par ailleurs, une réaction analogue dans du THF chauffé à reflux pendant 48 h nous a permis d'obtenir des monocristaux rouges après filtration du milieu réactionnel et cristallisation du filtrat dans un mélange THF/*n*-pentane à -28 °C (schéma 18).

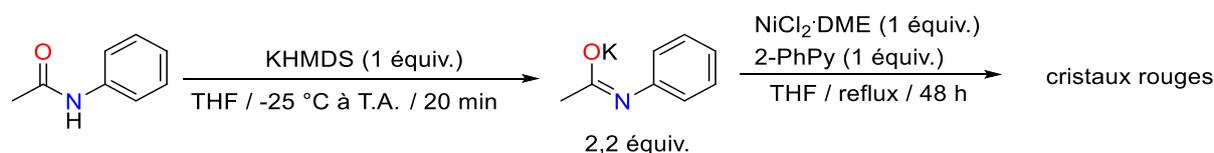


Schéma 18. Préparation des cristaux rouges par addition de l'acétanilide sur le chlorure de nickel.

La structure obtenue de ces cristaux rouges présente malencontreusement un fort désordre qui empêche sa résolution complète. Néanmoins, nous avons pu identifier le complexe bimétallique **10** composé de quatre ligands amidates pontant et un ligand H₂O ou oxo en position apicale (Figure 2). L'unité asymétrique contient deux molécules de ce complexe, dont une mal résolue, ainsi que deux autres demi-molécules d'un autre complexe de nickel (non résolues). Seule la molécule la mieux résolue est représentée ici.

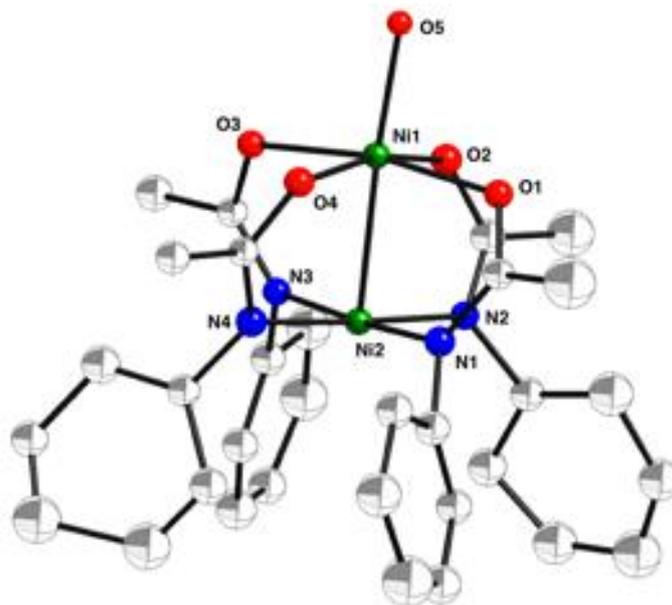


Figure 2. Structure de $[\text{Ni}_2\{\mu\text{-(N,O)-PhNC(O)Me}\}_4(\text{OH}_2)]$ ou $[\text{Ni}_2\{\mu\text{-(N,O)-PhNC(O)Me}\}_4(\text{O})]$ **10** montrant tous les atomes à l'exception des hydrogènes. Seule la molécule la mieux résolue est représentée. Les ellipsoïdes sont montrées avec un niveau de probabilité de 50 %. Les atomes clés sont numérotés.

La structure à l'état solide du composé **10** montre que les atomes de nickel (1) et (2) sont liés aux quatre ligands amidates selon des géométries distordues respectivement octaédrique et pyramidale à base carré. Une sélection de distances et d'angles de **10** sont répertoriés dans le tableau 2. Les angles $\text{O}(n)\text{-Ni}(1)\text{-O}(n+1)$ et $\text{N}(n)\text{-Ni}(2)\text{-N}(n+1)$ sont tous proches de 90° mais il y a une forte distorsion entre les plans passant par les liaisons $\text{O}(n)\text{-C-N}(n)$ des amidates et l'axe de la liaison $\text{Ni}(1)\text{-N}(2)$. Par ailleurs, une valeur similaire de longueur de la liaison $\text{Ni}(1)\text{-Ni}(2)$ (2,448 Å) a été observée pour des complexes bimétalliques de nickel(I) à ligand naphthyridine-diimine (2,450-2,563 Å) (cf. chapitre introductif, Schéma 94)⁴⁵ et phosphido *N*-hétérocyclique (2,5115 Å).⁴⁶ Enfin, on observe une longueur de liaison $\text{Ni}(1)\text{-O}(5)$ (1,962 Å) relativement courte pour une liaison avec un ligand H_2O (2,1 Å)⁴⁷ mais aussi plus longue que des liaisons Ni -peroxo (1,8-1,9 Å)⁴⁸ ou Ni -superoxo (1,9 Å).⁴⁹ La présence d'un ligand oxo est donc à considérer mais les données cristallographiques d'espèces $\text{Ni}=\text{O}$ étant, à notre connaissance, encore inexistante, il est difficile de confirmer cette hypothèse.

Tableau 2. Sélection de distances (Å) et d'angles (°) du composé **9**.

Distances (Å)		Angles (°)		Angles (°)	
Ni(1)–O(1)	2,037	Ni(2)–Ni(1)–O(5)	175,63	O(4)–Ni(1)–O(5)	100,84
Ni(1)–O(2)	2,060	O(1)–Ni(1)–O(2)	87,38	N(1)–Ni(2)–N(2)	90,72
Ni(1)–O(3)	2,083	O(2)–Ni(1)–O(3)	89,02	N(2)–Ni(2)–N(3)	91,31
Ni(1)–O(4)	2,030	O(3)–Ni(1)–O(4)	87,36	N(3)–Ni(2)–N(4)	88,63
Ni(1)–O(5)	1,962	O(4)–Ni(1)–O(1)	93,57	N(4)–Ni(2)–N(1)	89,13
Ni(2)–N(1)	1,938	O(1)–Ni(1)–O(5)	94,30		
Ni(2)–N(2)	1,926	O(2)–Ni(1)–O(5)	92,49		
Ni(2)–N(3)	1,886	O(3)–Ni(1)–O(5)	97,10		
Ni(2)–N(4)	1,957				
Ni(1)–Ni(2)	2,448				

Ces résultats préliminaires semblent donc indiquer qu'une cycloméallation par AMLA/CMD devrait être possible avec un sel de nickel(II) mais que les amidates ne constituent peut-être pas la base idéale. D'autres calculs préliminaires et tests expérimentaux devront être réalisés pour la trouver.

III. Conclusion

La transposition de la formidable chimie du palladium en matière de fonctionnalisation C–H à son homologue 3d passe par la maîtrise des paramètres qui gouvernent l'activation C–H. Pour ce faire, après des calculs DFT préliminaires qui suggèrent que l'étape énergiquement limitante de l'ortho-méallation de la *N,N*-diméthylbenzylamine (dmba) par Ni(OAc)₂ serait la formation de la liaison agostique Ni–(C–H) préalable à l'activation C–H en elle-même, nous avons entrepris l'étude de la cyclonickelation de la dmba et de la 2-phénylpyridine en présence de sels d'amidates. Malheureusement, à ce stade, malgré quelques résultats encourageants, nous ne sommes parvenus à trouver les conditions permettant de les reproduire.

IV. Partie expérimentale

IV.1. Materials and methods

All reactions were carried out using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents were distilled from appropriate drying agents under argon. Acetanilide was used as received. High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF-II mass spectrometer by the Service de Spectrométrie de Masse - Fédération de Chimie Le Bel - FR 2010 - CNRS / UDS.

X-Ray crystallography

Single crystals of **10** suitable for X-ray diffraction studies were selected from batches of crystals obtained respectively at -28 °C from a THF/*n*-pentane solution. Diffraction data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX II DUO Kappa CCD area detector diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The crystal-detector distance was 38 mm. However, the low quality of the sample did not allow us to get well-resolved diffraction data.

IV.2. Synthetic procedures

Synthesis of $[\text{Ni}\{\mu\text{-(}N,O\text{)-PhNC(O)Me}\}(\text{PhPy})_2$ **8**

A Schlenk tube equipped with a stir bar was charged with acetanilide (490 mg, 3.64 mmol, 2.2 equiv.) dissolved in MeCN (10 mL). The solution was then cooled to -25 °C and KHMDS (7.28 mL, 3.64 mmol, 2.2 equiv.) was added dropwise to form the amidate K[PhNC(O)Me]. While stirring the resulting solution for 10 min, another schlenk tube was charged with a stir bar and NiCl₂·DME (363 mg, 1.65 mmol, 1 equiv.). The yellow solid was suspended in MeCN (10 mL) at r.t. and the amidate solution was slowly added via syringe to form a yellow suspension. After stirring for 5 min, phenylpyridine (236 μ L, 1.65 mmol, 1 equiv.) was added. The reaction mixture was then stirred at reflux for 48 h. The resulting brown suspension was filtered through a pad of alumina (1,5 cm) to give a red filtrate that was concentrated under vacuum to give a brown-reddish solid that was washed several times with *n*-pentane. The dark red solid was analyzed by HRMS. Several recrystallization attempts in THF/*n*-pentane mixtures did not provide monocrystalline solid.

HR-MS (ESI): m/z [M]⁺ calcd for C₃₈H₃₂N₄Ni₂O₂ 692.1227, found 692.1197.

Synthesis of $[\text{Ni}_2\{\mu\text{-PhNC(O)Me}\}_4(\text{O})]$ **10**

In a Schlenk tube was dried NiCl₂·DME (363 mg, 1.65 mmol, 1 equiv.) under vacuum at 60 °C for 3 h prior use. The amidate K[PhNC(O)Me] (3,64 mmol, 2,2 equiv.) was formed as previously described for **8**. The resulting amidate solution was then added onto NiCl₂·DME suspended in THF (5 mL) to give a solution that quickly turned dark. After stirring for 3 min, phenylpyridine (236 μ L, 1,65 mmol, 1 equiv.) was added to the reaction medium. The system was then stirred at reflux for 48 h. After this time, the mixture was allowed to cool to r.t. and the solution filtered through a pad of Celite. The reddish filtrate was concentrated (ca. 5 mL) and *n*-pentane (5 mL) was finally added on top of the THF layer to give a small amount of red monocrystals of **10** after standing one night at -28 °C.

V. Références

- (1) Wencel-Delord, J.; Glorius, F. C-H Bond Activation Enables the Rapid Construction and Late-Stage Diversification of Functional Molecules. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (5), 369–375.
- (2) Blanksby, S. J.; Ellison, G. B. Bond Dissociation Energies of Organic Molecules. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36* (4), 255–263.
- (3) Volhard, J. Ueber Verbindungen Des Thiophens, Seiner Homologen Und Einiger Ketone Mit Quecksilberchlorid. *Justus Liebig's Ann. der Chemie* **1892**, *267* (2–3), 172–185.
- (4) Dimroth, O. Directe Einführung von Quecksilber in Aromatische Verbindungen. *Ber. Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31* (2), 2154–2156.
- (5) Dimroth, O. Over the Effect of Mercury Oxide Salts on Aromatic Compounds. In *Climate Change 2013 - The Physical Science Basis*; 1899; Vol. 32, pp 758–765.
- (6) Kharasch, M. S.; Isbell, H. S. The Chemistry of Organic Gold Compounds. III. Direct Introduction of Gold into the Aromatic Nucleus (Preliminary Communication). *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53* (8), 3053–3059.
- (7) Kleiman, J. P.; Dubeck, M. The Preparation of Cyclopentadienyl [o-(Phenylazo)Phenyl]Nickel. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (10), 1544–1545.
- (8) Chatt, J.; Davidson, J. M. The Tautomerism of Arene and Diteriary Phosphine Complexes of Ruthenium(0), and the Preparation of New Types of Hydrido-Complexes of Ruthenium(II). *J. Chem. Soc.* **1965**, No. 111, 843.
- (9) Ryabov, A. D.; Sakodinskaya, I. K.; Yatsimirsky, A. K. Kinetics and Mechanism of Ortho-Palladation of Ring-Substituted NN-Dimethylbenzylamines. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *603* (12), 2629.
- (10) Ryabov, A. D. Mechanisms of Intramolecular Activation of Carbon-Hydrogen Bonds in Transition-Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (2), 403–424.
- (11) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. Activation of C–H Bonds by Metal Complexes. *Chem. Rev.* **1997**, *97* (8), 2879–2932.
- (12) Murai, S.; Kakiuchi, F.; Sekine, S.; Tanaka, Y.; Kamatani, A.; Sonoda, M.; Chatani, N. Efficient Catalytic Addition of Aromatic Carbon-Hydrogen Bonds to Olefins. *Nature* **1993**, *366* (6455), 529–531.
- (13) Rittleng, V.; Sirlin, C.; Pfeffer, M. Ru-, Rh-, and Pd-Catalyzed C–C Bond Formation Involving C–H Activation and Addition on Unsaturated Substrates: Reactions and Mechanistic Aspects. **2002**.
- (14) Kakiuchi, F.; Chatani, N. Catalytic Methods for C-H Bond Functionalization: Application in Organic Synthesis. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (910), 1077–1101.
- (15) Roudesly, F.; Oble, J.; Poli, G. Metal-Catalyzed C-H Activation/Functionalization: The Fundamentals. *J. Mol. Catal. A* **2017**, *426*, 275–296.
- (16) Davies, H. M. L.; Morton, D. Recent Advances in C–H Functionalization. *J. Org. Chem.* **2016**, *81* (2), 343–350.
- (17) Ma, C.; Fang, P.; Mei, T.-S. Recent Advances in C–H Functionalization Using Electrochemical Transition Metal Catalysis. *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 7179–7189.
- (18) Santhoshkumar, R.; Cheng, C. Reaching Green: Heterocycle Synthesis by Transition Metal-Catalyzed C–H Functionalization in Sustainable Medium. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25* (40), 9366–9384.
- (19) Xu, X.; Luo, J. Transition Metal-Catalyzed Directing-Group-Assisted C–H Activation of Phenols. *ChemSusChem* **2019**, *12*.

- (20) Yao, C.; Qin, B.; Zhang, H.; Lu, J.; Wang, D.; Tu, S. One-Pot Solvent-Free Synthesis of Quinolines by C–H Activation/C–C Bond Formation Catalyzed by Recyclable Iron(III) Triflate. *RSC Adv.* **2012**, 2 (9), 3759.
- (21) Yang, G.; Lindovska, P.; Zhu, D.; Kim, J.; Wang, P.; Tang, R.-Y.; Movassaghi, M.; Yu, J.-Q. Pd(II)-Catalyzed Meta -C–H Olefination, Arylation, and Acetoxylation of Indolines Using a U-Shaped Template. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (30), 10807–10813.
- (22) Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Understanding and Exploiting C-H Bond Activation. *Nature* **2002**, 417, 507–514.
- (23) Ess, D. H.; Goddard, W. A.; Periana, R. A. Electrophilic, Ambiphilic, and Nucleophilic C–H Bond Activation: Understanding the Electronic Continuum of C–H Bond Activation Through Transition-State and Reaction Pathway Interaction Energy Decompositions. *Organometallics* **2010**, 29 (23), 6459–6472.
- (24) Besora, M.; Braga, A. A. C.; Sameera, W. M. C.; Urbano, J.; Fructos, M. R.; Pérez, P. J.; Maseras, F. A Computational View on the Reactions of Hydrocarbons with Coinage Metal Complexes. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 784, 2–12.
- (25) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. Analysis of the Palladium-Catalyzed (Aromatic)C–H Bond Metalation–Deprotonation Mechanism Spanning the Entire Spectrum of Arenes. *J. Org. Chem.* **2012**, 77 (1), 658–668.
- (26) Chernyshova, E. S.; Goddard, R.; Pörschke, K. R. Mononuclear NHC-Pd- π -Allyl Complexes Containing Weakly Coordinating Ligands. *Organometallics* **2007**, 26 (13), 3236–3251.
- (27) Yu, J.-Q.; Shi, Z. *C-H Activation*; Topics in Current Chemistry; Berlin, Heidelberg, 2010; Vol. 292.
- (28) Shiota, H.; Ano, Y.; Aihara, Y.; Fukumoto, Y.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Chelation-Assisted Transformations Involving Ortho C–H Bond Activation: Regioselective Oxidative Cycloaddition of Aromatic Amides to Alkynes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (38), 14952–14955.
- (29) Aihara, Y.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Direct Alkylation of C–H Bonds in Benzamides and Acrylamides with Functionalized Alkyl Halides via Bidentate-Chelation Assistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (14), 5308–5311.
- (30) Aihara, Y.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Direct Arylation of C(Sp³)–H Bonds in Aliphatic Amides via Bidentate-Chelation Assistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (3), 898–901.
- (31) Muto, K.; Yamaguchi, J.; Itami, K. Nickel-Catalyzed C–H/C–O Coupling of Azoles with Phenol Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (1), 169–172.
- (32) Amaike, K.; Muto, K.; Yamaguchi, J.; Itami, K. Decarbonylative C-H Coupling of Azoles and Aryl Esters: Unprecedented Nickel Catalysis and Application to the Synthesis of Muscoride A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (33), 13573–13576.
- (33) Tobisu, M.; Nakamura, K.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Reductive and Borylative Cleavage of Aromatic Carbon–Nitrogen Bonds in N-Aryl Amides and Carbamates. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (15), 5587–5590.
- (34) Furukawa, T.; Tobisu, M.; Chatani, N. Nickel-Catalyzed Borylation of Arenes and Indoles via C-H Bond Cleavage. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (30), 6508–6511.
- (35) Hu, J.; Sun, H.; Cai, W.; Pu, X.; Zhang, Y.; Shi, Z. Nickel-Catalyzed Borylation of Aryl- and Benzyltrimethylammonium Salts via C–N Bond Cleavage. *J. Org. Chem.* **2016**, 81 (1), 14–24.
- (36) Zhang, H.; Hagihara, S.; Itami, K. Aromatic C–H Borylation by Nickel Catalysis. *Chem. Lett.* **2015**, 44 (6), 779–781.
- (37) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Spencer, J. The Potential of Palladacycles: More Than Just Precatalysts. *Chem. Rev.* **2005**, 105 (6), 2527–2572.
- (38) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. Palladium-Catalyzed Ligand-Directed C–H Functionalization Reactions. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (2), 1147–1169.

- (39) Davies, D. L.; Macgregor, S. A.; McMullin, C. L. Computational Studies of Carboxylate-Assisted C-H Activation and Functionalization at Group 8-10 Transition Metal Centers. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (13), 8649–8709.
- (40) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Macgregor, S. A.; Poblador-Bahamonde, A. I. Mechanisms of C–H Bond Activation: Rich Synergy between Computation and Experiment. *Dalton Trans.* **2009**, No. 30, 5820.
- (41) Cornaton, Y.; Djukic, J.-P. A Noncovalent Interaction Insight onto the Concerted Metallation Deprotonation Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (36), 20486–20498.
- (42) Drover, M. W.; Schafer, L. L.; Love, J. A. Amidate-Ligated Complexes of Rhodium(I): A Showcase of Coordination Flexibility. *Organometallics* **2015**, *34* (10), 1783–1786.
- (43) Beattie, D. D.; Bowes, E. G.; Drover, M. W.; Love, J. A.; Schafer, L. L. Oxidation State Dependent Coordination Modes: Accessing an Amidate-Supported Nickel(I) δ -Bis(C–H) Agostic Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (42), 13290–13295.
- (44) Dick, A. R.; Hull, K. L.; Sanford, M. S. A Highly Selective Catalytic Method for the Oxidative Functionalization of C–H Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (8), 2300–2301.
- (45) Steiman, T. J.; Uyeda, C. Reversible Substrate Activation and Catalysis at an Intact Metal–Metal Bond Using a Redox-Active Supporting Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18), 6104–6110.
- (46) Evers-McGregor, D. A.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. N-Heterocyclic Phosphenium and Phosphido Nickel Complexes Supported by a Pincer Ligand Framework. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (5), 1918–1929.
- (47) Ibrahim, M. M.; Shaban, S. Y.; El-Motaleb M. Ramadan, A.; Alruqi, M. A.; Mersal, G. A. M.; El-Shazly, S. A.; Al-Juaid, S. Ternary Copper(II) and Nickel(II) Chelates of 2,2'-Bipyridyl and Glycine: X-Ray Structures, Kinetics, DNA Binding and Cleavage Activities. *J. Mol. Struct.* **2019**, *1198*, 126911.
- (48) Rettenmeier, C. A.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. Electronic Structure and Reactivity of Nickel(I) Pincer Complexes: Their Aerobic Transformation to Peroxo Species and Site Selective C-H Oxygenation. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (6), 3533–3542.
- (49) Cho, J.; Kang, H. Y.; Liu, L. V.; Sarangi, R.; Solomon, E. I.; Nam, W. Mononuclear Nickel(II)-Superoxo and Nickel(III)-Peroxo Complexes Bearing a Common Macrocyclic TMC Ligand. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (4), 1502.

Conclusions générales

Dans le chapitre 1, une vue d'ensemble du développement des systèmes à base de platinoïdes et de leurs homologues abondants a été présentée dans les réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation des alcènes et des carbonyles. De manière générale, les métaux du groupe du platine ont le plus souvent attirés l'attention des chercheurs grâce à leurs performances pour une large variété de réactions mais aussi grâce à leur simplicité structurale. Cependant, de plus en plus d'études décrivent des systèmes à base de métaux abondants avec la capacité d'être plus efficaces que les complexes de rhodium de Wilkinson **1** ou de platine de Speier **48** ou de Karstedt **49**. Les études des équipes de Chirik, Huang, Thomas et Lu ont en l'occurrence largement montré que l'utilisation du manganèse, du fer ou du cobalt était plus en accord avec les actuelles conjonctures économiques et environnementales. Malheureusement, le décalage notable entre les études à l'échelle du laboratoire et celles à l'échelle industrielle laisse présager que la solution au déclin des métaux nobles ne passe pas uniquement par leur substitution par des métaux plus abondants mais aussi par leur recyclage.

En outre, en accord avec l'intérêt du laboratoire pour le nickel, ce chapitre s'est ensuite spécifiquement intéressé à la chimie de ce dernier en décrivant d'une part sa découverte et son intérêt dans l'industrie et d'autre part ses propriétés catalytiques pour les réactions d'hydroboration et d'hydrosilylation des alcènes et des dérivés carbonyles

Dans le chapitre 2, le screening d'une série de six complexes demi-sandwich de nickel(II) à ligand NHC a montré que $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{IMes})]$ **2a** était le plus performant dans l'hydroboration du styrène. De façon satisfaisante, ce système catalyse l'hydroboration d'une dizaine de dérivés du styrène avec des rendements allant de moyens à très bons et une régiosélectivité dépendante du borane. A l'instar des systèmes de Thomas, l'utilisation du HBCat favorise la formation des produits linéaire AM tandis que l'emploi de HBPIn forme majoritairement le produit branché M. En revanche, les substrats dont l'alcène est polysubstitué sont faiblement convertis, soulignant la dépendance de l'activité de l'espèce active à l'encombrement stérique.

A côté de cela, la batterie d'études mécanistiques d'empoisonnement, de voltampérométrie cyclique, de stœchiométrie et de piézométrie nous a permis d'observer certains des intermédiaires réactionnels et de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu.

Dans le chapitre 3, une voie de synthèse robuste d'une série de 3 complexes cationiques demi-sandwich de nickel à ligand NHC thioéthéré a été décrite pour la première fois. La réaction du nickelocène avec des sels d'imidazolium fonctionnalisés par un bras thioéthéré a d'abord permis d'obtenir des espèces neutre de type $(\kappa^1\text{-C,S})\text{-}[\text{NiCpCl}(\text{R}_1\text{-NHC}(\text{CH}_2)_2\text{-SR}_2)]$ puis leurs homologues $(\kappa^2\text{-C,S})$ après abstraction de l'halogène. Lors de l'étude

structurale de ces espèces, les données spectrales RMN ^1H ont révélé une diastéréotopie des protons de la chaîne aliphatique pour les composés neutres comportant un groupement *N*-benzyliques. D'après les calculs DFT, ce phénomène serait principalement dû à l'encombrement stérique des substituants. En revanche, dans les espèces cationiques, malgré la coordination du soufre au nickel confirmée par DRX à l'état solide, les études DFT et RMN ^1H à T.V. indiquent que l'absence de cette diastéréotopie proviendrait d'une inversion rapide du soufre. En outre, l'étude de l'activité catalytique de cette série de pré-catalyseurs pour l'hydrosilylation de carbonyles a montré que, de façon satisfaisante, les complexes cationiques en particulier $(\kappa^2\text{-C,S})\text{-[NiCp(Bn-NHC-(CH}_2)_2\text{-S}^t\text{Bu)](PF}_6\text{)}$ **2c** permettaient d'obtenir les meilleures conversions, validant le concept d'hémilabilité.

Par ailleurs, la réaction du nickelocène avec des sels d'imidazolium à bras picolyle a permis la formation inédite de deux complexes de type $(\kappa^2\text{-C,M})\text{-[NiCpCl(Mes-NHC-(CH}_2)_2\text{-Py)]L}$ (L= Br, **3e**) et (L= PF₆, **4e**). La formation systématique d'une espèce cationique a révélé la force de coordination du bras picolyle. Par ailleurs, comparés aux complexes soufrés, **3e** n'apporte pas d'avantage dans l'hydrosilylation des aldéhydes mais semble être plus performant dans l'hydrosilylation de substrats moins réactifs tels que l'acétophénone. L'obtention d'une bonne conversion en hydratation du benzonitrile met encore plus en exergue l'intérêt d'utiliser des systèmes hémilabiles en catalyse.

Dans le chapitre 4, une étude très brève sur l'activation d'une liaison C–H de la *N,N*-diméthylbenzylamine puis de la 2-phénylpyridine par un complexe de nickel à ligand amidate a été réalisée. Malgré les innombrables échecs, quelques expériences nous ont tout de même permis de montrer que le nickel serait susceptible d'activer ce type de liaison via un mécanisme concerté métallation-déprotonation analogue à celui observé avec le palladium.

Synthèses et applications de complexes de nickel(II) pour l'optimisation et la compréhension des réactions d'hydrofonctionnalisation et d'activation C-H

Résumé

La première étude nous a permis d'établir que $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{IMes})]$ possédait une bonne activité pour la réaction d'hydroboration du styrène mais aussi que la nature du borane utilisé avait une forte influence sur la régiosélectivité de l'addition. L'optimisation des conditions nous a ensuite mené à évaluer l'étendue du champ réactionnel avec HBPIn et HBCat. En outre, à la suite d'expériences mécanistiques et de l'isolation d'une espèce de Ni(I), nous avons été en mesure de proposer un mécanisme considérant tous les résultats. La seconde étude sur l'hydrosilylation d'aldéhydes et de cétones a mis en exergue les bons résultats obtenus avec $(\kappa^2\text{-C,S})\text{-}[\text{NiCp}\{\text{Bn-NHC}(\text{CH}_2)_2\text{-S}^t\text{Bu}\}](\text{PF}_6)$, validant le concept d'hémilabilité proposé. Cette étude a été complétée par celle de l'activité catalytique de $(\kappa^2\text{-C,M})\text{-}[\text{NiCp}\{\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-Py}\}](\text{Br})$ comportant un groupement picolyle vraisemblablement bien plus coordinant qu'un bras soufré. Enfin, la dernière étude s'est orientée vers la cyclonickelation de la dmba et de la 2-phénylpyridine par un mécanisme AMLA/CMD déjà rencontré avec le palladium.

Mots-clés : nickel, carbènes N-hétérocycliques, hydroboration, hydrosilylation, activation C-H.

Abstract

The first study showed that among several half sandwich nickel complexes, $[\text{NiCp}^*\text{Cl}(\text{IMes})]$ was the most active pre-catalyst for the hydroboration of styrene derivatives but also that the nature of the borane had a great influence on the addition regioselectivity. With optimized conditions in hand, we examined the scope of the reaction with HBPIn and HBCat. In addition, mechanistic studies and isolation of a Ni(I) specie allowed us to propose a mechanism that takes all the previous results into account. The second study highlighted the good performances of $(\kappa^2\text{-C,S})\text{-}[\text{NiCp}\{\text{Bn-NHC}(\text{CH}_2)_2\text{-S}^t\text{Bu}\}](\text{PF}_6)$ for the hydrosilylation of aldehydes and ketones, confirming the concept of hemilability. This study has also been completed by the synthesis and the evaluation of the performance for the same reaction of $(\kappa^2\text{-C,M})\text{-}[\text{NiCp}\{\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-Py}\}](\text{Br})$ bearing a picolyl group that is apparently more coordinant than a sulfur group. Finally, the last study has been oriented toward the cyclonickelation of the dmba and the 2-phenylpyridine by means of AMLA/CMD mechanism already known with palladium.

Keywords : nickel, N-heterocyclic carbenes, hydroboration, hydrosilylation, C-H activation.