

THÈSE DE DOCTORAT DE L'ÉTABLISSEMENT UNIVERSITÉ BOURGOGNE  
FRANCHE-COMTÉ PRÉPARÉE À L'INSTITUT DE CHIMIE MOLÉCULAIRE DE  
L'UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE  
(ICMUB, UMR 6302)

École doctorale n°532  
École doctorale Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie  
Par  
Alex MOERMAN

---

# Ligands phosphorés en chimie du Titane

---

*Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 28 mars 2023, devant la commission d'examen :*

Pr Annie-Claude GAUMONT	Professeure des Universités <i>Université de Caen-Normandie, Caen</i>	Rapportrice
Dr Audrey AUFRANT	Directrice de Recherche <i>Ecole Polytechnique, Paris</i>	Rapportrice
Dr Clément CAMP	Chargé de Recherche <i>Université Lyon 1, Lyon</i>	Examinateur
Pr Paul FLEURAT-LESSARD	Professeur des Universités <i>Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon</i>	Examinateur
Pr Pierre LE GENDRE	Professeur des Universités <i>Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon</i>	Directeur de thèse
Dr Adrien NORMAND	Chargé de Recherche <i>Université de Bourgogne-Franche-Comté, Dijon</i>	Co-directeur de thèse



*J'aimerais dédier cette thèse à mon Papi, Alain Ducrot, parti trop tôt et à qui j'aurais aimé, avec la plus grande des fiertés de « lapin bleu », présenter ces travaux de thèse. J'espère que tu apprécieras ce travail de là où tu es.*



# I. Sommaire

---

<b>I. SOMMAIRE</b>	<b>5</b>
<b>II. REMERCIEMENTS</b>	<b>9</b>
<b>III. RESUME – ABSTRACT – NOTE DE NUMEROTATION</b>	<b>13</b>
1. Français	13
2. English	13
3. Note de numérotation	13
<b>IV. ABREVIATIONS</b>	<b>15</b>
1. Solvants	15
2. Techniques d'analyses	15
3. Théories	15
4. Groupes fonctionnels	15
5. Réactifs	16
6. Chimie de coordination	16
<b>V. INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>17</b>
1. Complexes Ti-PR <sub>3</sub>	17
1.1. Métallocènes	18
1.2. Demi-sandwich	24
1.3. Post-métallocènes	27
2. Ti-PR <sub>2</sub>	35
2.1. Métallocènes	35
2.2. Demi-sandwich	39
2.3. Post-métallocènes	41
3. Ti=PR	42
4. Autres complexes	45
<b>VI. CHAPITRE I : SYNTHÈSE DE COMPLEXES TITANOCÈNE-PHOSPHINE CHIRAUX</b>	<b>47</b>
1. Introduction	47
1.1. Synthèse de L16	48

## Sommaire

1.2.	<b>L1 en catalyse</b>	51
1.2.1.	Ouverture radicalaire d'époxydes	52
1.2.2.	Cyclisation réductrice cétone-nitrile	53
1.3.	Métallocènes chiraux du groupe 4	54
<b>2.</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>63</b>
2.1.1.	Synthèse de complexes	63
2.1.2.	Utilisation des complexes en catalyse	71
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>79</b>
<b>4.</b>	<b>Experimental section</b>	<b>80</b>
4.1.	Materials and methods	80
4.2.	Synthesis of ligand <b>1d</b>	81
4.3.	Synthesis of complexe <b>2d</b>	83
4.4.	Synthesis of complexes <b>3a,c,d</b>	85
4.5.	Synthesis of complexes <b>4a,c</b>	85
4.6.	Application to catalysis	86
4.6.1.	Arylation of epoxides	86
4.6.2.	Ketone-nitrile reductive cyclization	88

## VII. CHAPITRE II : REARRANGEMENTS EN CASCADE D'UN LIGAND BIPP VERS LA FORMATION DE COMPLEXES HETEROBIMETALLIQUES

		<b>89</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>89</b>
1.1.	Les ligands méthanures (BIPMH) et méthanediures (BIPM)	90
1.1.1.	Synthèse	90
1.1.2.	Complexes de coordination des BIPMH et BIPM	92
1.1.3.	Analogie entre les BIPMH/BIPM et les BIPP	94
1.2.	Les complexes hétérobimétalliques des groupes 4 et 9	95
<b>2.</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>102</b>
2.1.	Synthèse du complexe Ti-BIPP	102
2.2.	Réarrangement du ligand BIPP – Synthèse de complexes NPN' à motif « PPN »	104
2.2.1.	Les alcynes utilisés	104
2.2.2.	Etude mécanistique	108
2.3.	Synthèse de complexes homo- et hétérobimétalliques	111
2.3.1.	Réactivité de <b>1c</b> – Synthèse de complexes hétérobimétalliques	111
2.3.2.	Réactivité du complexe <b>1d</b>	117
2.4.	Réactivité du complexe <b>2c</b>	123
2.4.1.	Avec le ferrocèncarboxaldéhyde	123
2.4.2.	Avec des phosphines	126
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>132</b>
<b>4.</b>	<b>Experimental section</b>	<b>133</b>
4.1.	Materials and methods	133
4.2.	Synthesis of NPN' complexes	133
4.2.1.	Compound <b>1b</b>	134
4.2.2.	Compound <b>1c</b>	145
4.2.3.	Compound <b>1d</b>	156
4.2.4.	Compound <b>4d+4d'</b>	171

## Sommaire

4.2.5.	Kinetic study	181
4.2.6.	Failed experiments	183
4.3.	Synthesis of NPP' heterobimetallic complexes	186
4.3.1.	Compound <b>2c</b>	186
4.3.2.	Compound <b>3c</b>	196
4.4.	Reactivity of <b>2c</b>	208
4.4.1.	Compound <b>5</b>	208
4.4.2.	Compound <b>6c</b>	217
4.4.3.	Compounds <b>7c</b> & <b>8c</b>	230
4.4.4.	Compound <b>9c</b>	251

## VIII. CHAPITRE III : LES LIGANDS BIS(IMINOPHOSPHORANYL)- PHOSPHURES – VERS UNE SYNTHÈSE PLUS ACCESSIBLE 267

<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>267</b>
1.1.	Le phosphore blanc dans l'Histoire	267
1.2.	Dangers liés au phosphore blanc	268
1.3.	Notre cas d'étude	269
1.4.	Les sources de P <sup>+</sup>	269
1.4.1.	Dangereuses et difficiles à manipuler	269
1.4.2.	Stables et faciles à manipuler	272
1.5.	Sels de triphosphéniums	274
1.5.1.	Une synthèse revisitée	274
1.5.2.	Substitutions nucléophiles des phosphores latéraux des <b>TP</b>	276
<b>2.</b>	<b>Résultats et discussion</b>	<b>280</b>
2.1.	Synthèse de sels de triphosphéniums	280
2.2.	Synthèse de BIPP	285
2.2.1.	Synthèse de phosphinoamidures	285
2.2.2.	Synthèse de BIPP	286
2.3.	Synthèses de complexes Ti-BIPP	291
<b>3.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>294</b>
<b>4.</b>	<b>Experimental section</b>	<b>295</b>
4.1.	Materials and methods	295
4.2.	Synthesis of <b>L225</b>	296
4.3.	Synthesis of <b>10</b>	297
4.4.	Synthesis of phosphinoamines	300
4.4.1.	Synthesis of <b>L186b-H</b>	300
4.4.2.	Synthesis of <b>L186c-H</b>	300
4.4.3.	Synthesis of <b>L186d-H</b>	301
4.4.4.	Synthesis of <b>L186e-H</b>	301
4.4.5.	Synthesis of <b>L186f-H</b>	302
4.4.6.	Synthesis of <b>L186g-H</b>	302
4.4.7.	Synthesis of <b>L186h-H</b>	303
4.5.	Synthesis of phosphinoamides	304
4.5.1.	Synthesis of KCH <sub>2</sub> Ph	304
4.5.2.	Synthesis of <b>L186a-K</b>	305
4.5.3.	Synthesis of <b>L186b-K</b>	307
4.5.4.	Synthesis of <b>L186c-K</b>	311

## Sommaire

4.5.5.	Synthesis of <b>L186d-K</b>	315
4.5.6.	Synthesis of <b>L186e-K</b>	319
4.5.7.	Synthesis of <b>L186f-K</b>	323
4.5.8.	Synthesis of <b>L186g-K</b>	327
4.5.9.	Synthesis of <b>L186h-K</b>	331
4.6.	Synthesis of BIPP ligands	335
4.6.1.	Synthesis of <b>L187a-K</b>	336
4.6.2.	Synthesis of <b>L187c-K</b>	338
4.6.3.	Synthesis of <b>L187f-K</b>	340
4.6.4.	Synthesis of <b>L187h-K</b>	342
4.6.5.	Observation of compounds <b>11</b>	344
4.7.	Synthesis of Ti-BIPP complexes	345
<b>IX. CONCLUSION GENERALE</b>		<b>347</b>
<b>X. BIBLIOGRAPHIE</b>		<b>349</b>



## II. Remerciements

---

Je souhaiterais d'abord remercier les membres qui ont accepté de constituer mon jury de thèse et qui auront pris le temps d'examiner, d'apprécier je l'espère, mes travaux réalisés durant ces quelques années. Merci à vous.

Je souhaiterais également remercier mes encadrants Pierre et Adrien qui, avec cadre, "sévérité" mais aussi beaucoup de compassion et de bienveillance m'ont accompagné durant tout ce chemin sinueux qu'est une thèse. Leur écoute et leurs conseils m'ont permis de prendre beaucoup de recul sur de nombreux sujets, y compris ceux de l'avenir. Leur œil avisé m'a donné l'opportunité de surmonter avec rigueur et courage bon nombre de problèmes. Les techniques d'Adrien ont fait de moi un meilleur chimiste. Les explications de Pierre ont fait de moi un meilleur pédagogue. Merci.

Je souhaiterais également remercier Paul et Daiann pour les multiples investigations calculatoires et Hélène qui a bataillé de nombreuses fois avec les cristaux de mes composés. Merci.

Je souhaiterais également remercier Chatani Naoto Sensei qui m'a chaleureusement accueilli dans son équipe de recherches à l'université d'Osaka durant mon stage de première année de Master. Nos discussions étaient brèves mais toujours extrêmement bienveillantes et le jour fatidique vint où : « You know, it is very common that students in my group have no results ». Ce jour là, j'ai compris que la chimie est une discipline des plus fastidieuses. Dōmo arigatō.

Je souhaiterais également remercier Julie « Michelle », ma seule camarade de Master, sans qui les études auraient été sans doute moins belles. Nous avons pu craquer et rire ensemble et ces moments furent tous chaleureux. Ma chère Amie, merci.

Je souhaiterais également remercier Raluca, mieux connue sous le nom de « Mère Noël », titre qu'elle porte au-delà du cadre de Noël puisque son implication en tant que maman du laboratoire est reconnu par n'importe quel doctorant passant par là... Son empathie sans limite et le réconfort qu'elle m'a apporté lorsque la vie me jouait des tours ont été d'un soutien particulièrement important et son oreille toujours la bonne. Merci.

Je souhaiterais également remercier les permanents du « deuxième étage » : Michel pour ses cours de Master particulièrement agréables ainsi que son don pour la « pêche aux tubes cassés dans le spectro », Jérôme pour ses techniques de synthèse, Virginie « la tornade de la réserve » pour sa gestion sans failles et sans qui le laboratoire serait bien moins agréable à vivre, Ewen pour ses discussions et conseils sur de multiples sujets dépassant parfois le cadre de la chimie, Sylvain ou « Camarade ! » pour ses nombreuses discussions de couloir, Marie-Joëlle pour ses (très) nombreuses discussions de paillasse et surtout Cédric, pour ses nombreuses boutades toutes plus douteuses les unes que les autres. Merci.

## Remerciements

Je souhaiterais également remercier Marie-José pour le temps passé à m'aider sur la caractérisation de mes composés et sans qui cela aurait pu être encore plus fastidieux, ainsi que Myriam et Tiffanie qui ont toujours répondu présentes lorsque, lors de mes nombreuses sorties RMN, une blague me passait "fortuitement" par la tête et qu'elles ont toujours écouté avec grand plaisir... ou parfois patience, je ne saurais le dire. Merci.

Je souhaiterais également remercier les jeunes docteurs du « deuxième étage » dont j'ai croisé la route : Quentin pour m'avoir encadré lors de mon stage de licence et m'avoir accompagné lors de mes expériences RMN, Antonin pour nos conversations sur l'enseignement, Océane pour ses pâtisseries, Robin pour ses chocola... définitivement pains au chocolat et Benjamin pour sa bonne humeur relativiste ; ainsi que mes collègues doctorants : Wassima la pile électrique souriante, Océane la gentille et calme amoureuse des animaux, Charlotte dont le nom égaye tout le Québec (et moi avec), Tereza la chanteuse de « Lemon Tree » et Benjamin avec qui il est si simple de rigoler. Les copains, merci.

Je souhaiterais également remercier Amélie, dont le talent pour la pâtisserie n'égale pas la moitié de notre amitié. Son soutien continu et sa dévotion à l'humain font d'elle LA personne sur qui compter en cas de coups durs... et il y en a eu suffisamment pour que sa présence soit salvatrice. Les petits gâteaux tous plus réconfortants les uns que les autres, les discussions de soutien mutuel quand rien ne va... et hop on y r'va ! Une personnalité explosive qui dominera le monde pour le bien de ceux qu'elle aime. Mon Amie, merci.

Je souhaiterais également remercier Valentin, plus couramment appelé Eddy Valou ou encore « lé doudou », avec qui partager les tracas, les fous rires, la maîtrise des accents et l'enseignement, car il nous arrivait d'être sérieux, n'a jamais été aussi revigorant. Sans lui, tout aurait été plus dur, les journées de travail plus fades et la chimie trop sérieuse. Pouvoir discuter de chimie dans une langue inconnue mais pourtant si intuitive afin d'échanger à propos de nos échecs a rendu ce travail acharné bien plus digeste et j'espère de tout cœur que nos routes professionnelles futures se croiseront à nouveau. Mon Ami, merci.

Je souhaiterais également remercier Emma, pour tous ces petits restos et ces petites soirées pizza agrémentés de discussions philosophiques tournées sur l'humain mais surtout sur nos amies les bêtes. Ces moments d'échanges bienveillants dans une atmosphère paisible et tranquille m'ont apporté beaucoup de sérénité et m'ont permis de me ressourcer. Mon Amie, merci.

Je souhaiterais également remercier mes parents sans qui tout cela n'aurait fondamentalement pas pu être réalisable, pour avoir financé mon stage au Japon et une grande partie de mes études et pour avoir cru en moi, tout comme ma famille et belle famille pour m'avoir soutenu sans faillir. Merci.

## Remerciements

Je souhaiterais également remercier Valentin, pour qui le terme de « meilleur ami » ne représenterait qu'une fraction de notre vécu. Tous ces moments d'évasion que tu m'as permis d'obtenir n'ont pas de prix. Mon Frère, merci.

Je souhaiterais maintenant remercier Léo, pour m'avoir accompagné pendant toutes ces années si difficiles. Link, parti trop tôt, trop vite, dont la douceur était si revigorante et dont l'amour inconditionnel rendait le cœur si léger. Flèche, qui durant tout ce temps n'a jamais manqué de venir réclamer câlins et friandises sur mes genoux. Bugs, « la petite vache », qui adore plus que tout lancer son seau de croquettes par terre. Mi, dont la combattivité ferait plier les plus courageux et qui malgré toutes ses mésaventures a été d'un soutien indéfectible. A toute ma Famille de petits poilus, merci.

Pour finir, je souhaiterais adresser ma gratitude la plus profonde à Ludivine, ma Moitié sans qui affronter cette épreuve n'aurait jamais été possible. Sa présence a été mon cocon. Son soutien a été ma force. Son sourire a été mon bonheur. Son amour a été ma lumière. Ses attentions ont été mon pilier. Sa bienveillance a été mon refuge. Sa compréhension a été mon échappatoire. Ses craintes ont été mon temporisateur. Ce manuscrit est le résultat d'un soutien qui m'a permis de dépasser mes limites et mes peurs en chassant les démons qui hantaient mon quotidien, remplacés par une duveteuse couverture chaude et rassurante. Ludivine, l'Amour de ma vie, du plus profond du cœur, merci.



### III. Résumé – Abstract – Note de numérotation

---

#### 1. Français

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à la chimie de coordination de composés phosphorés vis-à-vis d'un métal de transition précoce, le titane. Bien que la chimie du phosphore soit plus couramment rencontrée avec les métaux de la droite du tableau périodique, nous verrons dans une première partie bibliographique qu'en réalité, de très nombreux complexes Ti-P existent. La seconde partie traitera de l'influence d'une phosphine reliée ou non à un complexe titanocène sur les performances en catalyse de ce dernier. La troisième partie traitera d'un nouveau ligand bis(iminophosphoranyl)phosphure (BIPP) dont la chimie de coordination au titane n'a été étudiée que très récemment par notre groupe ; la réactivité originale de ce ligand sera étudiée dans la sphère de coordination du titane et montrera comment obtenir des complexes hétérobimétalliques à partir de ce ligand phosphoré destiné à se réarranger. Le ligand BIPP étant obtenu à partir du dangereux et redouté phosphore blanc, la quatrième partie aura pour vocation de présenter une nouvelle voie de synthèse de ces ligands, évitant le phosphore blanc, rendant l'accès à ces ligands bien moins dangereux.

#### 2. English

Although phosphorus is very frequently encountered with metals from the right of the periodic table, coordination chemistry between phosphorus and titanium has been studied in this thesis. The first part of this manuscript presents a non-exhaustive list of existing titanium-phosphorus complexes, showing that these Ti-P interactions are numerous. The second part will deal with the influence of a phosphine of a titanocenyl-phosphine complex on catalysis results of well known reactions catalyzed by a simple titanocene complex. The third part will deal with a new bis(iminophosphoranyl)phosphide (BIPP) ligand whose coordination chemistry was recently studied by our group; its unprecedented reactivity in the coordination sphere of titanium has been studied to show how new heterobimetallic complexes can be obtained after rearrangement. The BIPP ligand was obtained using the very dangerous white phosphorus, therefore the fourth part presents a new synthetic method of BIPP ligands avoiding the use of white phosphorus, rendering the access to these ligands less hazardous.

#### 3. Note de numérotation

Les composés de la littérature sont numérotés « LX » tout au long du manuscrit. Les composés synthétisés au chapitre I sont numérotés à partir de 1 ; les chapitres II et III étant intimement liés, la numérotation des composés est réinitialisée et suivie entre les

## Résumé – Abstract – Note de numérotation

chapitre II et III. Au chapitre III, la numérotation des aminophosphines issues de la littérature ainsi que leurs formes déprotonées suit la logique des « LX » afin de simplifier la lecture bien que la majorité des formes déprotonées aient été décrites par nos soins.

## IV. Abréviations

---

### 1. Solvants

DCM : Dichlorométhane

Et<sub>2</sub>O : Ether diéthylique

THF : Tetrahydrofurane

### 2. Techniques d'analyses

DRX : Diffraction des Rayons X

GC-MS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectroscopie de Masse

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

### 3. Théories

DFT : Density Functional Theory

HSAB : Hard and Soft Acids and Bases

SET : Single Electron Transfer

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

### 4. Groupes fonctionnels

CpH : Cyclopentadiène

Cp : Cyclopentadiényle

Cp\* : Cyclopentadiényle perméthylé

Dipp : Diisopropylphényle

Mes : Mésityl

Mes\* : 2,4,6-tri-*tert*-butylphényle

## Abréviations

Trip : Triisopropylphényle

### 5. Réactifs

BIPM : Bis(iminophosphoranyl)méthanediure

BIPMH : Bis(iminophosphoranyl)méthanure

BIPP : Bis(iminophosphoranyl)phosphure

BTMSA : Bis(triméthylsilyl)acétylène

dmpm : diméthylphosphinométhane

dppbz : bis(disphénylphosphino)benzène

dppe : diphénylphosphinoethane

dppm : diphénylphosphinométhane

KC<sub>8</sub> : Potassium-graphite

P<sub>4</sub> : Phosphore blanc

TMSCl : Triméthylchlorosilane

TP : Sel de Triphosphénium

### 6. Chimie de coordination

FLP : Frustrated Lewis Pairs

FSR : Formal Shortness Ratio

DO : Degré d'Oxydation

NE : Nombre d'Electrons

NE<sup>d</sup> : Nombre d'Electrons d

OL : Ordre de Liaison



## V. Introduction générale

---

Les composés du phosphore offrent aujourd'hui une très grande diversité de structures. Ils sont relativement faciles d'accès et peuvent être utilisés dans de très nombreux domaines. Un des champs d'application privilégié de ces composés est leur utilisation en tant que ligand. Un nombre considérable d'études a été publié sur la chimie de coordination des composés phosphorés vis-à-vis des métaux de transition, ce qui a permis d'appréhender les propriétés électroniques et stériques de ces ligands. Parmi les ligands phosphorés étudiés, on retrouve notamment les phosphines  $PR_3$ , les phosphures  $PR_2^-$  ainsi que les phosphinidènes  $PR_2^-$  (Figure 1).

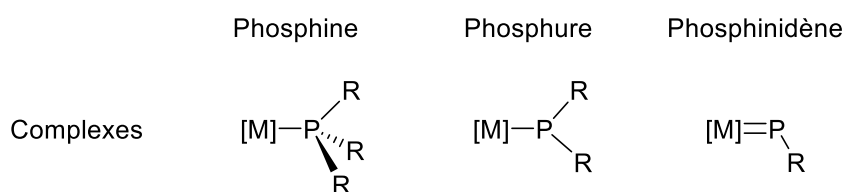


Figure 1 : Complexes de phosphine, phosphure et phosphinidène

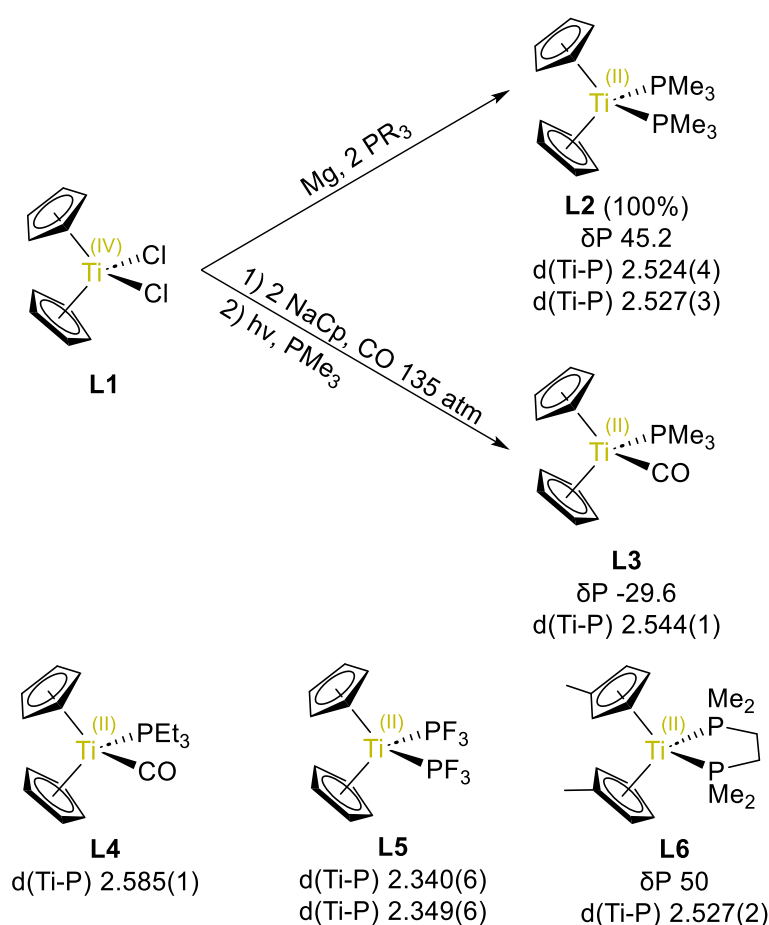
Dans le cadre de la théorie HSAB, le phosphore est couramment perçu comme un élément « mou », peu propice aux interactions avec les métaux dits « early » comme le titane, considéré comme « dur ». En réalité, il existe de nombreux exemples de complexes comportant des liaisons Ti-P simples ou multiples, et possédant une réactivité riche et variée. Avant de décrire nos travaux dans ce domaine, nous présentons ci-après une mise au point bibliographique sur les complexes Ti-P. Nous présenterons ces complexes sous forme de complexes métallocènes « sandwich », demi-métallocènes « demi-sandwich » ou post-métallocènes. Tous les déplacements chimiques  $\delta P$  et distances de liaisons  $d(Ti-P)$  sont respectivement donnés en ppm entre 295K et 300K (sauf mention contraire) et en Å. Les valeurs entre parenthèses, à côté du numéro des composés, représentent le rendement d'obtention de ces derniers lorsque la littérature les décrit.

### 1. Complexes Ti- $PR_3$

Les complexes de titane porteurs de ligands phosphine sont nombreux à avoir été présentés dans la littérature. Nous nous concentrerons sur une liste non exhaustive, mais néanmoins dense, de complexes dont la structure cristallographique a été décrite.

## 1.1. Métallocènes

Relativement peu de complexes titanocènes-phosphine ont été décrits, dès lors que les deux ligands cyclopentadiényles (Cp) portés par le titane encombrant grandement la sphère de coordination du métal ; seuls deux sites de coordination sont encore accessibles aux phosphines. Des complexes de Ti(II) stabilisés par  $\text{PMe}_3$  **L2**<sup>1</sup> et **L3**<sup>2</sup> ont été étudiés dans les années 1980 et ont été décrits comme sources du très réactif «  $\text{Cp}_2\text{Ti}$  » plus versatile que  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$ .<sup>3,4</sup> Ces espèces sont obtenues par réduction de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  **L1** en présence de phosphine et/ou de monoxyde de carbone. D'autres complexes de Ti(II) ont également été stabilisés par différentes autres phosphines (Schéma 1). Le composé **L2** a également été utilisé dans la synthèse de complexes Ti-aziridine et Ti-oxirane et est capable d'activer  $\text{N}_2$ .<sup>5,6</sup>

Schéma 1 : Synthèse de  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{PMe}_3)_2$  et  $\text{Cp}_2\text{TiPMe}_3(\text{CO})$  et d'autres complexes Ti(II)-P

La réduction de **L1** par le magnésium en présence de chlorure de mercure mène à **L7**, un analogue  $d^1$  de **L3** porteur d'une phosphine, qui est un dérivé monomérique du réactif de Nugent-Rajanbabu  $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]_2$ .<sup>2</sup> Ce dernier sera détaillé dans le prochain chapitre (Schéma 2).

## Introduction générale

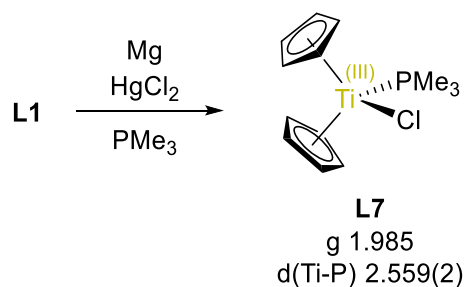


Schéma 2 : Synthèse de L7

Les complexes **L9** et **L10**, analogues à **L7**, sont les premiers exemples caractérisés par DRX de complexes Ti(III)-Si.<sup>7</sup> Leur synthèse diffère cependant de celle de **L7** où un silane (et non un métal) effectue la réduction (Schéma 3).

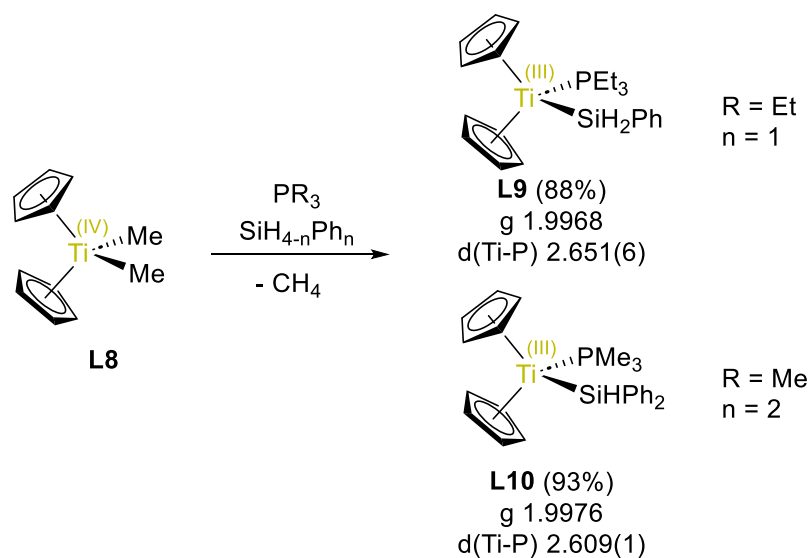


Schéma 3 : Synthèse de L9 et L10 par photolyse de L8

L'utilisation d'un ligand phosphinothiolate chélatant à partir d'allyltitanocène **L11** ou de **L1** mène respectivement aux complexes **L12** et **L13**. L'étude par spectroscopie RMN à température variable de **L13** a permis de comprendre que la plus grande basicité du thiolate fait de ce dernier un meilleur ligand que la phosphine très labile pour le titane (Schéma 4).<sup>8</sup>

## Introduction générale

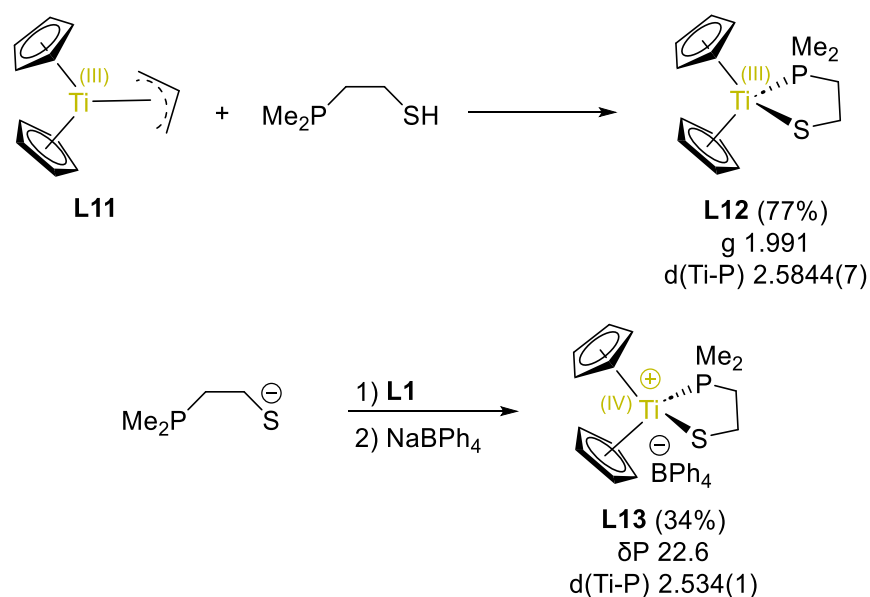


Schéma 4 : Synthèse de **L12** et **L13**

Un complexe **L15** phénolate analogue à **L12** et **L13** a été synthétisé à partir de  $\text{Cp}_2\text{Ti-BTMSA}$  **L14**. La faible interaction Ti-P de **L15**, due à l'encombrement stérique des ligands  $\text{Cp}^*$ , a été mise à contribution dans la réaction de déshydrogénation catalytique de diméthylamine-borane (Schéma 5).<sup>9,10</sup>

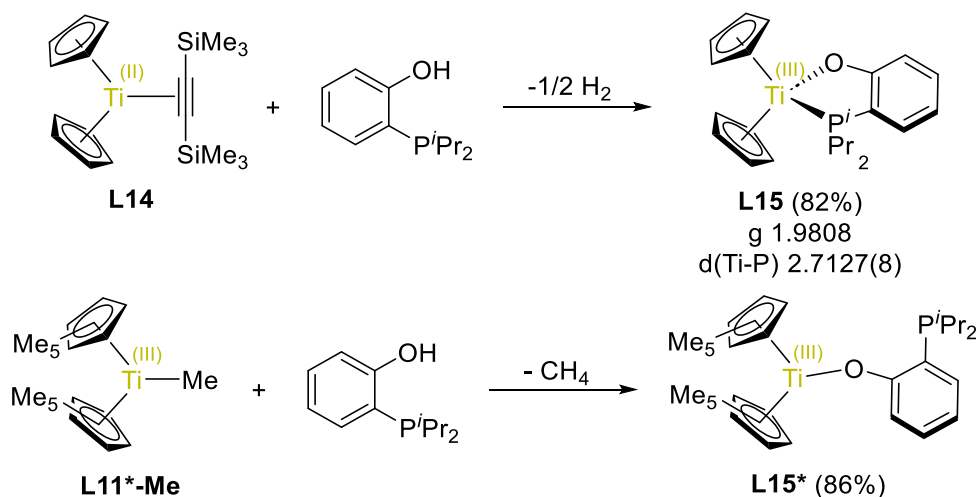


Schéma 5 : Différences de coordination Ti-P entre **L15** et **L15\***

Il est possible de coordonner deux phosphines au centre Ti(III) grâce à l'utilisation de bis(diméthylphosphino)méthane qui mène à un métallacyclobutane.<sup>11</sup> Ainsi la réaction entre le réactif de Nugent-Rajanbabu **L16** et le méthane issu de la  $\text{dmpm}$  mène au complexe **L17** (Schéma 6). Le composé **L17** est un des rares exemples de titanocène(III) où les deux sites de coordination modulables sont occupés par deux atomes de phosphore ; l'étude d'un complexe de Ti(III) cationique analogue a révélé que seule  $\text{PMe}_3$ ,

## Introduction générale

suffisamment petite et basique, permet la disubstitution des acétonitriles de  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{ZnCl}_4]$ .<sup>12</sup>

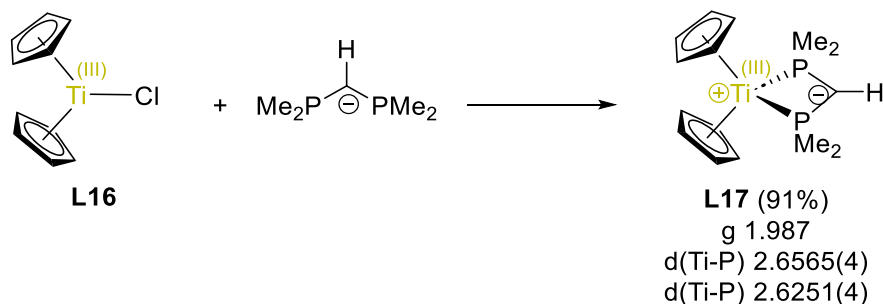


Schéma 6 : Synthèse de **L17**

La fonctionnalisation d'un ligand Cp par une phosphine rend également possible l'accès à des complexes Ti-P. La synthèse template d'un ligand phosphoré chélatant **L19** a été proposée à partir d'un complexe de fulvène nucléophile **L18** (Schéma 7).<sup>13,14</sup>

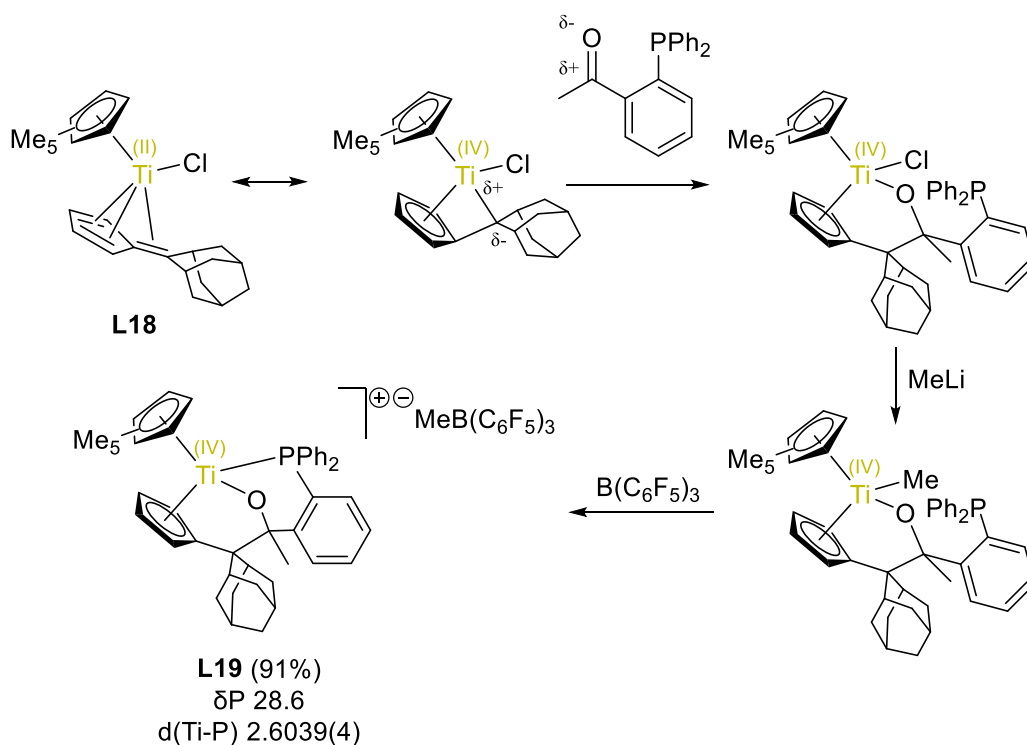


Schéma 7 : Synthèse template d'un ligand tridentate phosphoré

Les complexes de titanocène à ligands Cp P-fonctionnalisés ne possèdent cependant pas tous un ligand tridentate aussi élaboré. D'autres possibilités de synthèse de ligands Cp à phosphine pendante seront brièvement présentées dans le chapitre suivant. Le composé **L20**, qui démontre une activité en hydrophosphination d'alcènes,<sup>15</sup> conduit à son analogue P-coordiné de Ti(III) **L21** après réduction par l'aluminium (Schéma 8).<sup>16</sup>

## Introduction générale

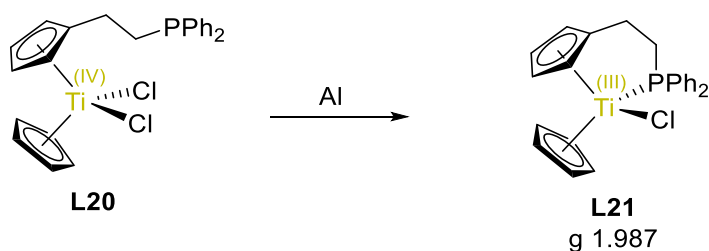


Schéma 8 : Synthèse de L21

Les complexes **L22** analogues à **L20** ont par la suite été synthétisés et, après deux étapes successives de réduction/oxydation, ont permis d'isoler les complexes **L23a-d** de Ti(IV) cationiques P-chélatés (Schéma 9).<sup>17</sup> La réduction monoélectronique résulte de la tendance de la liaison Ti-P des complexes Ti(IV)-phosphure à la rupture homolytique.<sup>18</sup> Les déplacements chimiques des complexes **L23** par rapport à leurs précurseurs **L22** sont bas.

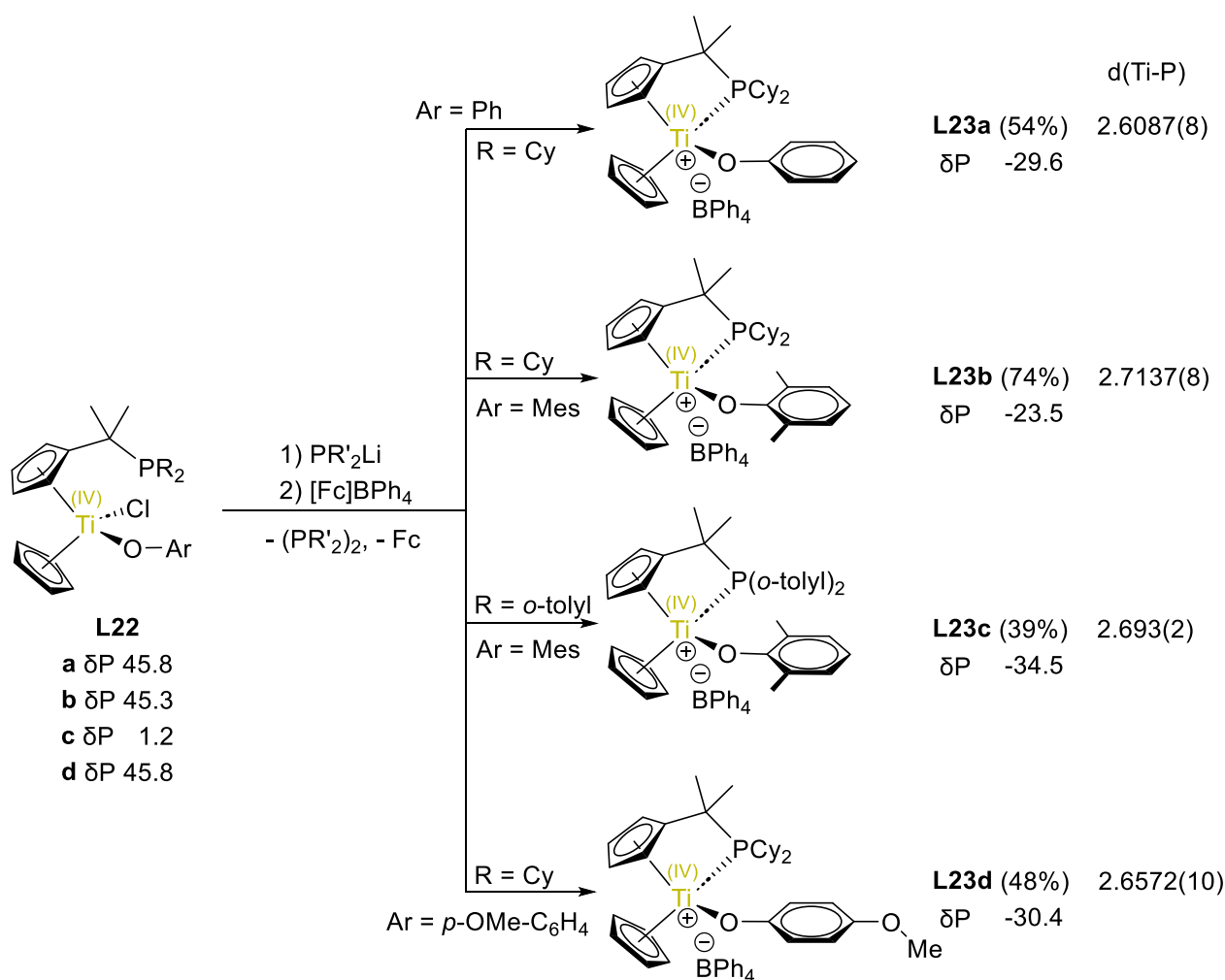


Schéma 9 : Synthèse des composés L23

## Introduction générale

La faible interaction entre le centre métallique acide de Lewis et la phosphine base de Lewis stériquement demandeuse mène par ailleurs à un résultat rare de réactivité type FLP (Paires Frustrées de Lewis) avec du titane grâce au cation **L23b** (Schéma 10).<sup>17</sup>

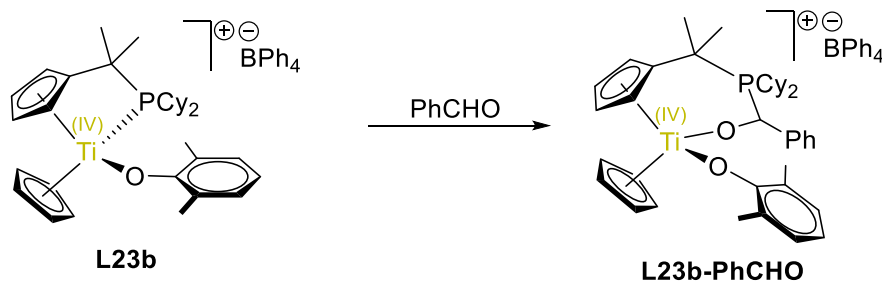


Schéma 10 : Rare exemple de réactivité type FLP avec du titane

Les complexes de Ti(III) **L24a-d** ont par la suite été synthétisés à partir de leur parent Ti(IV)Cl<sub>2</sub> en utilisant cette fois deux équivalents de phosphore ; le premier effectue la réduction Ti(IV)→Ti(III) et le deuxième la substitution nucléophile du deuxième chlorure sur le titane. L'oxydation de ces complexes mène ensuite à leurs analogues **L25a-d** de Ti(IV) cationiques correspondants, **L25a** n'ayant pas pu être purifié (Schéma-11).<sup>19</sup> Nous nous concentrons en premier lieu sur le ligand phosphine. Les signaux <sup>31</sup>P des phosphines **L25b-d** sont relativement déblindés par comparaison aux précurseurs phosphine pendante TiCl<sub>2</sub> correspondants dont les noyaux résonnent à -18.1 ppm pour -PPh<sub>2</sub> et à -7.0 ppm pour -PCy<sub>2</sub>.<sup>17,20</sup>

## Introduction générale

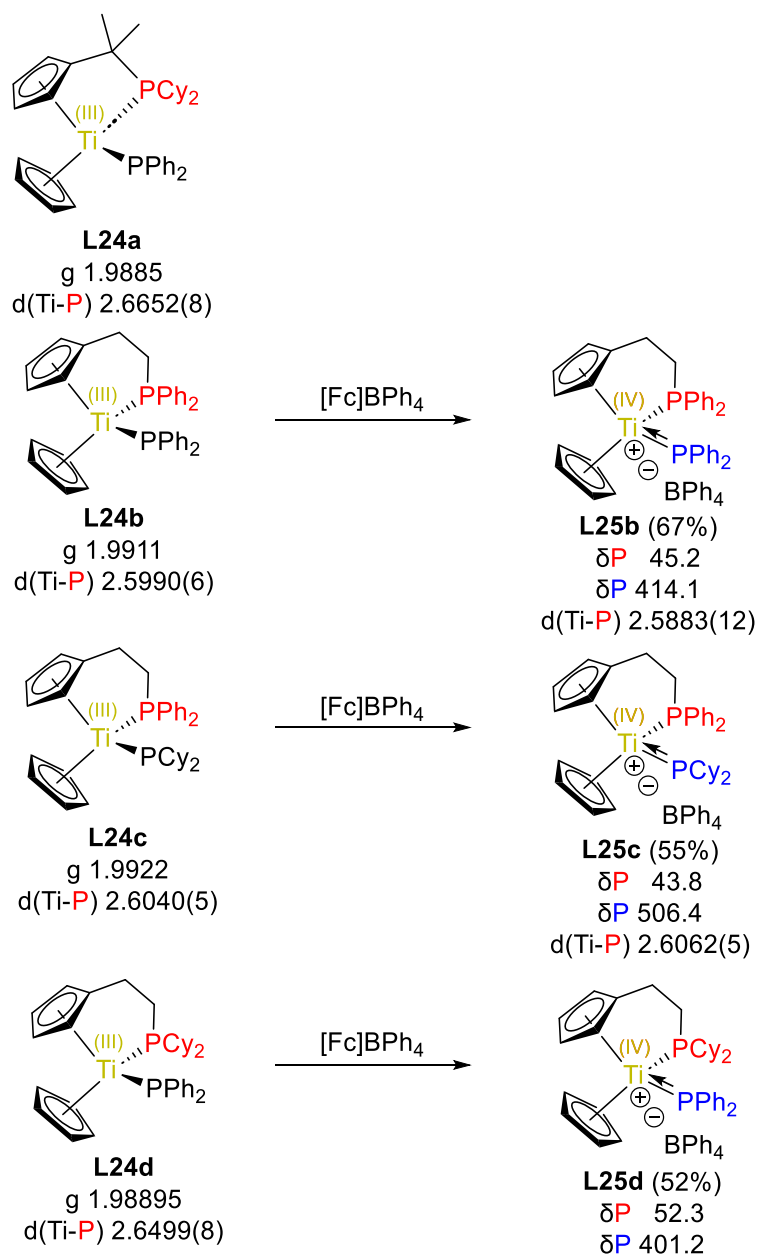


Schéma 11 : Complexes de titanocène phosphino-phosphure paramagnétiques et diamagnétiques

### 1.2. Demi-sandwich

Un seul exemple de complexe Ti(0)-PR<sub>3</sub> demi-sandwich **L26** a été décrit et caractérisé par DRX. Cette espèce a été synthétisée en milieu réducteur à partir du précurseur TiCl correspondant et en présence de naphthalène. On peut noter que selon le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson, ce complexe peut être considéré comme une espèce Ti(0) ou Ti(II) (Figure 2).<sup>21</sup>



## Introduction générale

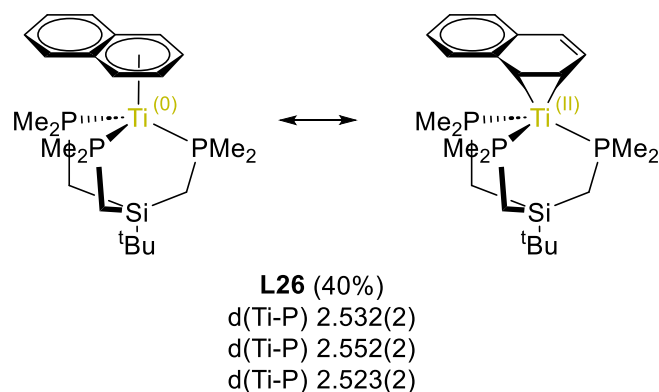


Figure 2 : Unique exemple de complexe de complexe Ti(0)-PR<sub>3</sub> demi-sandwich

Une série de complexes de titane demi-sandwichs porteurs de phosphines a été préparée après l'oxydation d'un complexe de titane de basse valence par le cation tropylium ; le complexe diamagnétique **L27**, dont le degré d'oxydation n'est pas trivial, a été caractérisé par DRX (Figure 3).<sup>22</sup>

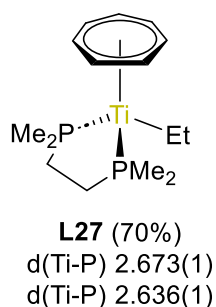


Figure 3 : Complexe de Ti-PR<sub>3</sub> demi-sandwich caractérisé par DRX

Les complexes Ti(III)-P sont déjà plus nombreux puisque les précurseurs de Ti(III) tels que TiCl<sub>3</sub> ou CpTiCl<sub>2</sub> sont bien plus accessibles ; la coordination de PMe<sub>3</sub> à CpTiCl<sub>2</sub> mène à un tel complexe (Schéma 12).<sup>23</sup>

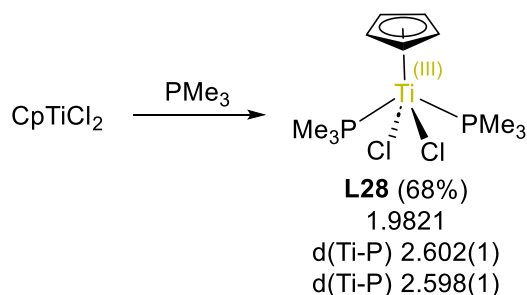


Schéma 12 : Formation de **L28**

## Introduction générale

Les complexes carboranes **L29** et **L30** ont été étudiés en polymérisation d'oléfines en présence de MAO et démontrent des activités très différentes en fonction de la phosphine utilisée. Leurs activités respectives sont de  $18.6 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  et  $199.4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  en polymérisation de l'éthylène à 298K (Figure 4).<sup>24</sup>

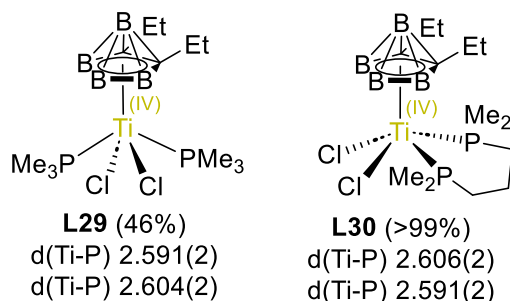


Figure 4 : Complexes carboranes de Ti(IV)-PR<sub>3</sub> demi sandwich

En série post-métallocène il est également possible de synthétiser des complexes demi-sandwich à Cp fonctionnalisé P-chélatant. Le complexe **L31** a révélé la plus forte interaction d'un fragment -PPh<sub>2</sub> avec le titane que l'éther -OMe analogue (Figure 5).<sup>25</sup>

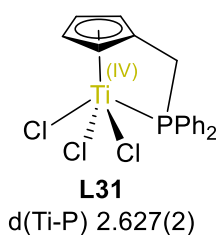


Figure 5 : Complexe de Ti(IV) à Cp P-chélatant

Les plateformes phénylées possèdent une grande modularité en ortho de la phosphine : des complexes de ligands (P, S) **L32** et **L33** ont ainsi vu le jour et ont démontré une activité en copolymérisation de l'éthylène avec le norbornène (Figure 6).<sup>26</sup>

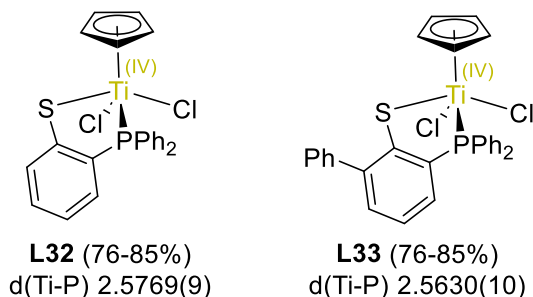


Figure 6 : Complexes Ti(IV)-PR<sub>3</sub> demi-sandwich actifs en copolymérisation de l'éthylène

## 1.3. Post-métallocènes

En série post-métallocène, les degrés d'oxydation autres que Ti(IV) sont moins courants et les structures cristallographiques de ces complexes réduits sont encore moins nombreuses. Les très rares complexes de Ti(0)-PR<sub>3</sub> post-métallocènes ont été synthétisés à partir d'un chlorure de titane en milieu réducteur. Afin de stabiliser ces complexes fortement réduits il a été nécessaire d'utiliser soit une atmosphère de monoxyde de carbone<sup>27</sup> (les complexes obtenus sont généralement sujets à décomposition par relargage de CO),<sup>28</sup> soit en présence de butadiène ; cependant dans ce dernier cas, les complexes obtenus n'ont pas été caractérisés par DRX (Figure 7).<sup>29,30</sup>

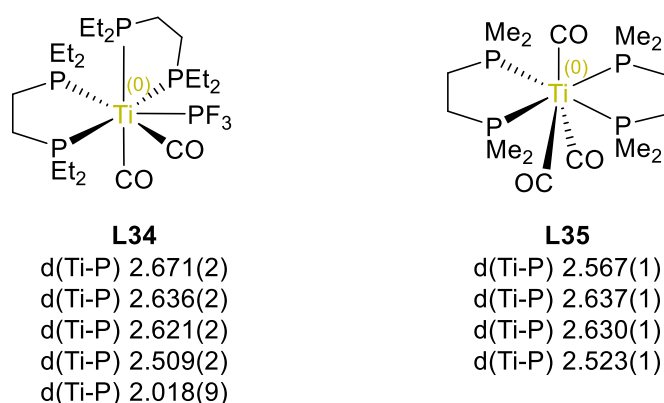


Figure 7 : Exemples de complexes Ti(0)-PR<sub>3</sub> post-métallocènes caractérisés par DRX

Le complexe **L36** fait partie des rares exemples pour lequel une structure cristallographique a été décrite, si pas la seule, de Ti(II) avec une phosphine dans sa sphère de coordination (Figure 8).<sup>22,31</sup> D'autres complexes Ti(II)-P ont récemment été utilisés pour l'ouverture d'hétérocycles aromatiques azotés mais leurs structures n'ont pas été résolues.<sup>32</sup>

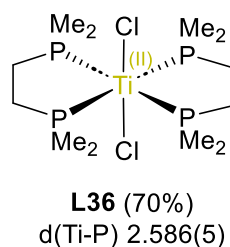


Figure 8 : Rares complexes Ti(II)-P cristallographiés

Un complexe pince « PCP » **L37**, synthétisé à partir de TiCl<sub>3</sub>, a récemment été utilisé pour former des complexes de Ti(III)-P **L37-41**. Les groupements <sup>t</sup>Bu des phosphines du ligand étant particulièrement encombrants, deux substitutions nucléophiles successives des chlorures de **L37** par des anions plus stériquement demandeurs que des méthyles ne sont pas possibles. Le composé **L41** est un des rares

## Introduction générale

complexes de type chlorohydrure de titane stable sous atmosphère inerte et synthétisable à l'état solide à partir de cristaux de **L40** (Schéma 13).<sup>33</sup>

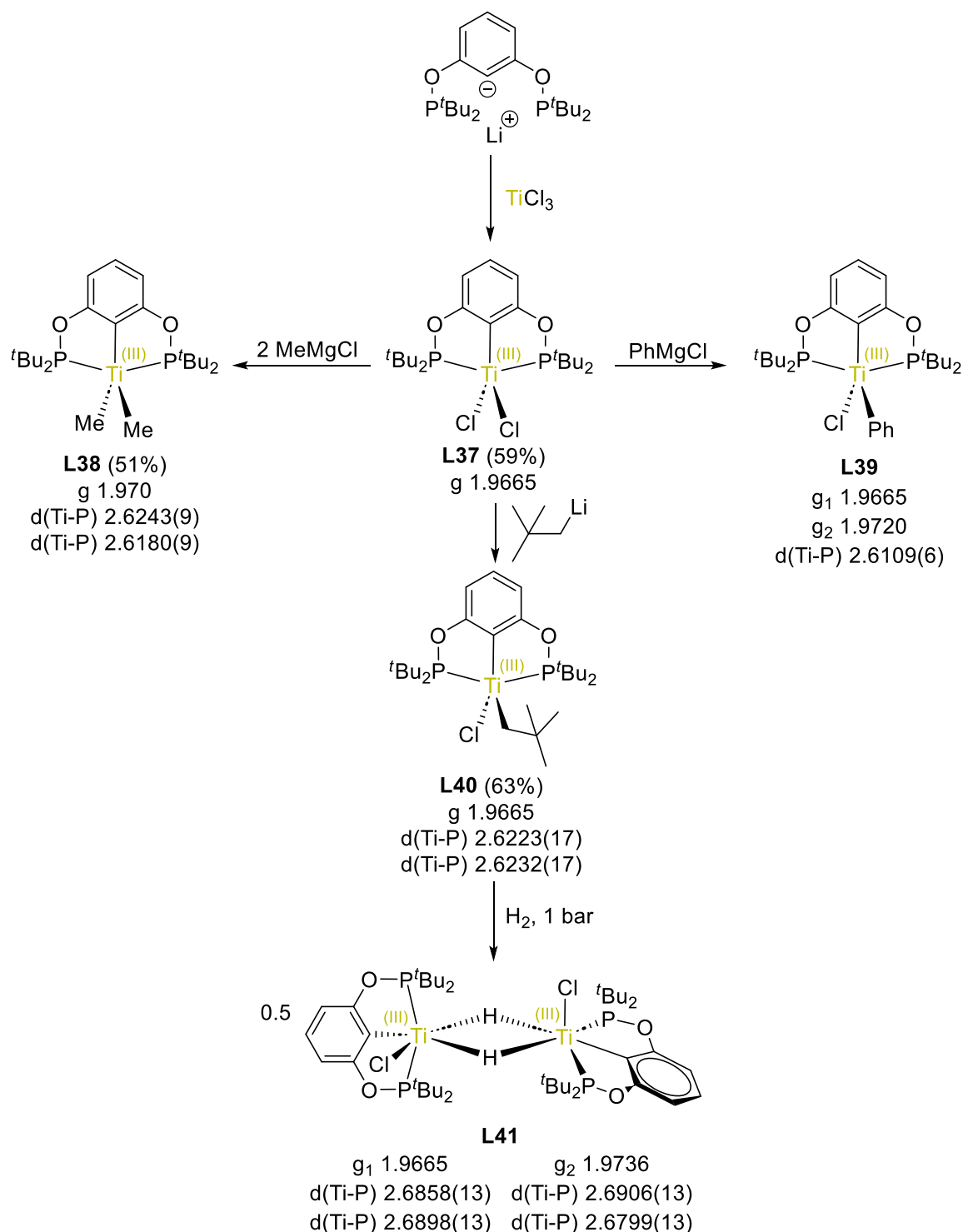


Schéma 13 : Formation de complexes Ti(III)-P post-titanocènes à partir d'un ligand pince « PCP »

Lorsque le ligand pince [PCP]Li précédent est mis en présence de  $\text{TiCl}_4$ , le complexe de Ti(IV) **L42** analogue est obtenu. Si des groupements  $^i\text{Pr}$  légèrement moins

## Introduction générale

encombrés sont positionnés sur les phosphores latéraux, le dimère **L43** se forme préférentiellement (Schéma 14).<sup>33</sup>

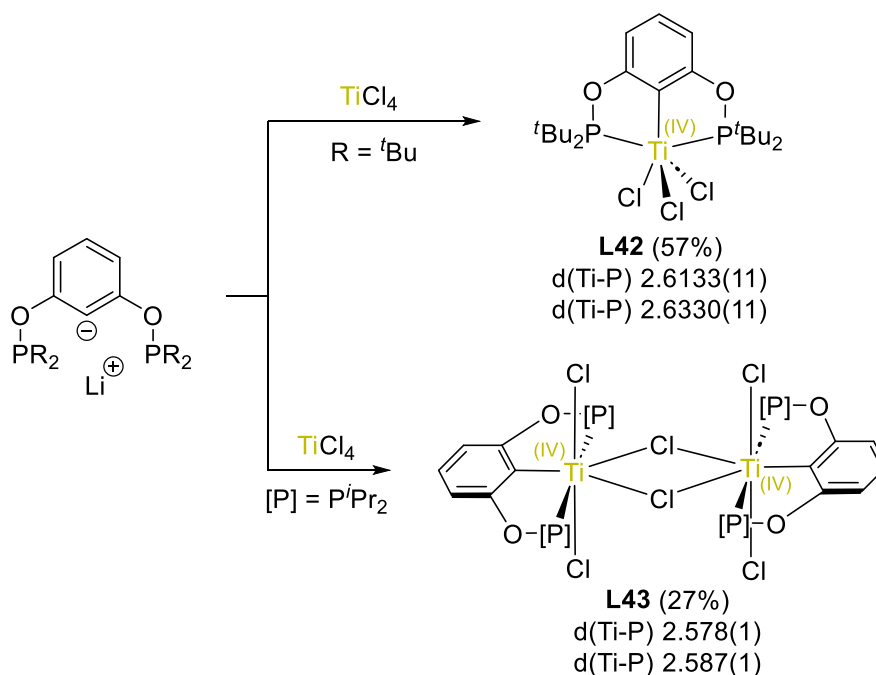


Schéma 14 : Formation de complexes Ti(IV)-P post-titanocènes à partir d'un ligand pince « PCP »

Plusieurs complexes symétriques porteurs de ligands pinces PNP et NPN permettent de synthétiser d'autres complexes Ti(IV)-P. Les complexes PNP **L44** et **L45** permettent la formation d'une liaison Ti-alkylidène telle que dans **L46**.<sup>34</sup> Les complexes **L47** et **L48** possèdent quant à eux des ligands proches de ceux utilisés en polymérisation vivante de 1-hexène,<sup>35,36</sup> mais leur potentiel reste à déterminer (Figure 9).<sup>37</sup>

## Introduction générale

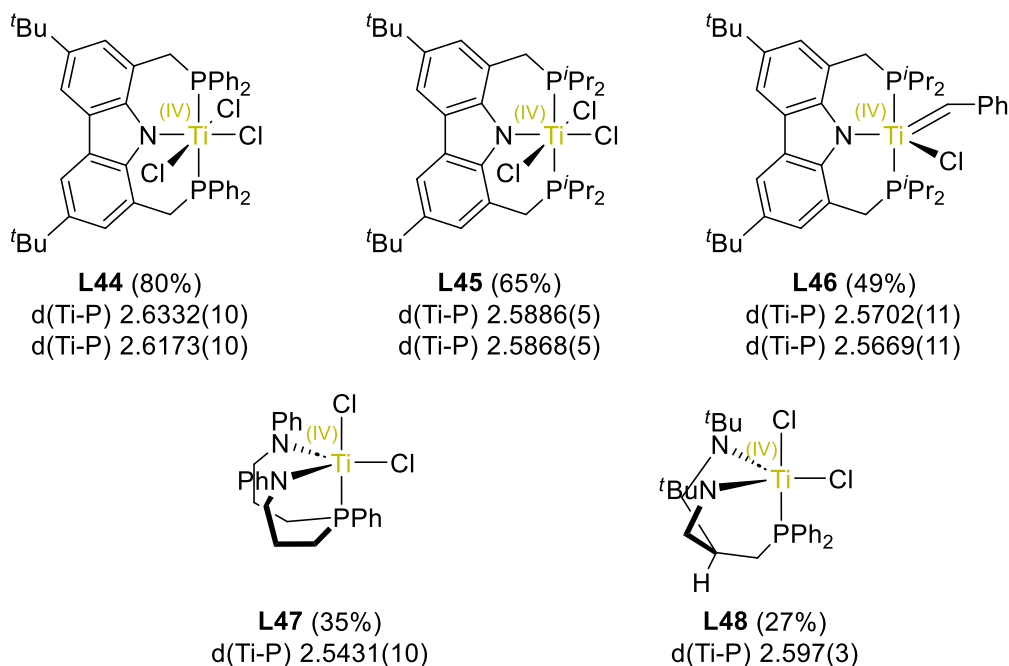


Figure 9 : Autres complexes pinces phosphorées de Ti(IV)

D'autres complexes porteurs de pinces tridentes phosphorées dissymétriques ont été décrits. Les complexes PNO **L49** est par exemple actif en polymérisation et copolymérisation de l'éthylène.<sup>38</sup> Le complexe **L50** a été développé avec une gamme de complexes analogues non phosphorés et destinés à réaliser ces mêmes réactions mais **L50** ne présente cependant pas d'activité pour ces dernières (Figure 10).<sup>39</sup>

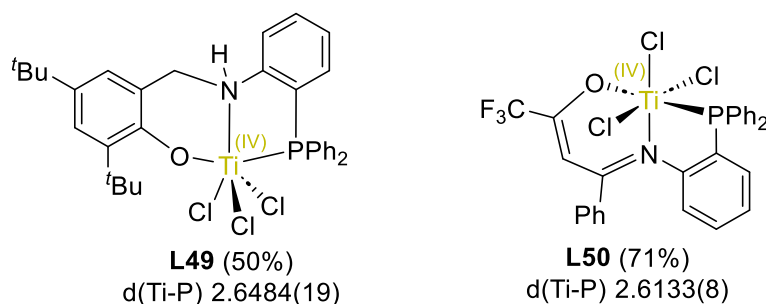


Figure 10 : Complexes Ti(IV) porteurs de pinces phosphorées tridentes

Parmi les ligands à forte denticité se distinguent les ligands tripodaux qui peuvent occuper la majorité des sites de coordination autour du titane comme observé pour **L51** (Figure 11).<sup>40</sup>

## Introduction générale

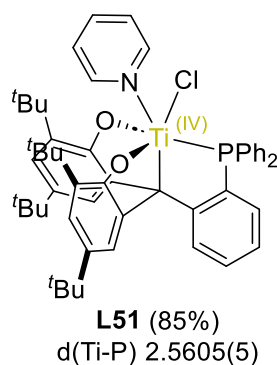


Figure 11 : Complexe de Ti(IV) porteur d'un ligand triopodal phosphoré

Il est également possible de considérer un complexe de titane possédant plusieurs ligands phosphinopyrroliques **L52** comme un métalloligand triopodal destiné à former des espèces hétérobimétalliques telles que **L53** (Schéma 15).<sup>41,42</sup>

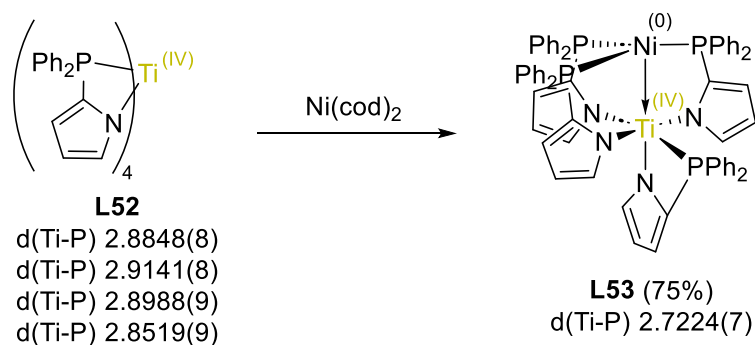


Schéma 15 : Formation de complexes hétérobimétalliques grâce à un titanoligand phosphoré

Les complexes post-titanocènes coordonnés par une phosphine chélatante ne sont pas tous aussi élaborés que ceux présentés jusqu'ici : les diphosphines commerciales usuelles permettent, en variant les autres ligands, d'observer de multiples complexes aux propriétés différentes. Des travaux ont été réalisés concernant l'étude de ligands bidentes diphosphorés et diazotés en solution afin d'établir un classement des ligands se liant plus ou moins fortement à un fragment  $[\text{Ti}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2]$  (Schéma 16).<sup>43</sup>

## Introduction générale

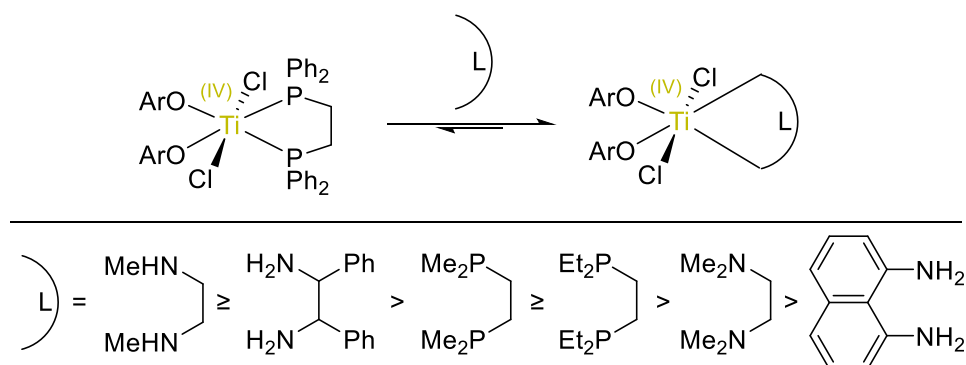


Schéma 16 : Affinité relative entre diphosphines et diamines avec  $[\text{Ti}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2]$

Les complexes **L54-62** porteurs de diphosphines chélatantes ont pu être caractérisés par DRX. Le composé **L54** a par exemple montré une bonne énantiosélectivité en alkylation asymétrique de benzaldéhyde.<sup>44</sup> Les composés **L55**, **L56** et **L57** ont été étudiés afin de démontrer la plus grande stabilité apportée par les ligands benzyles au titane comparé à <sup>t</sup>Bu qui mène à la décomposition de ces complexes jusqu'à la formation de clusters de Ti(II).<sup>45</sup> **L61** et **L62** ont démontré que les complexes de titane hexa et octa-coordinés, bien que de moins en moins stables à mesure que le nombre de coordination augmente, sont isolables et peuvent être étudiés en solution (Figure 12).<sup>46,47</sup>

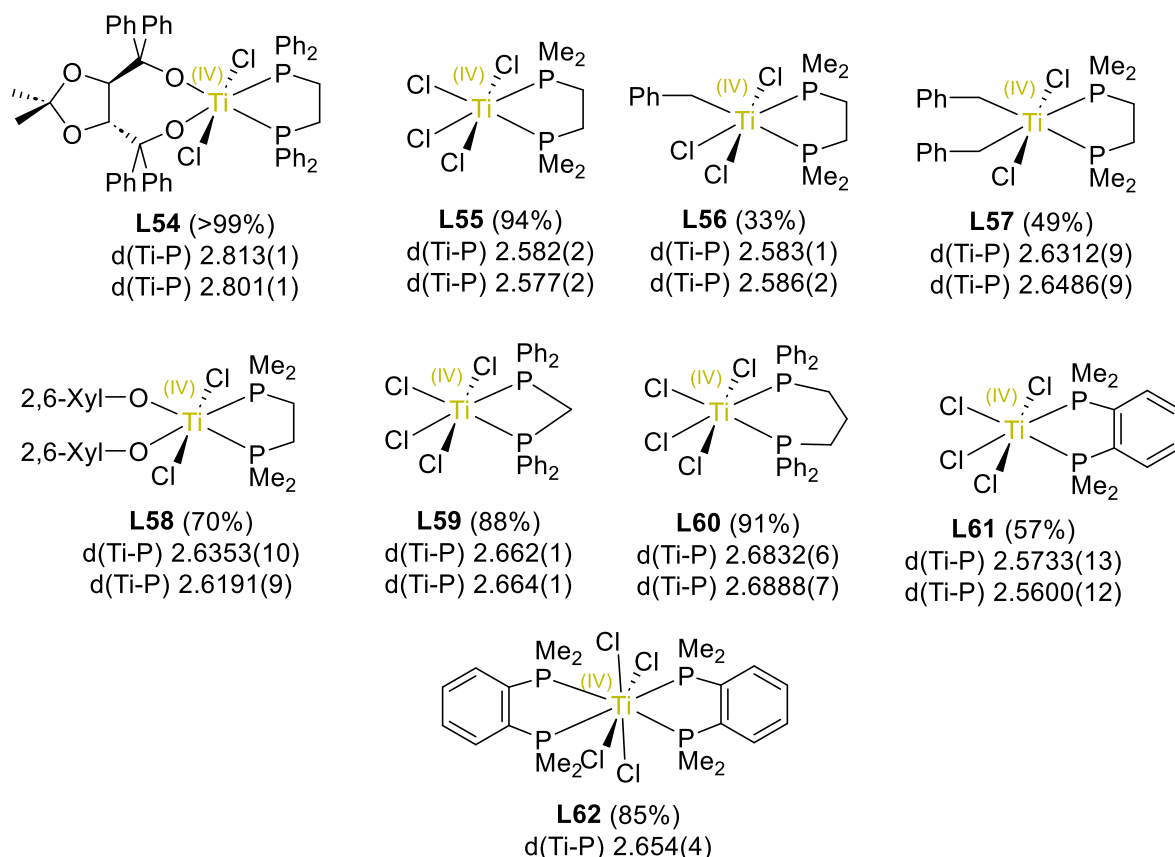


Figure 12 : Complexes Ti(IV)-P de diphosphines commerciales



## Introduction générale

D'autres ligands bifonctionnels chélatants ont été utilisés pour créer des interactions Ti-P. Le dérivé de **L63**<sup>48</sup> fonctionnalisé en ortho de l'oxygène par un groupement <sup>t</sup>Bu possède une activité en polymérisation de l'éthylène.<sup>49</sup> La synthèse du complexe **L64** a montré sa capacité d'isomérisation en conditions acides (Figure 13).<sup>50</sup>

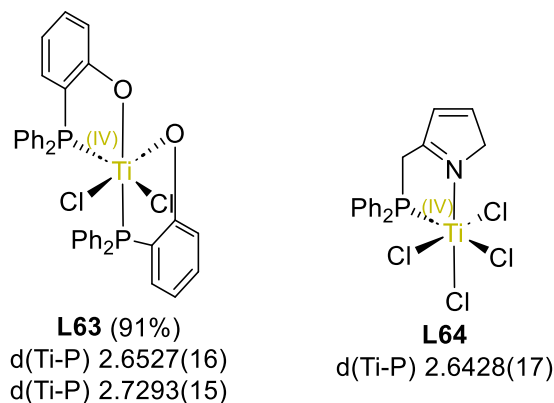


Figure 13 : Complexes Ti(IV) de ligands (P, O) et (P, N)

Globalement, les distances de liaisons Ti-P dans le cas de phosphines monodentes dépendent de deux facteurs : le degré d'oxydation du métal et l'encombrement stérique des substituants portés par la phosphine. L'augmentation de ces deux facteurs tendent à faire augmenter les longueurs de liaisons observées. Dans le cas particulier des courtes liaisons Ti(II)-PF<sub>3</sub>, le fort caractère accepteur de la phosphine rappelle les ligands CO qui sont très connus pour être favorables au retour pi et stabiliser les complexes de Ti(II) (Figure 14).

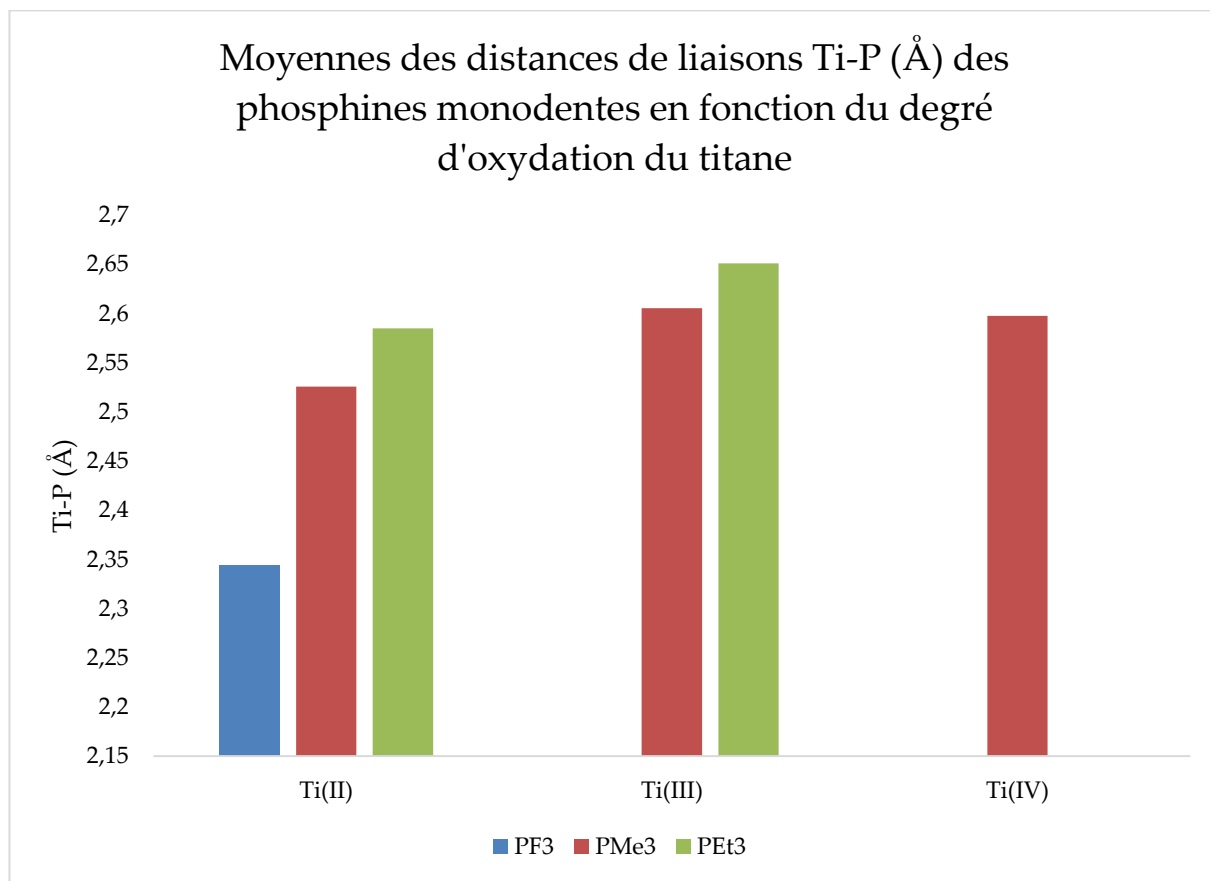


Figure 14 : Histogramme des moyennes des distances de liaisons Ti-P des phosphines monodentes en fonction du degré d'oxydation du titane

2. Ti-PR<sub>2</sub>

Les complexes de titane porteurs d'un ligand phosphore ne sont pas légion. Après réaction avec un phosphore, les complexes de titane(IV) sont connus pour subir une réduction monoélectronique par rupture homolytique de la liaison Ti-P (particulièrement en série métallocène),<sup>18</sup> contrairement à d'autres complexes M-PR<sub>2</sub> du tableau périodique.<sup>51</sup>

## 2.1. Métallocènes

Comme vu précédemment, les titanocènes dont la structure a été décrite adoptent une géométrie pseudo-tétraédrique au titane. Des phosphatitanocènes plutôt uniques ont été décrits en utilisant un phosphore stannylé comme source nucléophile qui a pour effet d'inhiber le processus de réduction comparé à un équivalent lithié. Les versions demi-sandwichs **L65**, phosphatitanocène **L66** et diphosphatitanocène **L67** sont accessibles via cette méthode (Schéma 16).<sup>52,53</sup> Le déplacement chimique du phosphore de ces composés est fortement impacté par la nature des autres substituants au titane.

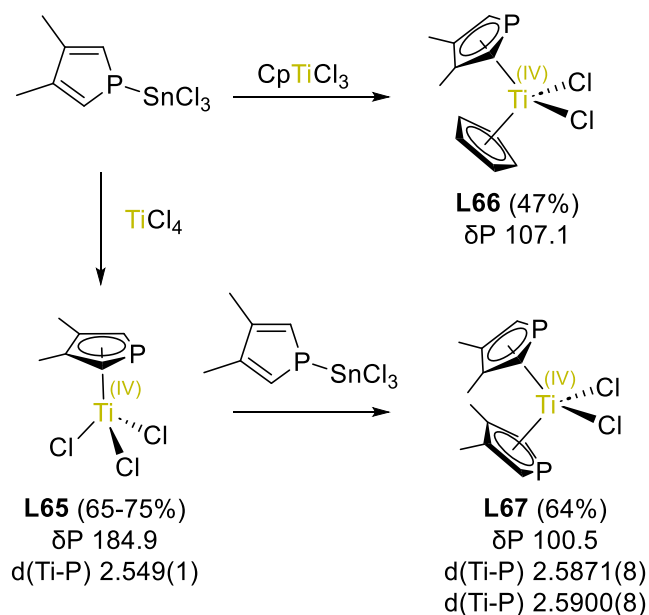


Schéma 17 : Synthèse de phosphatitanocènes à partir d'un phosphore stannylé

Le diphosphure issu du bis(phénylphosphino)benzène permet, grâce à une double métathèse d'anion des chlorures de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, d'obtenir **L68** (cis/trans) où les deux sites modulables du fragment titanocène portent un phosphore (Figure 15).<sup>54</sup>

## Introduction générale

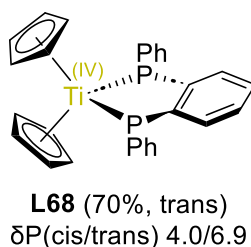


Figure 15 : Titanocène porteur de deux phosphures

Une vaste partie des ligands phosphures en chimie du titane sont pontants et forment des complexes bimétalliques. Généralement, de tels complexes homobimétalliques de titane possèdent deux centre métalliques au degré d'oxydation +III. Parmi les complexes homobimétalliques, des complexes porteurs d'un (**L69**) ou deux (**L70-72**) phosphures pontants existent.<sup>55-57</sup> Le complexe **L72** a la particularité d'être diamagnétique, tout comme **L69** à basse température. Le complexe paramagnétique **L70** est silencieux par spectroscopie RPE, mais l'action de  $\text{PMe}_3$  dissocie le dimère et mène à un signal pour  $g = 1.9867$  (Figure 16).

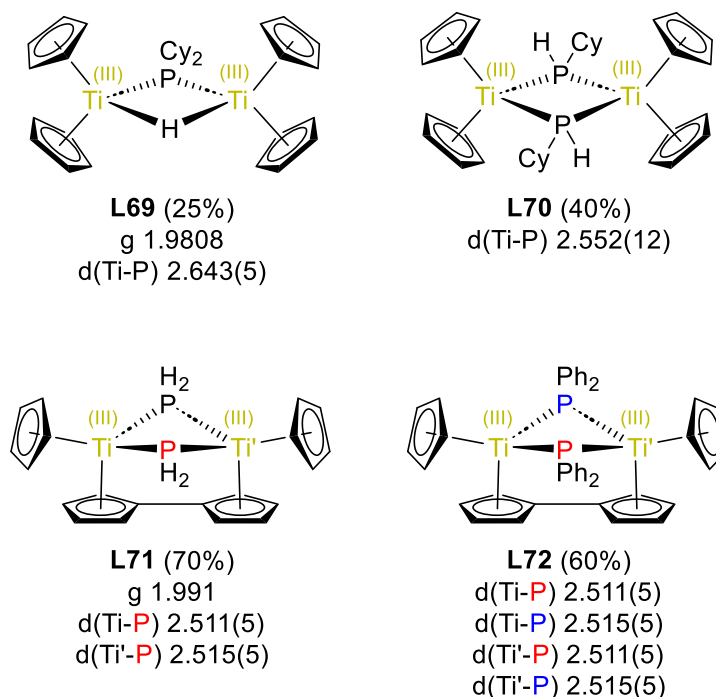


Figure 16 : Exemples de complexes homobimétalliques de titane à phosphure(s) pontant(s)

Lorsque des complexes hétérobimétalliques de titane sont considérés, le titane est régulièrement au degré d'oxydation +IV. Les complexes hétérobimétalliques de titane à doubles phosphures pontants **L73-78** ont été synthétisés par métathèse d'anions entre des phosphures métallés et le dichlorure de titanocène (Figure 17).<sup>58-61</sup> Par comparaison entre **L73**, **L74** et **L75**, puis entre **L75**, **L76**, **L77** et **L78**, le déplacement chimique d'un phosphure

## Introduction générale

Le pontant dépend fortement des substituants portés par le phosphore mais également du métal (ici Mo, W et Fe) avec lequel le phosphore ponte le titane.

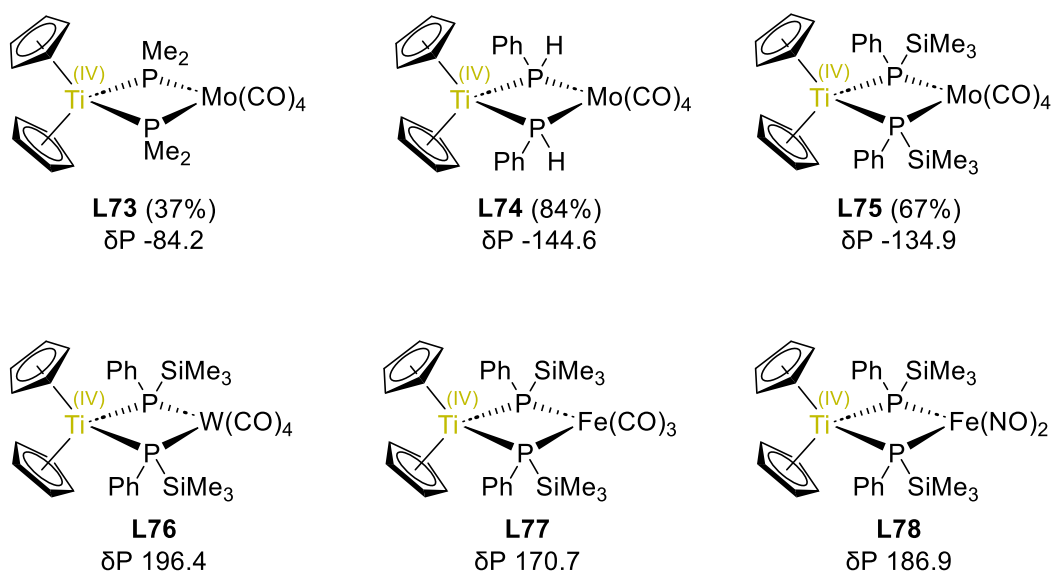


Figure 17 : Complexes de phosphures pontants hétérobiméalliques

Un complexe hétérobiméallique Ti/Ni porteur d'un phosphore pontant **L79** a été synthétisé après extrusion d'un phényle de  $PPh_3$  à partir de  $Cp_2Ti$ -BTMSA **L14** et d'un précurseur de nickel.<sup>62</sup> Le déplacement chimique de ce phosphore rappelle ceux de **L76-78** (Schéma 18).

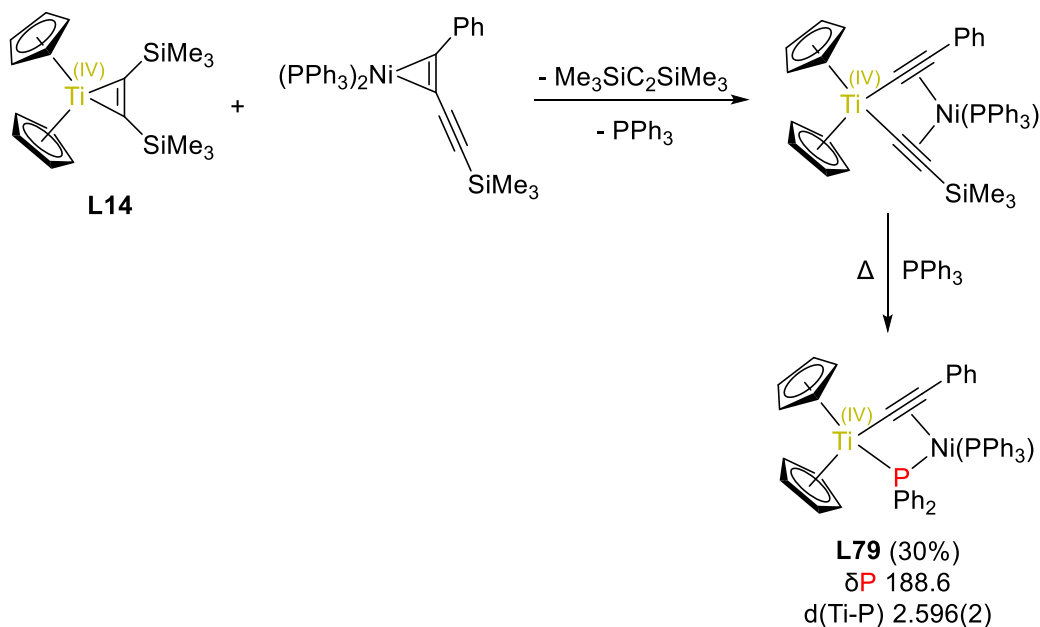


Schéma 18 : Synthèse de **L79**

## Introduction générale

L'inhibition du processus de réduction a fait l'objet de nombreux questionnements dans la chimie des phosphures de Ti(IV). La fonctionnalisation d'un ligand Cp du titanocène par un borane très électrophile a permis la synthèse et l'isolement du premier chlorure de titanocène(IV)-phosphure **L80** (Figure 18).<sup>63</sup>

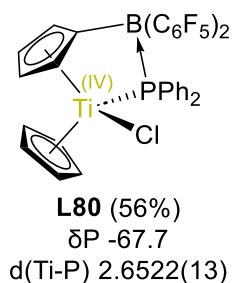


Figure 18 : Premier complexe chlorure du titanocène(IV)-phosphure stabilisé par un borane

La fonctionnalisation de Cp par une phosphine pendante a également permis de stabiliser les titanocènes-phosphure **L24** et **25** neutres et cationiques présentés dans la partie précédente (Schéma 19).<sup>19</sup> Les déplacements chimiques très élevés des phosphures **L25** montrent le caractère de double liaison Ti-P résultant de l'interaction de la paire libre du phosphore avec le titane très électrophile. Par comparaison, le signal du phosphore dans **L80** est beaucoup plus blindé, probablement en raison de l'interaction de la paire libre du phosphore avec le bore au lieu du titane.

## Introduction générale

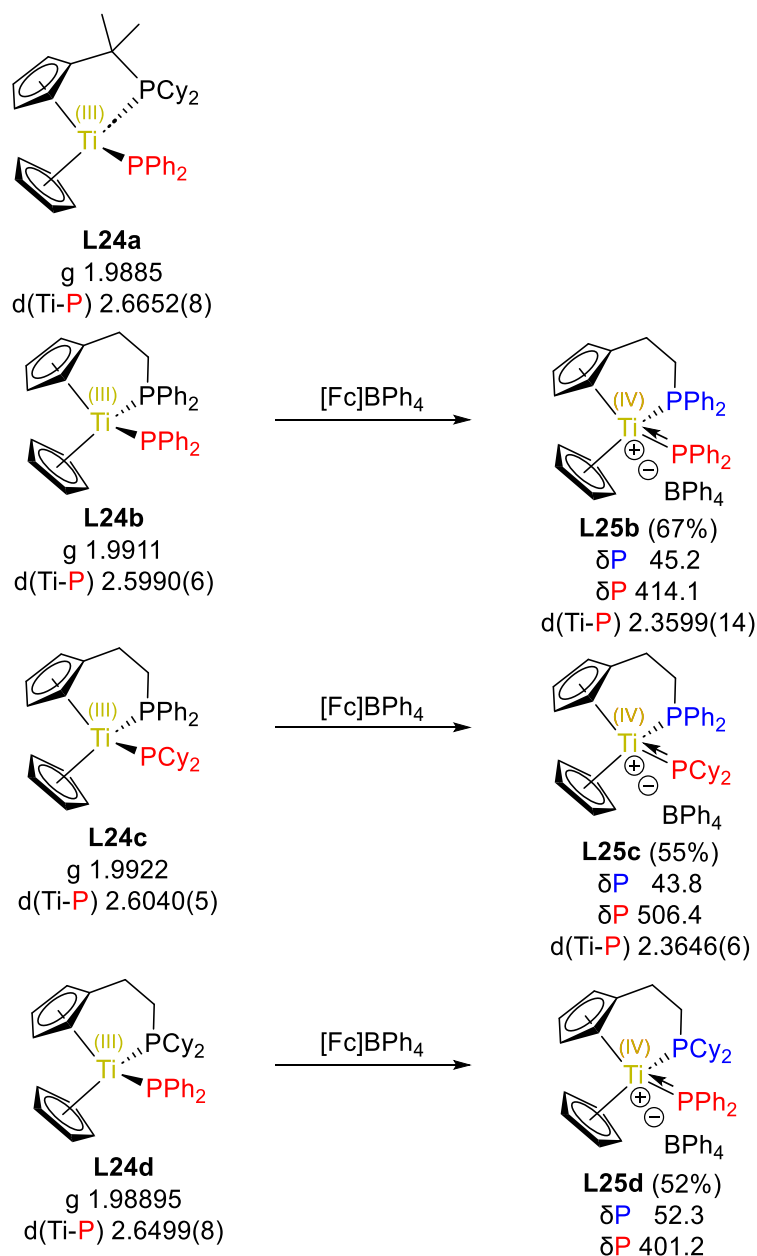


Schéma 19 : Complexes de titanocène phosphino-phosphure paramagnétiques et diamagnétiques

## 2.2. Demi-sandwich

D'autres complexes demi-sandwich Ti-phosphure porteurs de ligands dont le squelette est totalement phosphoré ont été obtenus lors de la déshydrogénation de  $PPhH_2$  (**L81**)<sup>64</sup> ou de la thermolyse de  $[(\eta^5-C_5Me_5)_2Ti(CO)_2]$  en présence de  $P_4$  (**L82**).<sup>65</sup> Ce dititanaphosphacubane tolérant à l'air a pu être réduit afin d'être étudié par RPE (Schéma 20). Comme son nom l'indique, le corps de ce complexe adopte une géométrie type cubane, la géométrie au titane se rapproche cependant d'un tétraèdre.

## Introduction générale

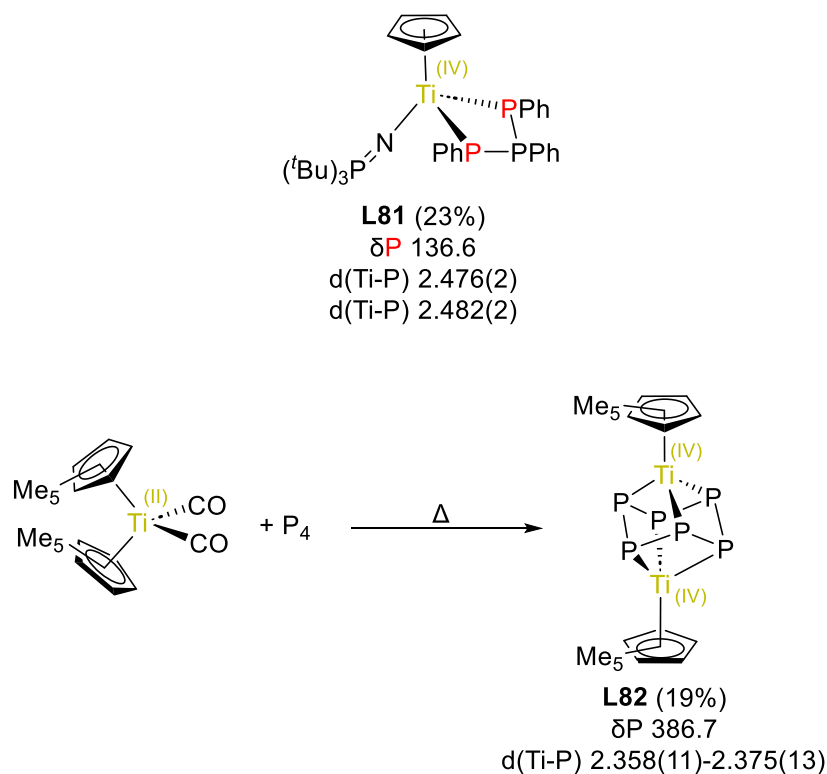


Schéma 20 : Complexes demi-sandwich **L81** et **L82** porteurs de deux et trois phosphores

Des complexes comportant un ligand cyclopentadiénylphosphore chélatants **L83-L87** ont été décrits. Le dérivé **L83** diffère des composés **L84-87** de par la nature du bras silylé comparé à ses analogues carbonés. Le composé **L84** a été étudié par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  à température variable, ce qui a révélé que la barrière d'inversion du phosphore a un effet drastique sur le déplacement chimique. Ces complexes adoptent une géométrie tétraédrique distordue au même titre que leur analogue azoté (Figure 19).<sup>66-68</sup> Ces complexes ont été utilisés en tant que catalyseurs de polymérisation d'oléfines sans toutefois présenter de très bonnes activités.

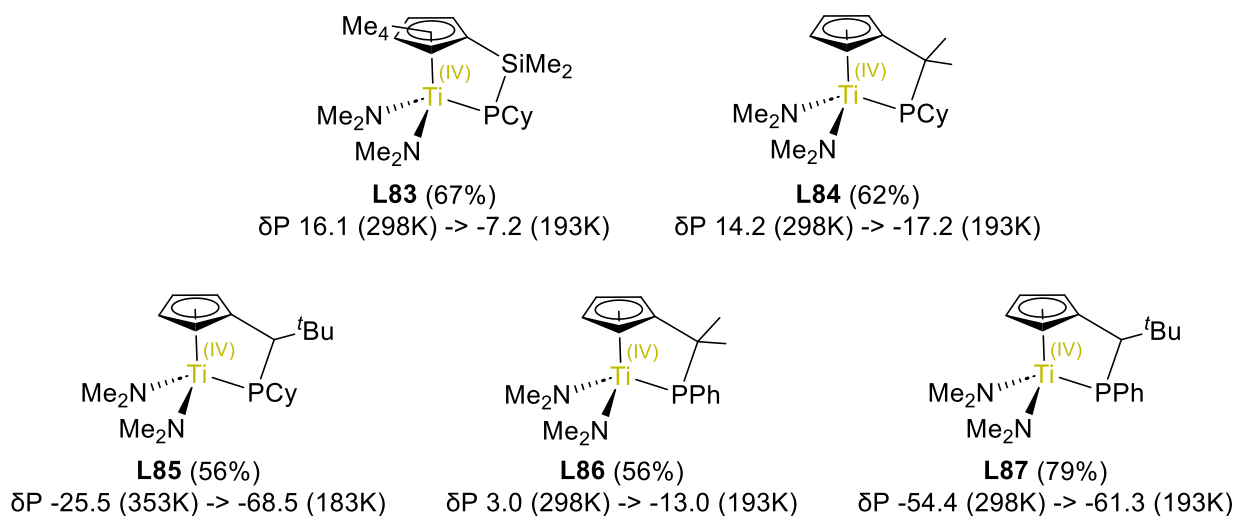
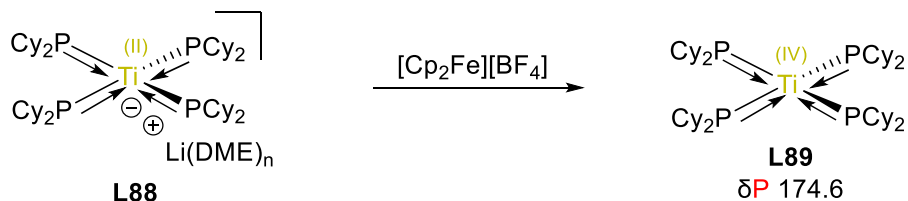


Figure 19 : Exemples de complexes dont le déplacement chimique ( $^{31}\text{P}$ ) dépend de l'inversion du phosphore



## 2.3. Post-métallocènes

Un exemple de phosphore de titane non chélatant a été synthétisé par action de  $\text{LiPCy}_2$  sur  $\text{TiCl}_3(\text{THF})_3$  pour mener au complexe **L88** dont l'oxydation mène à **L89** qui est thermiquement instable (Schéma 21).<sup>69</sup>

Schéma 21 : Obtention de **L89** par oxydation de **L88**

En série post-métallocène, une grande partie des phosphures de titane sont cependant chélatants. Le composé **L90**, qui adopte une géométrie pyramidale à base carrée distordue, a été utilisé comme précurseur de complexes Ti-phosphinidène présentés en section suivante et est porteur d'un phospha-métallacyclopropane (Figure 20).<sup>70</sup>

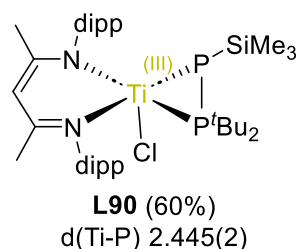


Figure 20 : Complexe de Ti-phosphure précurseur de Ti-phosphinidène

Les déplacements chimiques des phosphures de  $\text{Ti(IV)}$  présentés dans cette section entière semblent fortement dépendants du caractère électrophile des métaux de transition au(x)quel(s) ils sont liés. La distance de liaison  $\text{Ti-P}$  peut varier de plusieurs  $10^{\text{èmes}}$  d'Angström et est indicative de la force d'interaction entre le titane et le phosphore. Bien que le déplacement chimique ne varie pas linéairement avec la distance de liaison, on s'aperçoit de manière assez intuitive que la diminution du déplacement chimique est liée à l'augmentation de la distance  $\text{Ti-P}$  (Figure 21). Dans le cadre des complexes cationiques, le caractère de double liaison de la liaison  $\text{Ti-P}$  se traduit par de très faibles distances  $\text{Ti-P}$ , directement liées au caractère fortement accepteur du titane.<sup>71</sup>

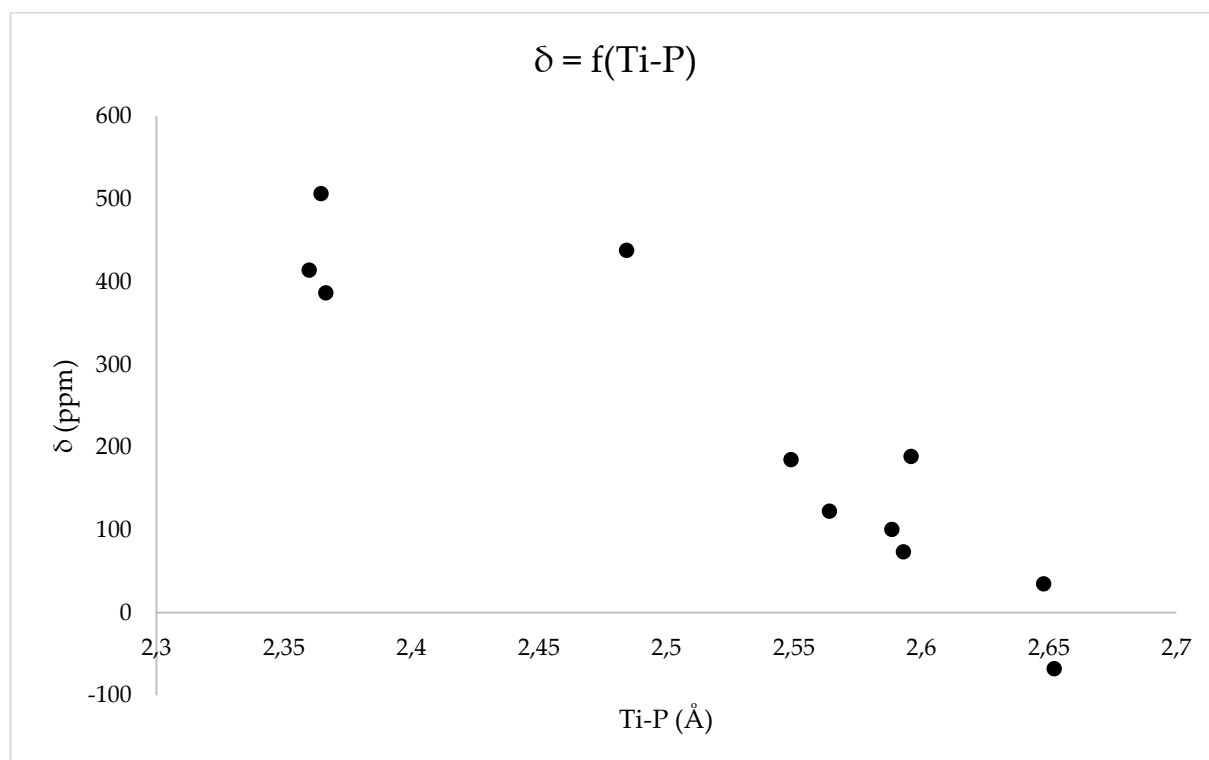


Figure 21 : Tendance entre déplacement chimique du phosphore et distance Ti-P des complexes Ti(IV)-phosphore

### 3. Ti=PR

La plupart des phosphinidènes décrits dans la littérature sont stabilisés par ligation à un métal de transition<sup>72</sup> et une grande partie sont pontants dans des structures binucléaires.<sup>73</sup> Le seul phosphinidène libre stable à température ambiante a été synthétisé par Bertrand il y a peu.<sup>74</sup> L'analogie théorique entre les ligands phosphinidènes et les carbènes de Fisher et Schrock a montré que le phosphore des complexes Ti=PH est nucléophile (type Schrock).<sup>75</sup> Le premier Zr-phosphinidène du groupe 4 a été caractérisé par Stephan<sup>76-79</sup> mais leur étude reste encore sous-développée compte tenu de la réactivité de ces ligands.<sup>72,80</sup> A ce jour, seuls quelques complexes de titane porteurs d'un ligand phosphinidène sont décrits, essentiellement en série post-métallocène. Le seul titanocène porteur d'un ligand phosphinidène **L91** décrit dans la littérature est un exemple récent dont le signal RMN <sup>31</sup>P apparaît à très haut champ. Sa synthèse est rendue possible par l'utilisation d'un substituant très encombrant sur le phosphinidène et le complexe est stabilisé par la coordination de PMe<sub>3</sub> (Figure 22).<sup>81</sup>

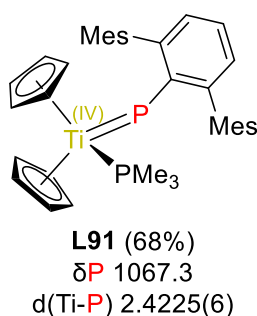


Figure 22 : Seul exemple de titanocène-phosphinidène connu

Un exemple de complexe demi-sandwich **L92** porteur d'un phosphinidène stabilisé par un groupement  $-Mes^*$  (2,4,6-tri-*tert*-butylphényl) très encombrant a également été décrit (Figure 23).<sup>64</sup>

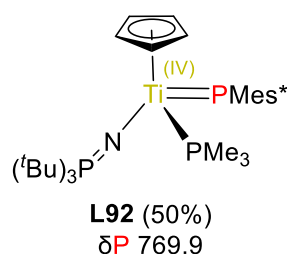


Figure 23 : Complexe demi-sandwich à liaison Ti-phosphinidène

Les complexes de titane post-métallocènes porteurs d'un ligand phosphinidène terminal ont majoritairement été stabilisés par l'utilisation d'un groupement très encombrant sur le phosphinidène tels que  $-Mes^*$  ou  $-Trip$  (2,4,6-triisopropylphényl). Mindiola a notamment contribué à la synthèse d'une grande partie de ces complexes (Figure 24).<sup>82-85</sup> Ces complexes sont stabilisés par un ligand NacNac (1,3-dicétimine) stériquement demandeur dont les azotes sont substitués par des groupements Dipp (2,6-diisopropylphényl) (**L93-96**) ou par un ligand pince PNP (**L97**). Le composé **L93** existe sous la forme de deux isomères. Les déplacements chimiques observés pour ces complexes sont dans la gamme de ceux observables en chimie des complexes Ti-phosphure. Les distances de liaisons  $Ti=P$  de ces complexes font cependant partie des plus courtes jamais observées, à tel point qu'un caractère de triple liaison leur est attribuable.<sup>82</sup> Le complexe **L96** présente par ailleurs un potentiel intéressant en catalyse d'hydrophosphination des alcynes.

## Introduction générale

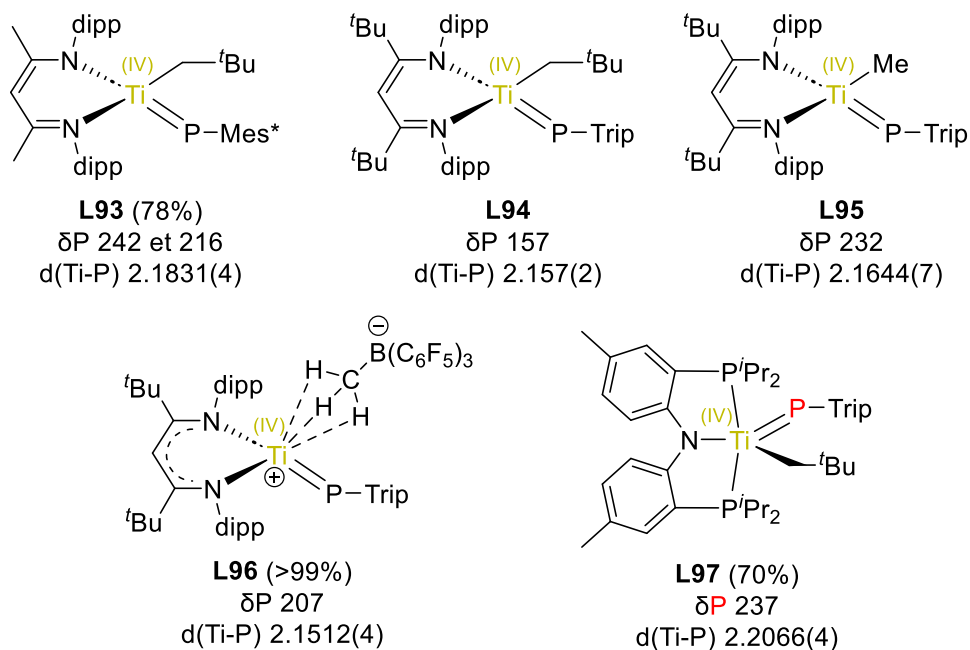


Figure 24 : Complexes Ti-phosphinidène stabilisés par un ligand NaCNac encombré

Les complexes Ti-phosphinophosphinidènes **L98-104**, issus de leur parent phosphinophosphure **L90** par action d'une chlorophosphine, adoptent une géométrie de type métallacyclopropane très contrainte, avec pour conséquence un signal très déblindé pour le phosphinidène (Figure 25).<sup>70,86</sup>

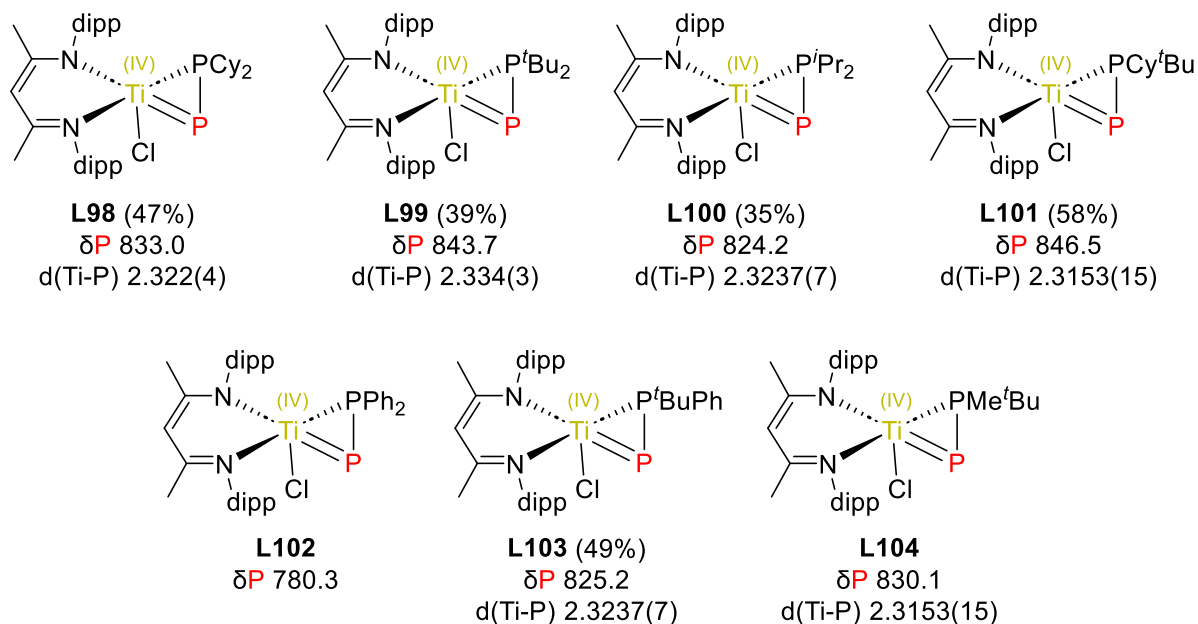
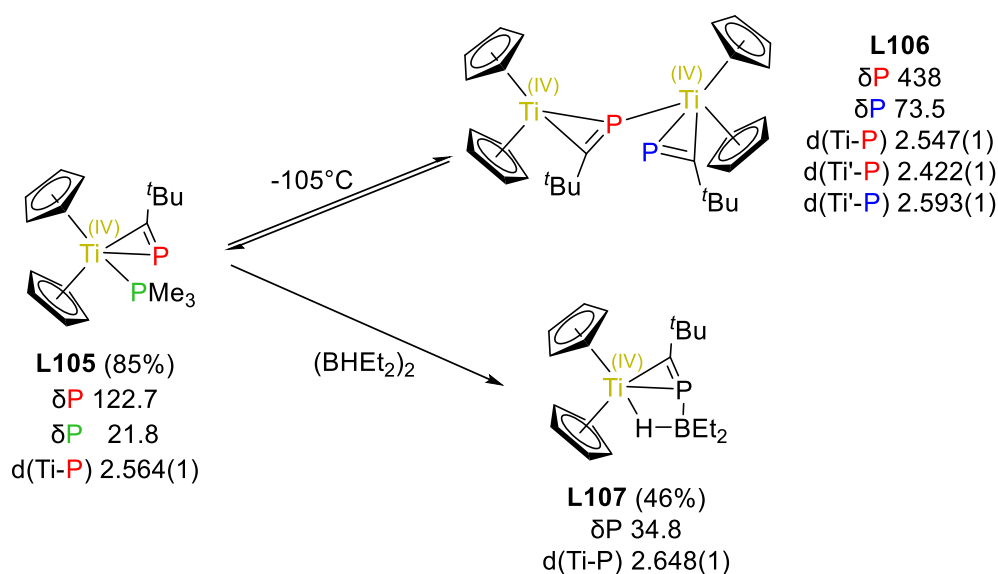


Figure 25 : Complexes Ti-phosphinophosphinidènes

## 4. Autres complexes

Un complexe de titane **L105** obtenu à partir d'un phosphaalcyne dont la forme dimérique **L106** prévaut à basse température, a également été synthétisé, laissant apparaître un nouveau complexe de titane à phosphore pontant. A température ambiante, la coordination d'un borane à la paire non liante du phosphore de **L105** mène à un adduit **L107** (Schéma 22).<sup>87,88</sup> La comparaison des déplacements chimiques de ces phosphures plans n'est pas triviale puisque **L106** n'existe qu'à très basse température comparé à **L107**. La nature de l'électrophile acceptant la paire libre du phosphore a tout de même un impact drastique sur le déplacement chimique de ce dernier.

Schéma 22 : Interaction du phosphore de **L105** avec différents électrophiles

Le composé **L108** peut quant à lui être considéré comme un phosphore stabilisé par un sel d'imidazolium, se rapprochant donc d'une phosphooléfine, qui est coordonné au titane et démontre une activité prometteuse en polymérisation d'éthylène, quoique trois fois inférieure à celle de  $\text{CpTiCl}_3$  (Schéma 23).<sup>89</sup>

## Introduction générale

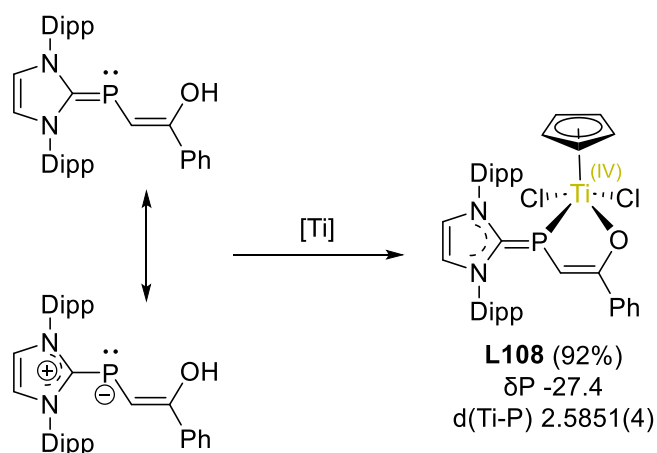


Schéma 23 : Complexe de phosphore stabilisé par un sel d'imidazolium

Les déplacements chimiques des complexes Ti-phosphines, -phosphures et -phosphinidènes se situent respectivement de -40 à 60 ppm, -150 à 510 ppm et 150 à 1070 ppm. La gamme des déplacements chimiques obtenus par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  semble s'élargir à mesure que la valence du phosphore diminue. Les phosphines sont des ligands L et leurs déplacements chimiques dépendent essentiellement du degré d'oxydation du métal ainsi que des substituants qu'elles portent. Les phosphures peuvent être des ligands X ou XL et les phosphinidènes peuvent être des ligands  $\text{X}_2$  ou XL dans les cas présentés ici mais peuvent présenter bien d'autres modes de coordination selon les complexes considérés ; ces ligands peuvent donc parfois ponter plusieurs métaux. Tous ces facteurs multiplient le nombre de situations électroniques pouvant être obtenues avec ces ligands, dont les déplacements chimiques sont révélateurs.

La sonde phosphorée est un outil spectroscopique remarquable qui permet de comprendre et de rationaliser une grande partie des observations expérimentales grâce aux expériences RMN et RPE de routine. Ces techniques auront été d'une importance capitale dans la réalisation des travaux qui seront présentés dans ce manuscrit. Après avoir réalisé ce tour d'horizon des ligands phosphorés existants en chimie du titane, trois chapitres seront consacrés à de nouveaux ligands phosphorés. Le premier axe de cette thèse utilisera des complexes titanocènes à phosphine pendante. Ces derniers ont été testés en catalyse afin d'apprécier l'impact de ce ligand dans la sphère de coordination du titane sur des réactions connues. Le deuxième axe de cette thèse se consacrera au développement de complexes hétérobimétalliques de titane obtenus suite au réarrangement en cascade d'un ligand phosphoré dont la chimie de coordination n'a été étudiée que très récemment. Le troisième axe de cette thèse a pour vocation de présenter une nouvelle voie de synthèse du ligand phosphoré présenté dans le deuxième axe, rendant son étude plus accessible.

## VI. Chapitre I : Synthèse de complexes Titanocène-Phosphine chiraux

### 1. Introduction

La chimie radicalaire est aujourd'hui un outil de synthèse très performant, capable de générer des molécules extrêmement complexes, y compris chirales.<sup>90-94</sup> Les métaux, de par leur faculté à stabiliser les radicaux, ont joué un rôle important dans ce domaine. Le titane notamment, en tant que métal de transition de la 4<sup>ème</sup> période, est un métal de prédilection pour la catalyse radicalaire. Le complexe le plus utilisé est le réactif de Nugent-Rajanbabu (Figure 26). C'est un complexe paramagnétique de Ti(III) qui peut être obtenu par réduction du dichlorure de titanocène  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ .

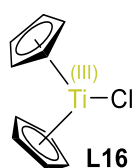


Figure 26 : Réactif de Nugent-RajanBabu

Le réactif de Nugent-Rajanbabu **L16** est capable de promouvoir une grande variété de réactions<sup>95,96</sup> par réduction à un électron du substrat organique à transformer (transfert monoélectronique ou SET).<sup>97-100</sup> Certaines de ces réactions conduisent à la création d'un ou plusieurs centres stéréogènes. Il a donc été tout naturel d'imaginer utiliser des analogues chiraux du complexe de Nugent-Rajanbabu en catalyse asymétrique radicalaire. Streuff a par exemple testé plusieurs catalyseurs chiraux en cyclisation réductrice cétone-nitrile et a montré que les titanocènes donnent de très bons résultats.<sup>101,102</sup> L'utilisation de complexes post-métallocènes de Ti(III) peut également être envisagée en catalyse radicalaire. Par exemple, le groupe d'Olivier Riant a montré que le complexe **L109** porteur d'un ligand tridentate de type base de Schiff est capable, en milieu réducteur, de promouvoir la réaction de couplage pinacolique asymétrique comme le font certains titanocènes chiraux (Figure 27).<sup>103,104</sup>

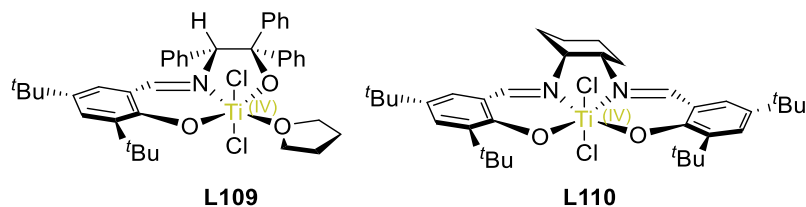


Figure 27 : Exemple de complexes post-titanocènes

Pour autant, Streuff a montré que les complexes **L109** et **L110** dérivés de ligand SALEN ne sont pas actifs dans la réaction asymétrique de cyclisation réductrice

## Chapitre I

cétone-nitrile.<sup>101</sup> Il apparaît qu'il n'est pas toujours possible de substituer **L16** et ses dérivés par des catalyseurs post-métallocènes. La limitation principale des dérivés de titanocènes est leur faible modularité, nécessitant une réadaptation complète de leur synthèse lorsque d'autres dérivés doivent être synthétisés.

Compte-tenu de ces données bibliographiques, nous avons envisagé de combiner des complexes titanocènes à des phosphines chirales. L'utilisation d'une phosphine chirale en catalyse asymétrique est une stratégie bien connue avec les métaux de transition tardifs mais très peu utilisée avec les métaux précoces comme le titane.<sup>105-108</sup> Une vision intuitive de la théorie HSAB de Pearson suggère que les phosphines (molles) sont des ligands labiles en chimie du titane (dur) ce qui est un inconvénient pour la catalyse asymétrique. Grâce à la littérature, nous savons qu'en réalité, sous certaines conditions, les complexes de titane porteurs de phosphines sont stables. De ce fait, nous nous sommes penchés sur la synthèse de titanocènes porteurs d'un ligand cyclopentadiényl-phosphine P-chirogénique chélatant. Nous avons privilégié l'utilisation d'un espaceur éthylénique entre l'atome de phosphore et le Cp car il a été démontré précédemment que ces espaceurs mènent à des complexes chélates stables.<sup>16,109</sup> Cela nous permet de faire le lien entre deux thématiques du laboratoire que sont la chimie de coordination du titane et l'expertise autour des composés P-chirogéniques.

Avant de présenter nos résultats, nous ferons le point sur les différentes synthèses décrites dans la littérature du réactif de Nugent-Rajanbabu **L16** ainsi que sur les réactions que ce réactif peut promouvoir. Nous présenterons également des exemples de synthèse de métallocènes chiraux du groupe 4.

### 1.1. Synthèse de **L16**

**L16** a été synthétisé pour la première fois par Wilkinson en 1955.<sup>110</sup> Il a été nommé le réactif de Nugent-RajanBabu suite aux travaux de ces derniers concernant ses propriétés de transfert monoélectronique.<sup>95,96</sup> « Cp<sub>2</sub>TiCl » est en réalité une manière simplifiée de représenter ce composé réactif de Titane(III). **L16** est obtenu après réduction de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> en Cp<sub>2</sub>TiCl, le plus couramment, avec du Manganèse<sup>111</sup> ou du Zinc.<sup>112</sup> Les espèces hétérotrimétalliques **L111**,<sup>113,114</sup> en l'occurrence pontées par (a) MnCl<sub>2</sub> ou (b) ZnCl<sub>2</sub> ont pu être isolées et caractérisées par diffraction des rayons X (Schéma 24).



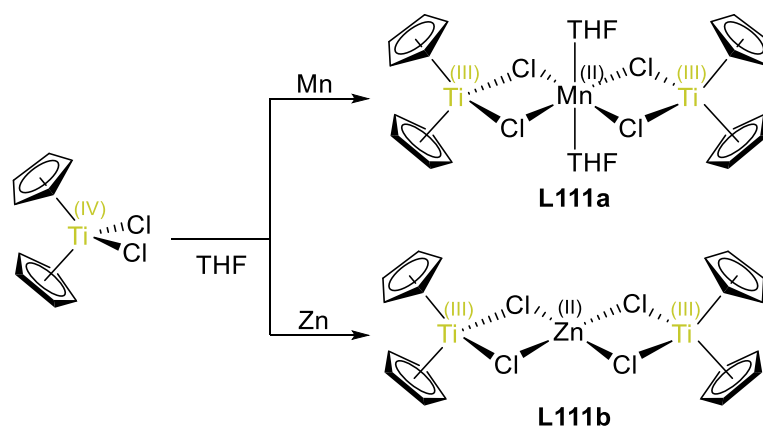


Schéma 24 : Réduction de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  par Mn ou Zn

Gansäuer a rapporté que les propriétés de transfert monoélectronique de **L16** étaient probablement issues de **L111**.<sup>115</sup> Il avait également émis l'hypothèse que le métal pontant entre les deux atomes de titane des complexes trimétalliques **L111** participait à la haute diastéréosélectivité observée lors des réactions de couplage pinacolique.<sup>103,116</sup> Une étude de Skrydstrup et Daasbjerg a montré qu'aucune espèce trimétallique, **L111a,b** pourtant caractérisées par le passé, n'intervenait dans le mécanisme de couplage pinacolique du benzaldéhyde.<sup>117</sup> En réalité, dans le THF et indépendamment du réducteur, le mélange est majoritairement constitué de **L16-THF** et **L16'** qui sont à l'origine des réactions par transfert monoélectronique (Schéma 25).<sup>118,119</sup> En gardant à l'esprit que le THF est un ligand labile, on remarque que **L16** possède un site de coordination vacant à l'origine de sa réactivité.

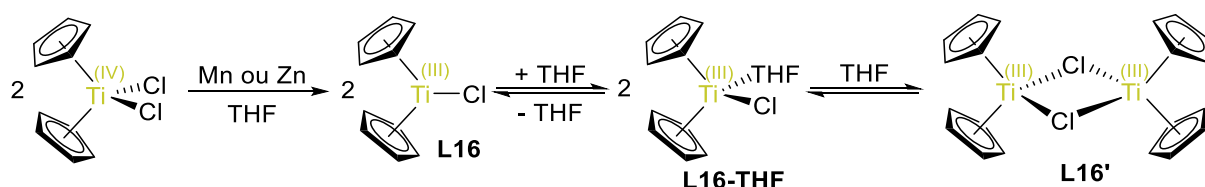


Schéma 25 : Espèces de Ti(III) à l'origine du transfert monoélectronique

En 1963, Ziegler et Natta ont reçu le prix Nobel pour leurs travaux sur la polymérisation de l'éthylène.<sup>120-122</sup> Le catalyseur initial est un adduit entre le tetrachlorure de titane et le triéthylaluminium, insoluble dans le solvant réactionnel. Natta a démontré qu'un adduit soluble de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlEt}_2$  **L112**, obtenu par traitement de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  par deux équivalents ou plus d' $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , possède une activité pour la réaction de polymérisation de l'éthylène.<sup>122</sup> Breslow et Newburg ont confirmé cette approche en détaillant que l'espèce active est de la forme  $[\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{R}]^+$ . Ils se sont aperçus que de l'éthane et des traces de *n*-butane font partie des sous-produits de la réaction et sont formés suite à la réduction de Ti(IV) en Ti(III) par rupture homolytique d'une liaison Ti-Et. Le traitement en fin de réaction d'un mélange  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 : 2 \text{AlEt}_2\text{Cl}$  par de l'éther diéthylique permet de retirer le

## Chapitre I

sesquichlorure d'éthylaluminium formé et mène à **L16'** dénué de sels métalliques (Schéma 26).<sup>123</sup>

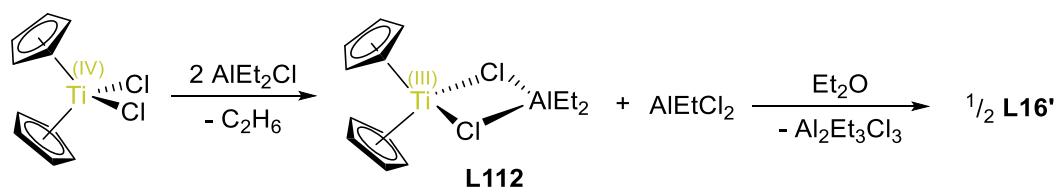


Schéma 26 : Synthèse de **L1'** dénué de sels métalliques

Manzer a également décrit une méthode de synthèse directe de **L16'** en faisant réagir deux équivalents du sel de thallium(I) de l'anion cyclopentadiényle avec un équivalent de trichlorure de titane  $\text{TiCl}_3$  (Schéma 27).<sup>124,125</sup>

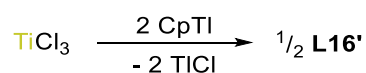


Schéma 27 : Synthèse directe de **L1'** par Manzer

En 2012, Müller a décrit la synthèse de **L16'** en réduisant  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  par  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{BTMSA})$  **L14** (Schéma 28).<sup>126</sup>

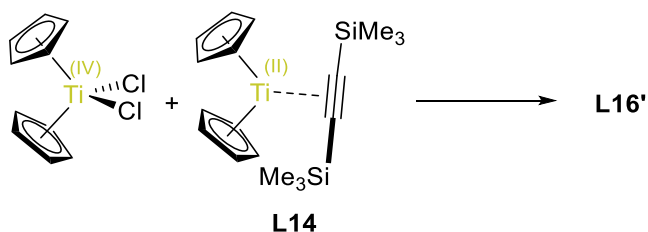


Schéma 28 : Synthèse de **L16'** par médiamutation

Récemment, Mashima a décrit une synthèse de **L16'** grâce aux 1,4-diazacyclohexadiènes N-silylés **L6** en tant que réducteurs organiques, évitant la génération de sels métalliques (Schéma 29).<sup>127,128</sup>

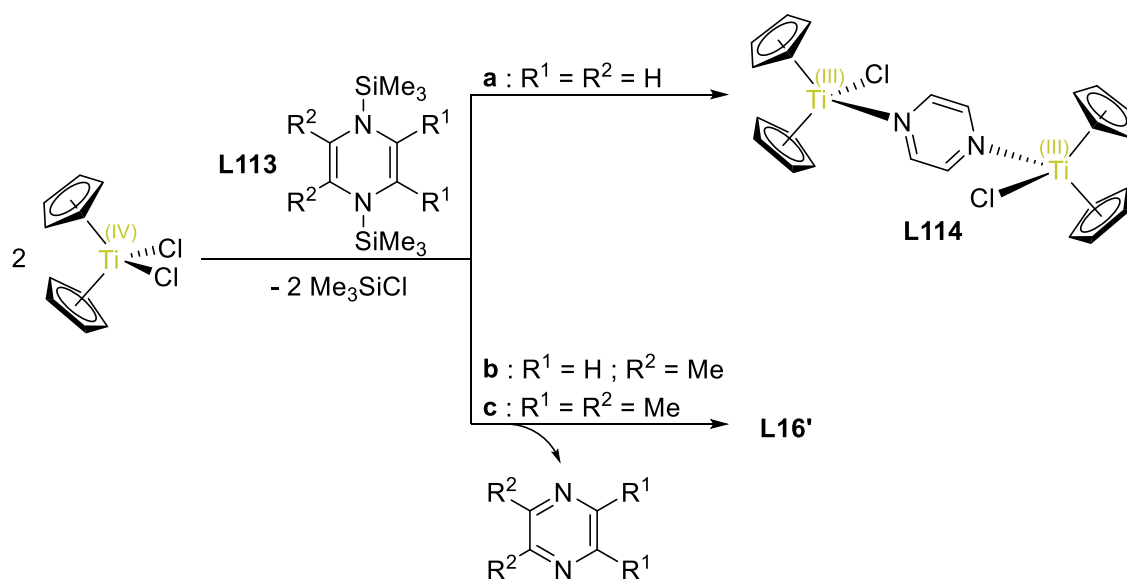


Schéma 29 : Réduction organique de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$

De nos jours, l'espèce active **L16** est majoritairement utilisée en tant que catalyseur pour effectuer des transformations chimiques grâce à ses propriétés de transfert monoélectronique. Il a été démontré que les espèces **L111** initialement caractérisées n'interviennent dans aucun mécanisme de transfert monoélectronique, c'est pourquoi **L16** est toujours généré *in-situ* en routine avec les poudres métalliques de Mn ou de Zn bon marché.

## 1.2. L16 en catalyse

Nugent et Rajanbabu ont décrit l'ouverture radicalaire d'époxydes stœchiométrique, suivie d'une réduction ou d'une désoxygénation de ces derniers (Schéma 30).<sup>96,129-131</sup>

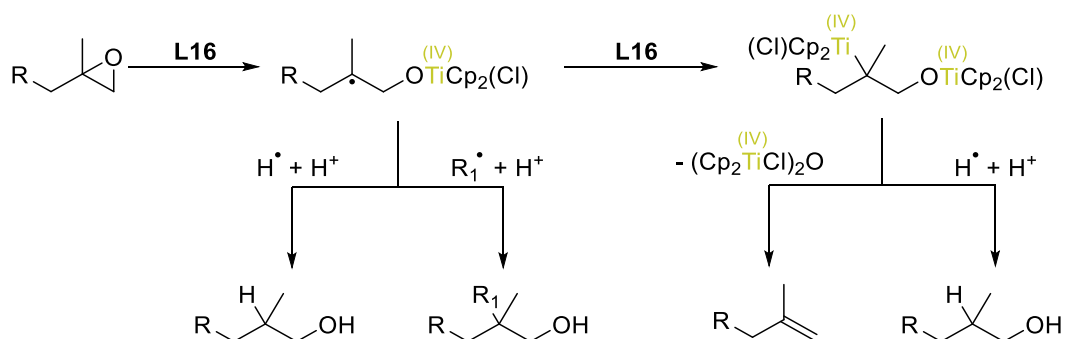


Schéma 30 : Réactivité générale de **L16** envers les époxydes

## Chapitre I

Au vu du nombre de réactifs porteurs d'une fonction époxyde utilisés en synthèse organique, il est rapidement apparu que rendre catalytique un tel procédé serait d'intérêt. Une version catalytique en a été décrite par Gansäuer qui utilise une quantité stœchiométrique de collidine-HCl afin de régénérer  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ , permettant ainsi de boucler le cycle catalytique.<sup>111,132</sup> Une fois l'époxyde ouvert par **L16**, le radical formé sur le carbone le plus substitué subit un transfert d'atome d'hydrogène en présence de cyclohexadiène. La liaison Ti-O est ensuite cassée par le chlorure d'ammonium, libérant ainsi l'alcool et régénérant  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  (Schéma 31).

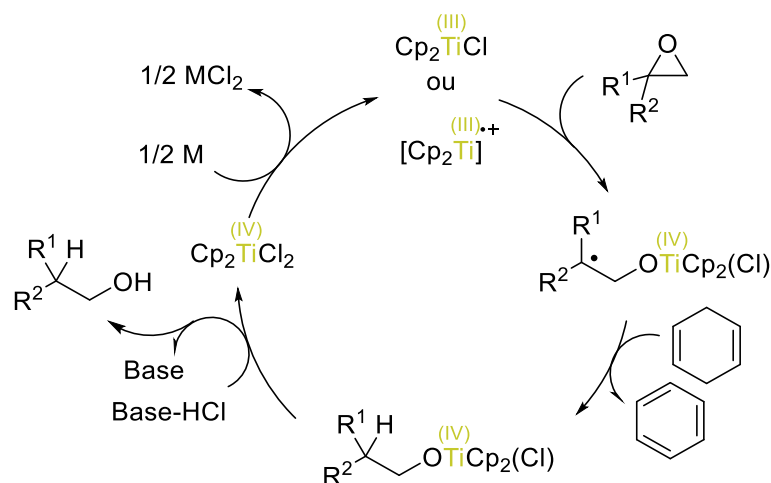


Schéma 31 : Réduction catalytique d'époxydes en alcools par **L16**

Avec ce mécanisme réactionnel, il a alors été possible de rendre catalytique bien d'autres réactions grâce à la grande tolérance fonctionnelle de **L16**. Parmi celles-ci, on trouve des réactions d'ouverture de cycles radicalaires sur les époxydes,<sup>96,129-140</sup> les oxetanes<sup>141</sup> et les ozonures,<sup>142</sup> de formation de liaison C-C à partir d'aldéhydes et de cétones  $\alpha,\beta$ -insaturés ;<sup>116,118,119,143-146</sup> de couplage croisé réducteur cétone-acrylonitrile ;<sup>147</sup> de couplage croisé réducteur cétone-nitrile,<sup>101</sup> cétone-imine ou imine-nitrile ;<sup>148,149</sup> de désulfonation ;<sup>150</sup> et d'autres encore. Afin d'illustrer cette variété de réactions, deux exemple sont présentés ci-après.

### 1.2.1. Ouverture radicalaire d'époxydes

Gansäuer a décrit la réaction d'arylation d'époxydes sur la base du mécanisme catalytique du schéma 31 par **L16**.<sup>137</sup> Une fois **L16** obtenu par réduction *in-situ*, la coordination de l'oxygène de l'époxyde au centre métallique induit l'ouverture radicalaire du cycle. Le radical ainsi créé réagit avec un des cycles aromatiques présents sur le substrat. S'ensuit une étape de transfert monoélectronique, du cycle vers le titane puis la réaromatisation du cycle se fait par transfert d'un proton du cycle vers l'oxygène du substrat. L'alcool est alors libéré avec régénération de **L16** (Schéma 32).

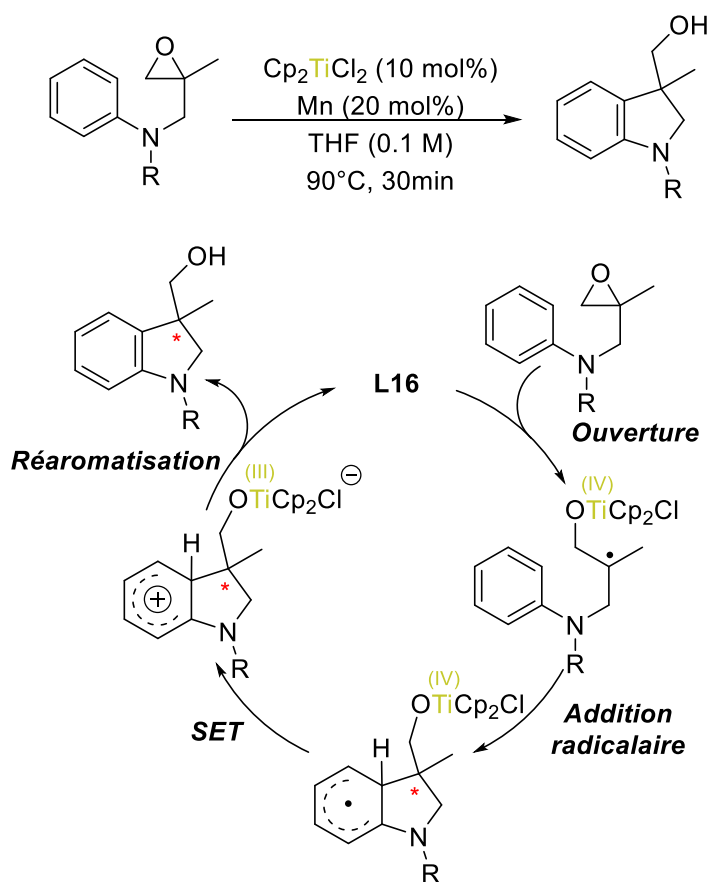


Schéma 32 : Réaction d'arylation d'époxydes

Dans cette réaction il n'est pas nécessaire qu'un nouvel équivalent de Zn effectue la réduction de Ti(IV) en Ti(III) à la fin du cycle catalytique car cette étape est réalisée à même le substrat lors du transfert monoélectronique. Le transfert de proton intramoléculaire permet d'éviter l'utilisation d'un chlorure d'ammonium et évite également la régénération de  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Avec  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  comme précatalyseur, Gansäuer peut tout de même être amené à utiliser une quantité catalytique de collidine-HCl (chlorure de 2,4,6-triméthylpyridinium) lorsqu'une charge catalytique inférieure à 10% est utilisée.<sup>137</sup> Cette réaction génère un nouveau centre stéréogène mais aucune version asymétrique n'en a été décrite à ce jour.

### 1.2.2. Cyclisation réductrice cétone-nitrile

Streuff a décrit la réaction de formation d'acyloïnes à partir de 1,5-cétonitriles par réaction umpolung et catalysée par **L16**.<sup>101</sup> Une fois **L16** obtenu par réduction *in-situ*, le radical résultant de la coordination de la cétone au métal va se coupler avec un électron de la fonction nitrile, créant un radical iminyle. Ce dernier est réduit par un deuxième équivalent de **L16**, menant à l'imine correspondante après protonation par un sel d'ammonium. La liaison Ti-O est ensuite cassée par TMSCl, libérant l'imine porteuse

d'un alcool protégé en alpha et régénérant **L16** après réduction par Zn. Après traitement acide du milieu réactionnel, l'acyloïne désirée est obtenue (Schéma 33).

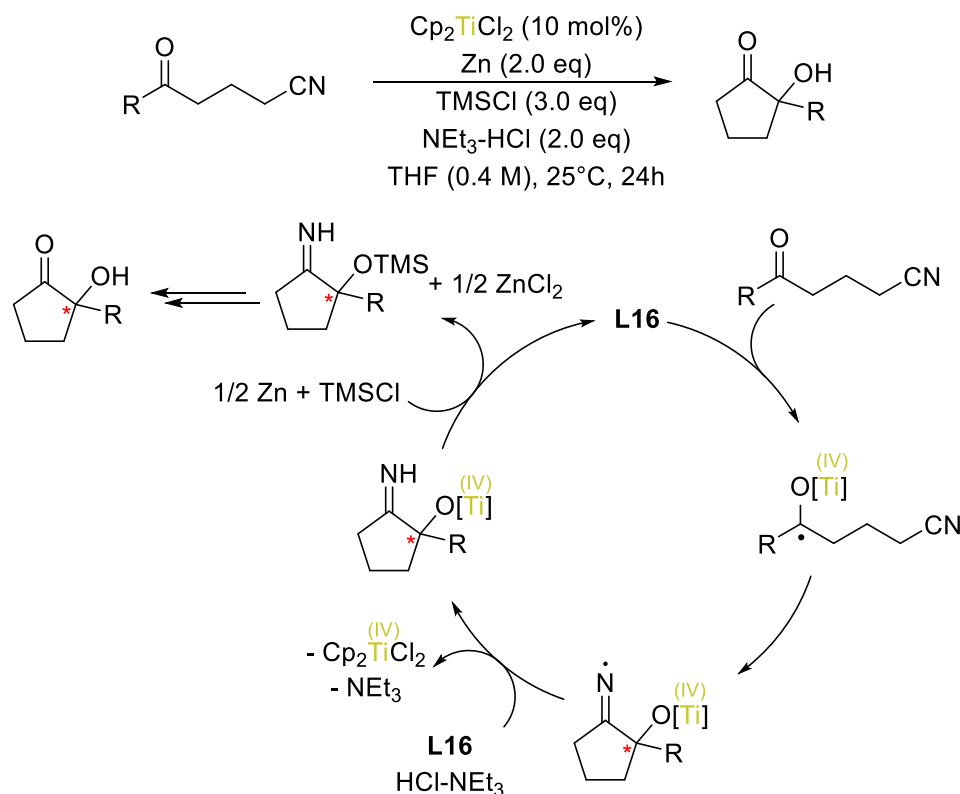


Schéma 33 : Cyclisation réductrice intramoléculaire de 1,5-cétonitriles en acyloïnes

Cette réaction génère un nouveau centre asymétrique et une version énantiosélective de ce procédé a été décrite.<sup>101</sup> Une étude récente de Streuff sur le couplage croisé réducteur cétone-nitrile rend compte de la mécanistique complexe de cette réaction en étudiant le rôle du chlorure d'ammonium et de  $\text{ZnCl}_2$  présents dans le milieu réactionnel.<sup>151</sup>

### 1.3. Métallocènes chiraux du groupe 4

La chimie des composés de type cyclopentadiène ( $\text{CpH}$ ) a été largement étudiée, mettant en avant leur modularité électronique et stérique moyennant dans de nombreux cas un challenge synthétique.<sup>152-155</sup> Les ligands cyclopentadiényles ( $\text{Cp}$ ) qui en sont issus peuvent suivre plusieurs modes de coordination au métal, par exemple par un, trois ou cinq carbones, respectivement appelées coordination  $\eta^1$ ,  $\eta^3$  ou  $\eta^5$  (Schéma 34).<sup>156</sup>

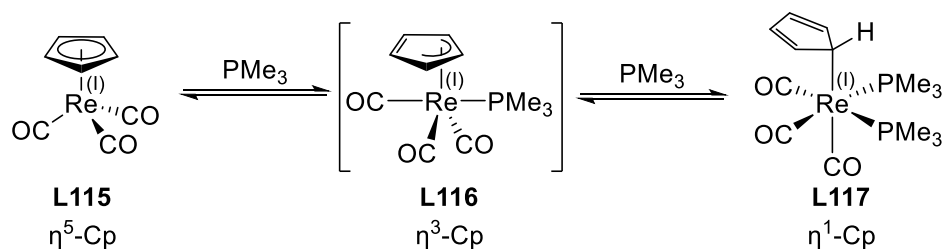


Schéma 34 : Différents modes de coordination d'un Cp sur un complexe de Rhénium

Au même titre que pour le réactif de Nugent-Rajanbabu **L16**, les ligands Cp coordonnés aux complexes dont nous discuterons adoptent un mode de coordination  $\eta^5$ . Ces ligands sont de bons  $\sigma$ - et  $\pi$ -donneurs, parfois porteurs d'information chirale, et mènent à une large variété de complexes stables et actifs dans de nombreuses réactions de catalyse. Afin de mettre en avant l'originalité des complexes, y compris chiraux, que nous avons étudiés, une sélection non-exhaustive de CpH chiraux est présentée,<sup>157</sup> avec un ou plusieurs complexes associés qui ont été décrits.<sup>158</sup>

Afin de synthétiser ces prolégands chiraux, la voie la plus simple est de partir de composés énantio-purs tels que des dérivés commerciaux issus du pool chiral ou de l'industrie de synthèse. En 1976, Burgstahler a décrit la synthèse de **L118** à partir du (+)-camphre.<sup>159</sup> Plus tard, Paquette a décrit les complexes de titane et de zirconium **L119a-d** correspondants mono- et di-substitués par **L118** (Schéma 35).<sup>160</sup>

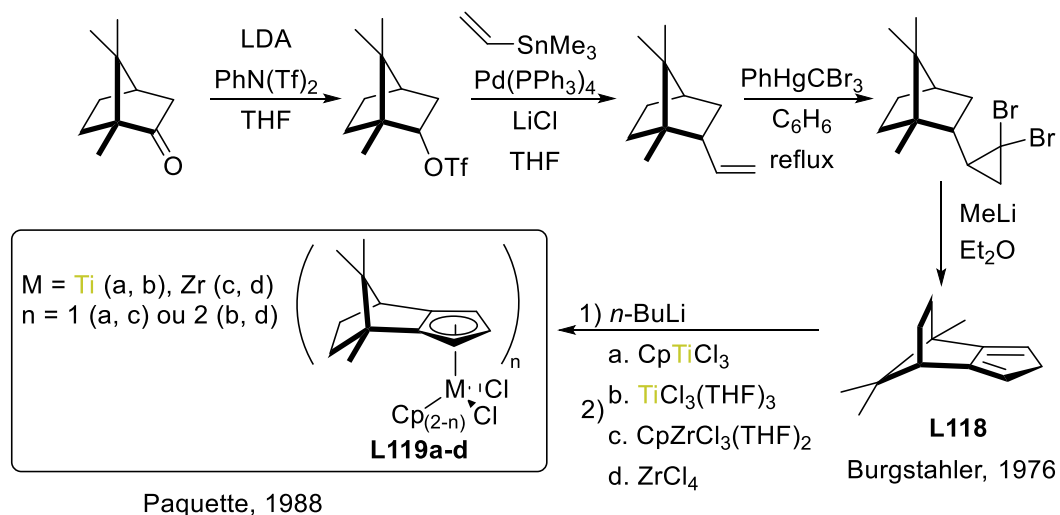


Schéma 35 : Synthèse de **L118** et **L119**

Les complexes **L119** n'ont pas trouvé d'application catalytique par la suite. En 1990, Erker a cependant décrit un complexe demi-sandwich de zirconium **L120** sur la base de **L119** et catalysant l'hydroalkylation énantiosélective du 1-naphtol par le pyruvate d'éthyle (Schéma 36).<sup>161</sup>

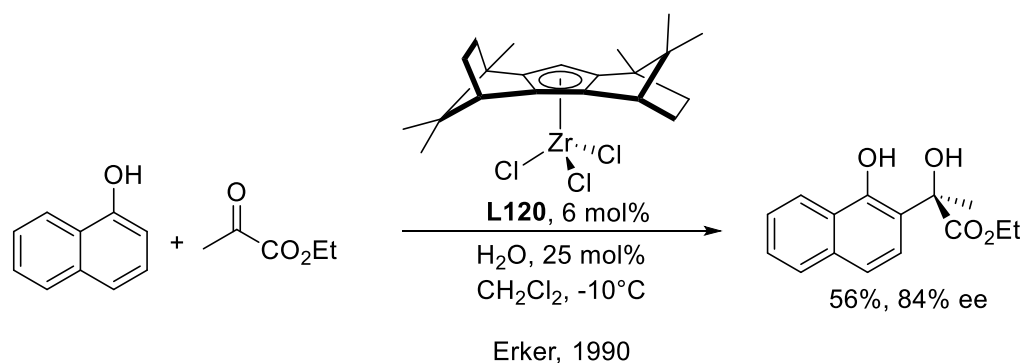


Schéma 36 : Hydroalkylation énantiosélective par **L120**

En 1978, Krüger et Kagan ont décrit la synthèse stéréosélective du (+)-neomenthylcyclopentadiène (+)-**L121** et du (-)-menthylcyclopentadiène (-)-**L121** ainsi que leurs complexes mono- et di-substitués de titane et de zirconium **L122a-f** (Schéma 37).<sup>162</sup> La synthèse de (-)-**L121** nécessite d'inverser la configuration absolue du carbone porteur de la fonction hydroxy. Pour ce faire, une oxydation du (+)-menthol en (-)-menthone a été réalisée, suivie d'une réduction énantiosélective en employant le tri-sec-butylborohydrure de lithium (L-Selectride) en (+)-néomenthol. A ce stade, (+)-**L121** et (-)-**L121** ont été synthétisés en transformant l'alcool en tosylate, suivi d'une attaque nucléophile de CpNa puis d'une hydrolyse pour mener aux CpH énantio-purs d'intérêt.



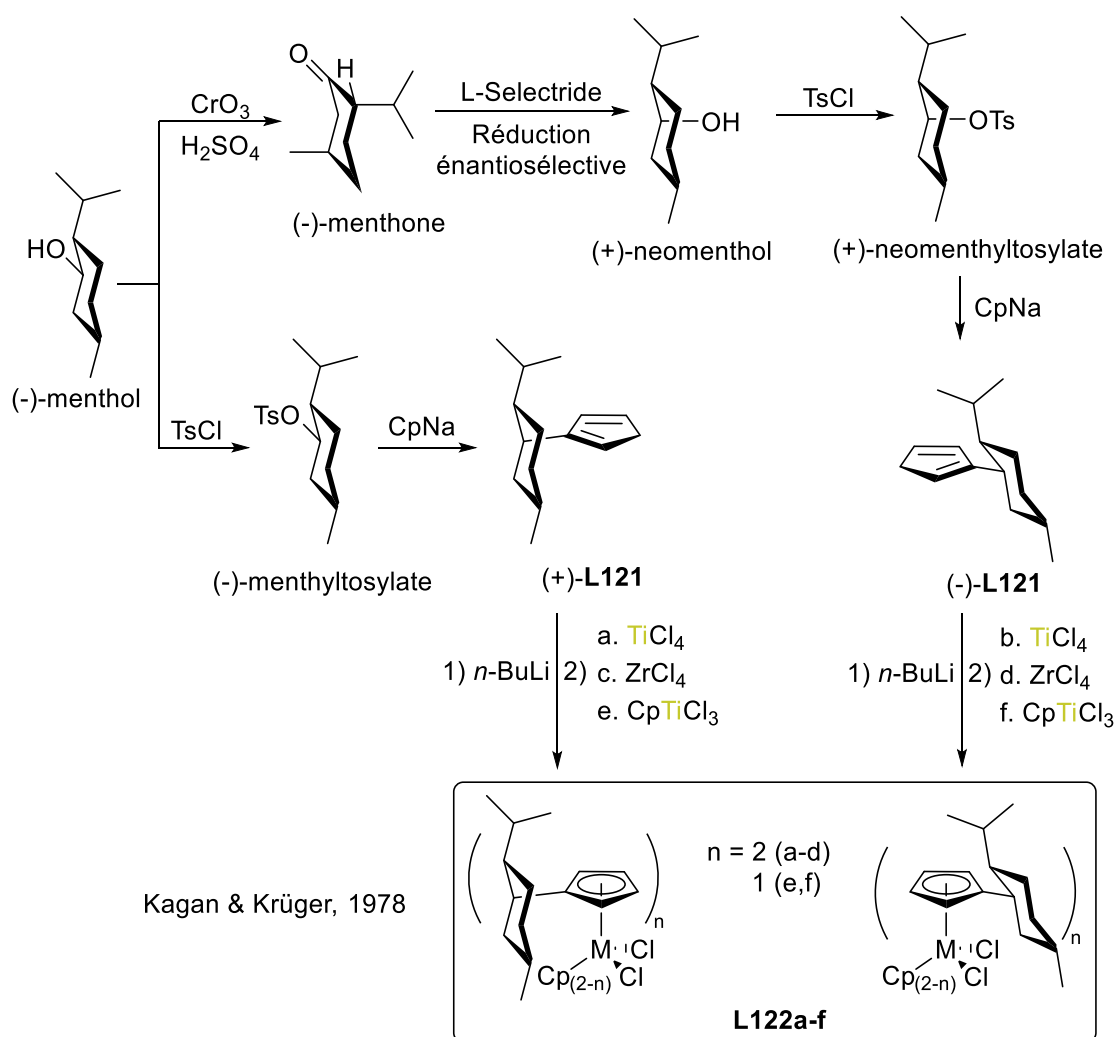


Schéma 37 : Synthèse de **L121** et **L122**

Gansäuer a ensuite utilisé **L122b** en synthèse asymétrique d'alcools secondaires à partir de méso-époxydes (Schéma 38).<sup>163,164</sup>

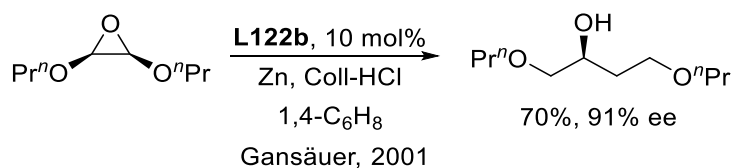


Schéma 38 : Synthèse asymétrique d'alcools secondaires à partir de méso-époxydes par **L122b**

En 1986, Halterman et Vollhardt ont réalisé la synthèse de **L123** à partir du tartrate de diéthyle ainsi que le complexe de cobalt **L124** (Schéma 39).<sup>165-167</sup> La réaction entre **L123** et  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mène à **L124** qui est purifiable par colonne chromatographique sur alumine. Aucun complexe de transition du groupe 4 n'a été formé à partir de ce ligand.

## Chapitre I

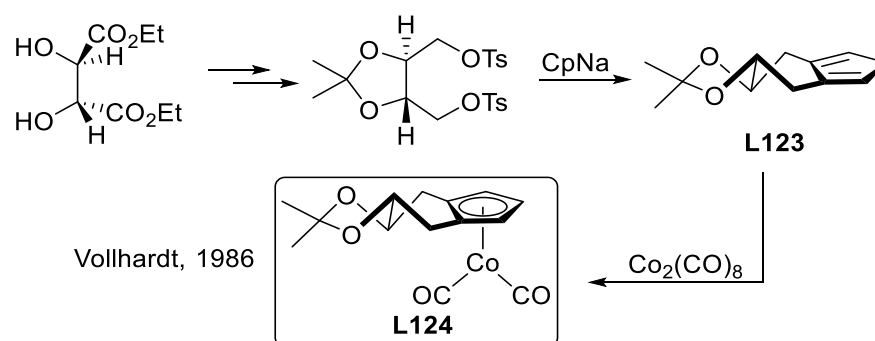


Schéma 39 : synthèse de L123 et L124

En 1989, Halterman et Colletti ont décrit la synthèse énantiosélective de cyclopentadiènes dérivés du 2,2'-Diméthyl-1,1'-binaphtalène par réaction d'annélation.<sup>168</sup> L'énantiomère (*S*) est formé selon le protocole d'Hayashi<sup>169,170</sup> par couplage croisé entre un réactif de Grignard et un dérivé bromé, catalysé par NiBr<sub>2</sub> en présence d'une ferrocénylphosphine chirale ((-)-PPF-OMe) développée par Hayashi. La bromation des positions méthyliques suivie de deux attaques nucléophiles successives de CpH en présence de base sont réalisées. Le produit est ensuite isomérisé à haute température sans racémisation pour obtenir (*S*)-L125 qui mène aux complexes (*S*)-L126a-c de titane ou de zirconium (Schéma 40).

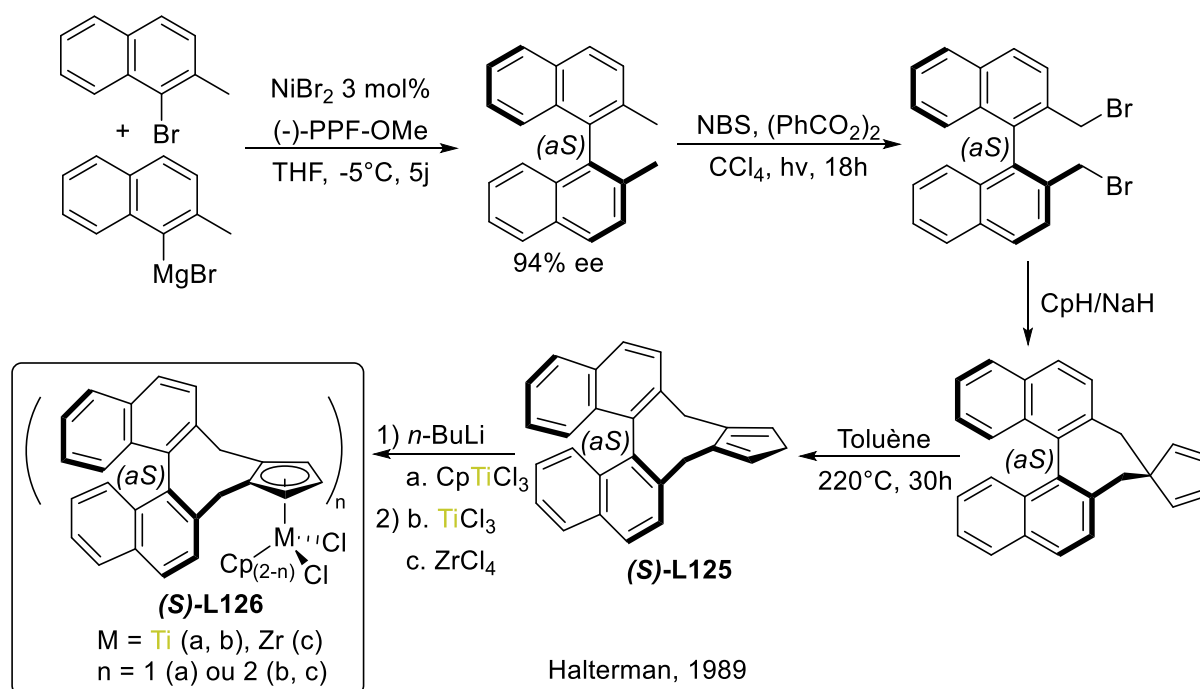


Schéma 40 : Synthèse de L125 et L126a-c

L'énantiomère (*R*) est pour sa part synthétisé après résolution de l'acide (*R,S*)-1,1',-Binaphtyl-2,2'-dicarboxylique. La première étape est la réduction des fonctions acides

## Chapitre I

carboxyliques en alcools. Après transformation des alcools en mésylates, deux substitutions nucléophiles par CpH en présence de base suivies d'une isomérisation à haute température mènent à (*R*)-**L125**. La métallation de ce dernier mène aux complexes (*R*)-**L126d,e** (Schéma 41).

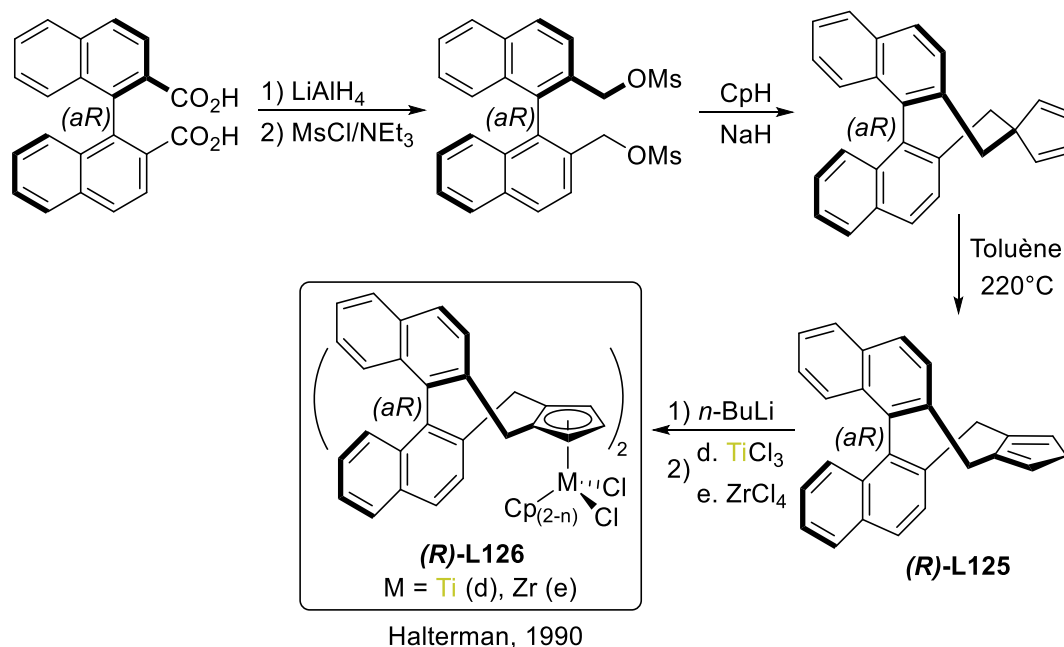


Schéma 41 : Synthèse de **L125** et **L126d,e**

Cramer a par la suite défini un modèle d'encapsulation spatial d'un centre métallique d<sup>6</sup> (Co, Rh, Ir) par ces complexes Cp chiraux.<sup>158,171,172</sup> Ce modèle permet de représenter simplement la coordination du substrat au métal et ainsi la façon de contrôler la stéréosélectivité de la réaction. Le prérequis de tels CpH optiquement purs est de posséder une symétrie C<sub>2</sub> qui permet l'obtention d'un unique énantiomère lors de leur métallation grâce aux deux faces semblables du ligand (Schéma 42).

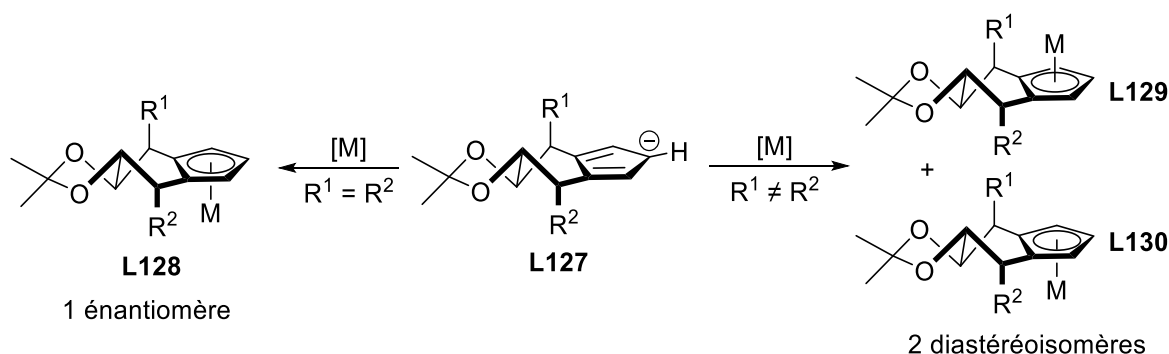


Schéma 42 : Métallation d'un Cp chiral avec ou sans symétrie C<sub>2</sub>

## Chapitre I

En 2018, Cramer a décrit la synthèse d'une nouvelle famille de CpH à symétrie  $C_2$  en se basant sur son modèle précédemment décrit et sur les travaux de Hayashi entre 2006 et 2010.<sup>173-175</sup> La synthèse de (*R*)-**L131** a été réalisée à partir d'aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés en utilisant une pyrrolidine chirale comme catalyseur inducteur de chiralité ((*S*)-**L131** est obtenu en utilisant le catalyseur de configuration (*R*)). Par ajout d'un aryle lithien sur **L131**, Cramer a pu décrire sept nouveaux composés CpH **L132** ainsi que leurs complexes de ruthénium, de rhodium et d'iridium.<sup>176</sup> Streuff, dans la continuité de ses travaux en catalyse asymétrique, a synthétisé (*S,S*)-**L133** à partir de (*S,S*)-**L132a**. Il l'a utilisé pour réaliser ses réactions de cyclisation et de couplage croisé cétone-nitrile et a obtenu des excès énantiomériques de 30% maximum<sup>101,147,149,177</sup> (Schémas 43 et 44).

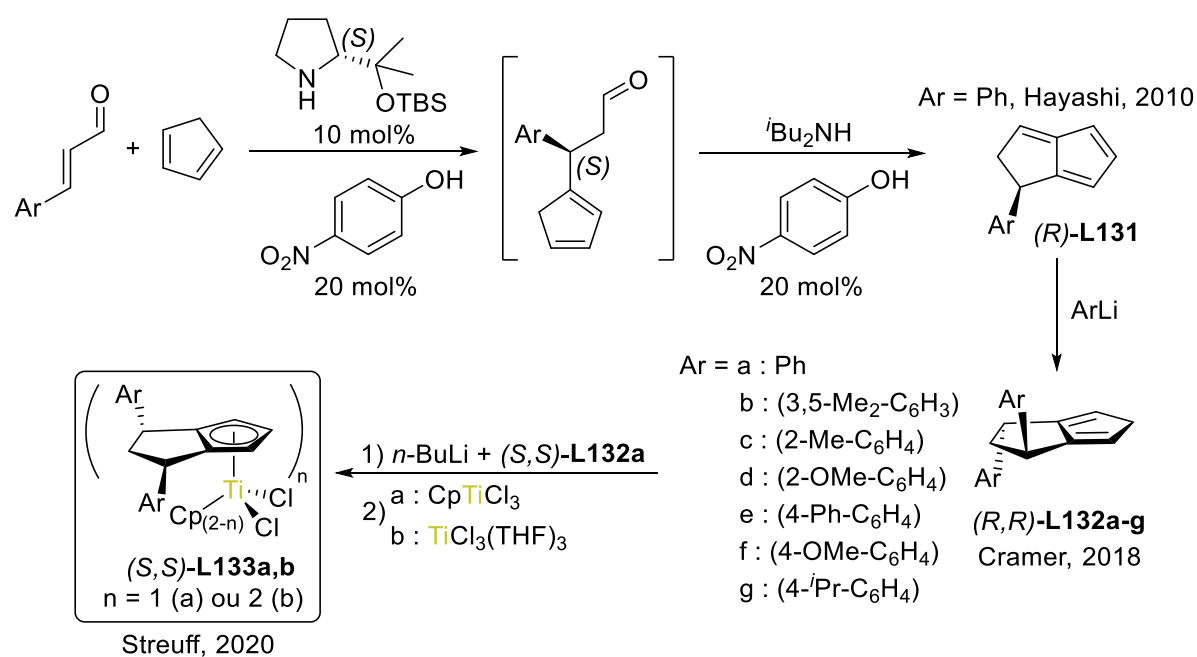


Schéma 43 : Synthèse stéréosélective de **L131**, **L132** et **L133**

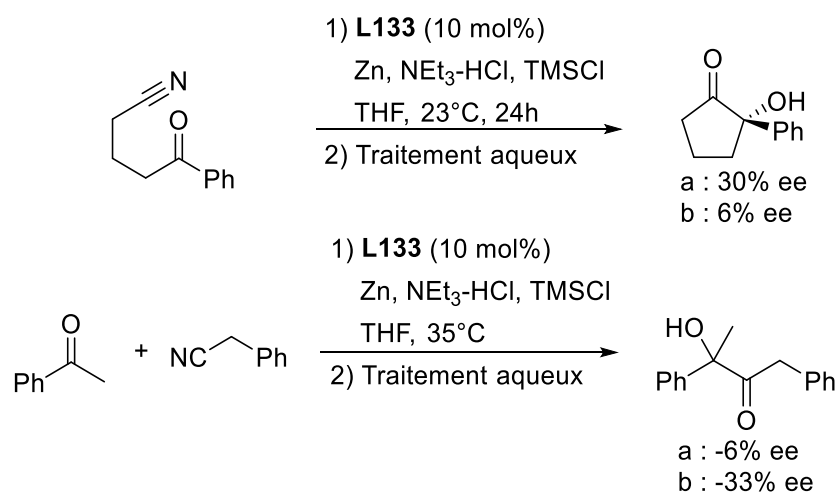


Schéma 44 : **L133** en catalyse asymétrique de cyclisation et couplage croisé cétone-nitrile

## Chapitre I

La chiralité des complexes ayant été vue jusqu'à présent est portée par leur(s) ligand(s) Cp. Parmi les CpH présentés, une partie possèdent une symétrie  $C_2$  qui leur permet de ne former qu'un énantiomère lorsqu'il se coordinent à un métal. Il existe également des CpH substitués achiraux, comme **L134**, transmettant une information chirale à un métal après complexation par la formation d'un complexe à symétrie  $C_2$ . La rotation des Cp est restreinte par un effet d'anse et ces complexes sont couramment appelés « ansa ». Ils se distinguent par le large éventail de réactions qu'ils catalysent.<sup>178</sup> Entre 1982 et 1985, Brintzinger<sup>179,180</sup> a décrit les complexes **L136a,b** et Ewen a décrit **L136c** en 1987 (Schéma 45).<sup>181</sup> Un travail important a également été réalisé sur la résolution des racémates **L136a,b**.<sup>179,180</sup>

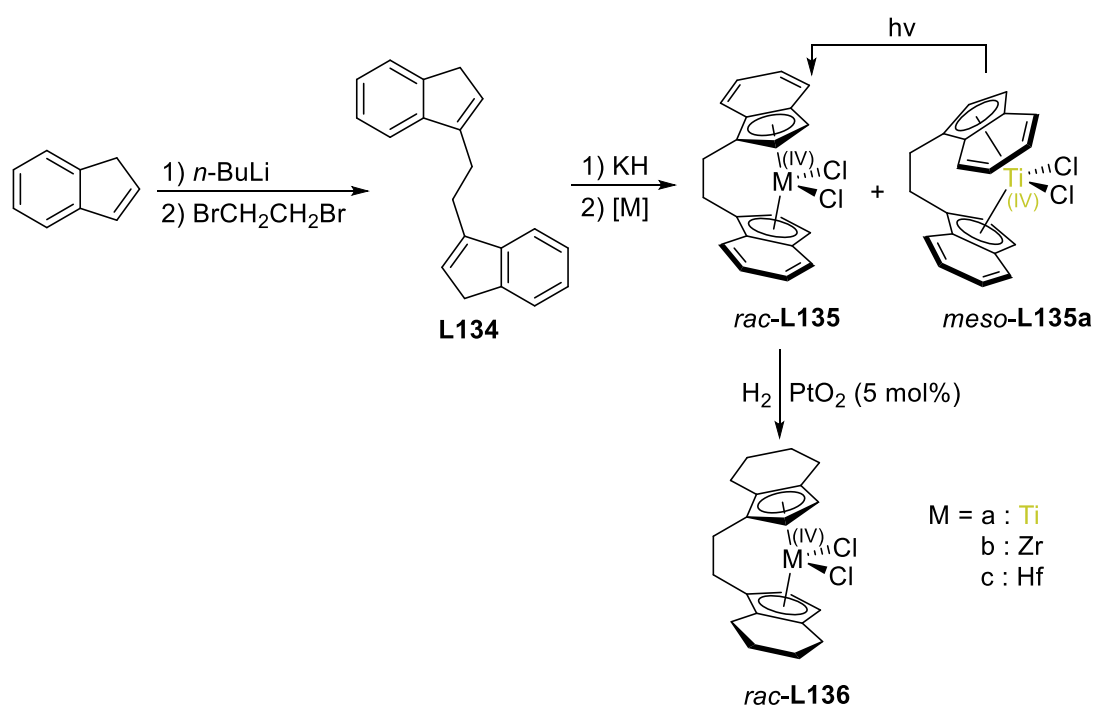


Schéma 45 : Synthèse de **L136**

Ces complexes **L136** à symétrie  $C_2$  porteurs de ligands ethylenebis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) (EBTHI) ont notamment trouvé application en oligomérisation et polymérisation d'alcènes à tacticité contrôlée ;<sup>102,181-186</sup> en synthèse stœchiométrique diastéréosélective d'alcools homoallyliques.<sup>187</sup> En catalyse asymétrique, on retrouve la propargylation et l'allylation énantiométrique (type Barbier) de cétones et d'aldéhydes ;<sup>188,189</sup> l'hydrosilylation énantiométrique d'imines ;<sup>190</sup> la synthèse énantiométrique d'allènes exocycliques ;<sup>191</sup> la synthèse énantiométrique de lactones ;<sup>192</sup> la formation énantiométrique de composés N-hétérocycliques ;<sup>193</sup> ou encore la synthèse stœchiométrique énantiométrique d'amines allyliques.<sup>194</sup> Un engouement pour ces travaux s'est vite développé et un grand nombre de complexes ansa chiraux ont vu le jour (Figure 28).<sup>195-209</sup>

## Chapitre I

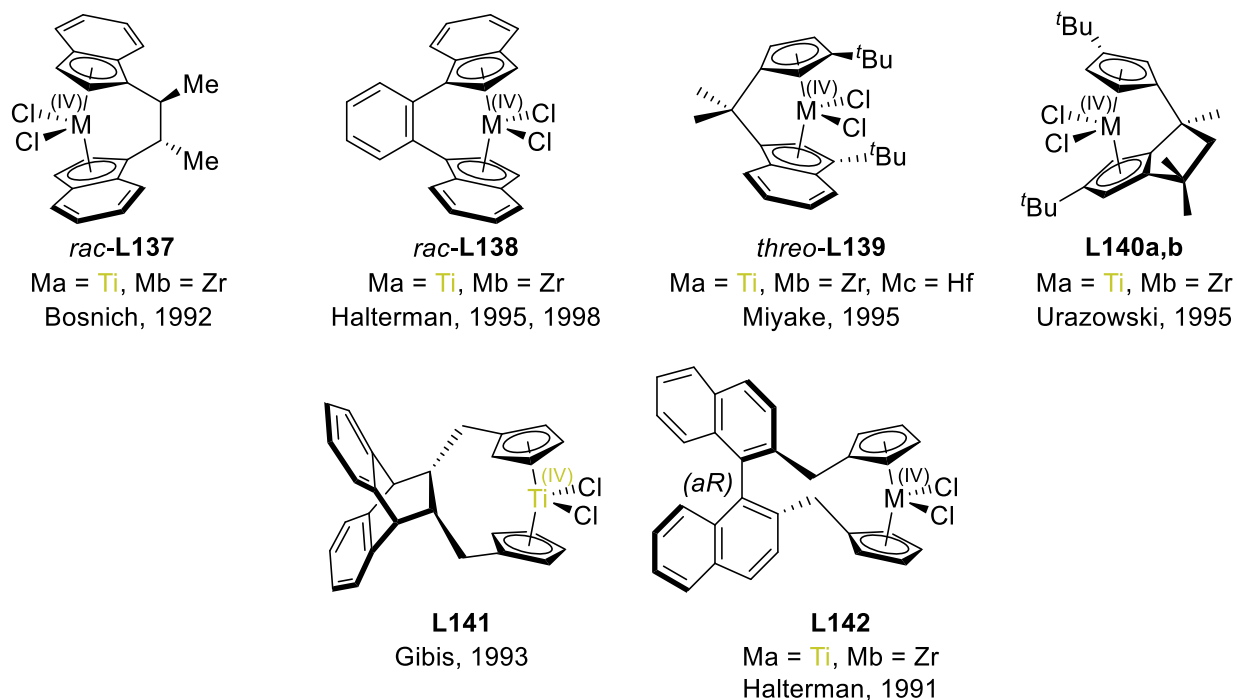


Figure 28 : Quelques exemples de complexes ansa du groupe 4

Plus largement, le terme de métallocènes ansa pourrait être étendu à tous les métallocènes porteurs d'au moins un ligand Cp fonctionnalisé par au moins un atome coordonné au métal. Afin de différencier ces complexes des métallocènes ansa, ceux-ci seront simplement appelés métallocènes chélates. Il existe un grand nombre de complexes métallocènes et post-métallocènes porteurs d'un Cp chélatant. Afin d'illustrer le propos à venir, les complexes **L143** décrits par Beckhaus, sur la base des travaux de Jutzi, sont des titanocènes(III) chélates qui présentent une chiralité au métal apportée par la coordination de l'azote au titane (Schéma 46).<sup>210,211</sup> Les titanocènes adoptent une géométrie tétraédrique, donc par analogie avec la chimie organique, un titane ou un carbone porteurs de quatre substituents différents sont chiraux.

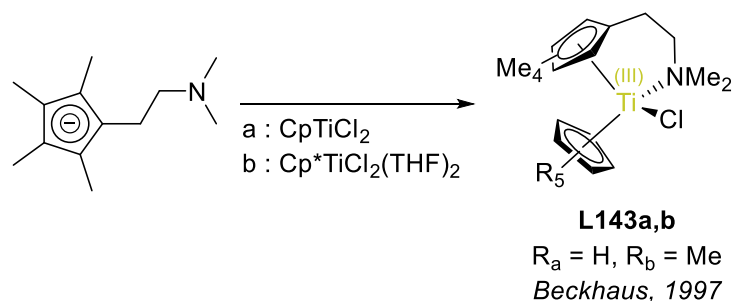


Schéma 46 : Synthèse de **L143** par Beckhaus

Les complexes que nous avons voulu étudier ici combinent plusieurs des concepts présentés. Ce sont tout d'abord des titanocènes analogues à Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> dont est issu le

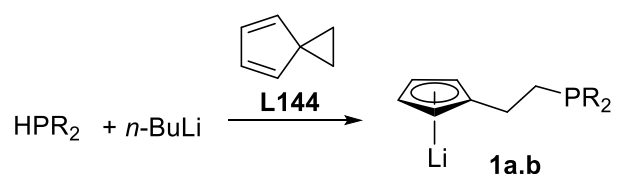
réactif de Nugent-Rajanbabu **L16**. Leur version réduite présente un effet chélate, analogue aux composés **L143**, amenant donc une chiralité au métal et l'originalité de ces travaux est de modifier l'azote du Cp chélatant, sur la base de **L143**, par une phosphine P-chirogénique. Les résultats de cette étude seront ainsi constitués de la synthèse des différents complexes utilisés puis d'une discussion autour de leur utilisation en catalyse.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1.1. Synthèse de complexes

#### 2.1.1.1. Synthèse de ligands Cp fonctionnalisés par une phosphine

Différentes voies de synthèse de tels Cp sont envisageables. Une voie de synthèse bien connue au laboratoire utilise le spirane **L144** ainsi qu'un phosphore de lithium.<sup>212,213</sup> Les phosphines secondaires dont sont issues ces phosphures sont cependant connues pour racémiser aisément,<sup>214</sup> ce qui constitue une limitation dans le contexte d'un développement vers des espèces énantiopures. Cette voie de synthèse a été utilisée au laboratoire pour synthétiser les ligands **1a,b**. La phosphine secondaire est déprotonée avec *n*-BuLi, l'attaque nucléophile du phosphure formé sur le spirane alors ajouté va provoquer l'ouverture de ce dernier, menant à **1a,b** (Schéma 47).



**a** : R = Ph  
**b** : R = Cy

Schéma 47 : Synthèse de **1a,b** - voie spirane

Il existe d'autres méthodes pour synthétiser de tels ligands. Ils peuvent être synthétisés à partir du 6,6'-diméthylfulvène par attaque d'un méthylénure de phosphine sur son carbone exocyclique.<sup>215</sup> L'inconvénient du 6,6'-diméthylfulvène est l'acidité inhérente aux protons méthyliques susceptibles de réagir avec l'anion méthylénure et font de ce fulvène un candidat douteux pour atteindre notre objectif.<sup>216</sup> Afin de s'affranchir du caractère acide du 6,6'-diméthylfulvène, une voie envisagée a été d'utiliser le pentafulvène **L145** (Schéma 48),<sup>217,218</sup> bien que cette voie de synthèse n'ait jamais été démontrée car ce fulvène est très instable et difficile d'accès d'après la littérature.<sup>217-219</sup> Nous avons effectué un grand nombre de tentatives pour le synthétiser mais aucune n'a abouti.

## Chapitre I

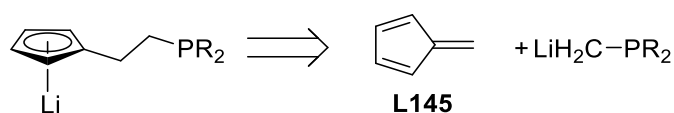
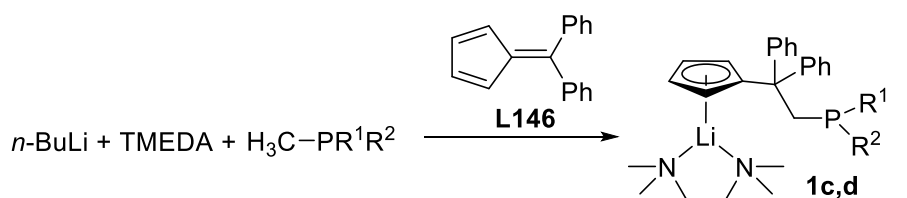


Schéma 48 : Schéma rétrosynthétique hypothétique - voie pentafulvène

La voie de synthèse qui a alors été retenue pour la synthèse des ligands Cp P-chirogéniques utilise le 6,6'-diphénylfulvène **L146**. L'avantage est que ce fulvène n'est pas sensible aux conditions basiques, est stable et facile à manipuler tout en offrant l'espaceur à deux carbones recherché. Les ligands **1c,d** ont été obtenus par déprotonation d'une méthylephosphine tertiaire par *n*-BuLi en présence de TMEDA. L'attaque nucléophile de l'anion formé sur le méthylène exocyclique du 6,6'-diphénylfulvène **L146** mène aux lithiens **1c,d** (Schéma 49).



**c** : R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Ph ; 90%

**d** : R<sup>1</sup> = Ph, R<sup>2</sup> = <sup>t</sup>Bu ; 47%

Schéma 49 : Synthèse de **1c,d** - voie 6,6'-diphénylfulvène

Le composé **1c** a été synthétisé durant une période de stage et ne sera pas discuté ici. Le ligand **1d** a été synthétisé avec un rendement plutôt bas comparé à son analogue **1c** à cause d'une solubilité partielle remarquée dans le pentane lors de son traitement. En spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, les protons du Cp substitué résonnent comme deux multiplets entre 5.69 et 5.61 ppm. On remarque un éclatement important des signaux des protons géminaux diastéréotopes de l'espaceur à 3.42 ppm et 2.82 ppm. Les signaux à 2.23 ppm et 2.08 ppm confirment la présence d'une molécule de TMEDA coordonnée au lithium. Le signal des protons du groupement *tert*-butyl porté par le phosphore résonnent comme un doublet à 0.82 ppm avec une constante de couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.1 Hz. Le signal du phosphore en spectroscopie RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} résonne comme un singulet avec un déblindage apparent du signal à -6.5 ppm comparé à -12.7 ppm dans le cas de la *tert*-butylméthylphénylphosphine (Figure 29).



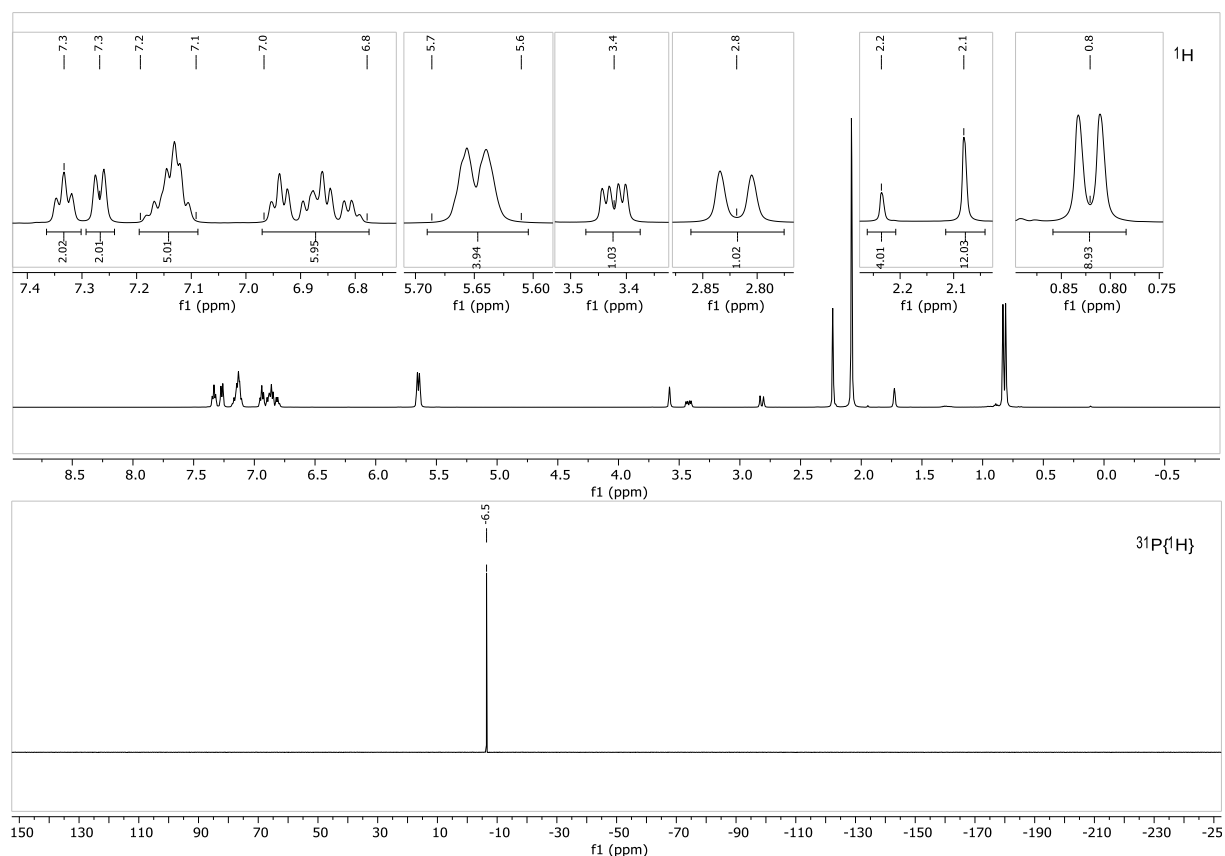
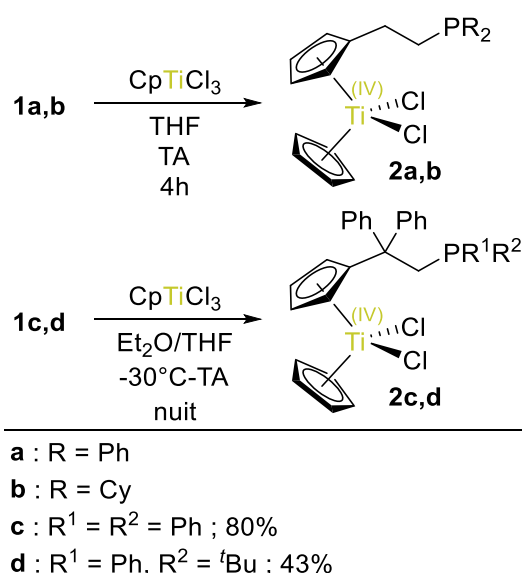


Figure 29 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **1d**

### 2.1.1.2. Formation des catalyseurs utiles à l'étude

Afin de former nos complexes d'intérêt, une étape de complexation des ligands **1** à  $\text{CpTiCl}_3$  mène aux complexes **2** (Schéma 50). Les complexes **2a,b** ont été synthétisés antérieurement au laboratoire. Le complexe **2c** ayant également été synthétisé lors d'une période de stage, il ne sera pas discuté ici.

Schéma 50 : Synthèse de **2a-d**

Le composé **2d** a été obtenu avec un rendement moyen dû à sa relative solubilité dans les solvants de lavages. On remarque en spectroscopie RMN <sup>1</sup>H que trois des quatre signaux correspondants aux protons du Cp substitué se distinguent à 6.91 ppm, 6.77 ppm et 6.63 ppm. Les protons de l'espaceur CH<sub>2</sub> résonnent sous la forme d'un multiplet entre 3.45 ppm et 3.40 ppm, beaucoup moins « éclatés » que dans le cas du ligand **1d**. Le signal des protons du groupement *tert*-butyl porté par le phosphore résonne sous la forme d'un doublet à 0.91 ppm avec une constante de couplage <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.4 Hz ; cette constante de couplage est proche de celle observée pour le ligand **1d**. Le signal du phosphore en spectroscopie RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} résonne sous la forme d'un singulet à -7.8 ppm qui est légèrement plus blindé que pour **1d** (Figure 30). De plus, la structure DRX a pu être obtenue. Celle-ci confirme comme attendue l'absence de coordination du phosphore au titane (dTi-P > 5.4 Å) (Figure 31).

## Chapitre I

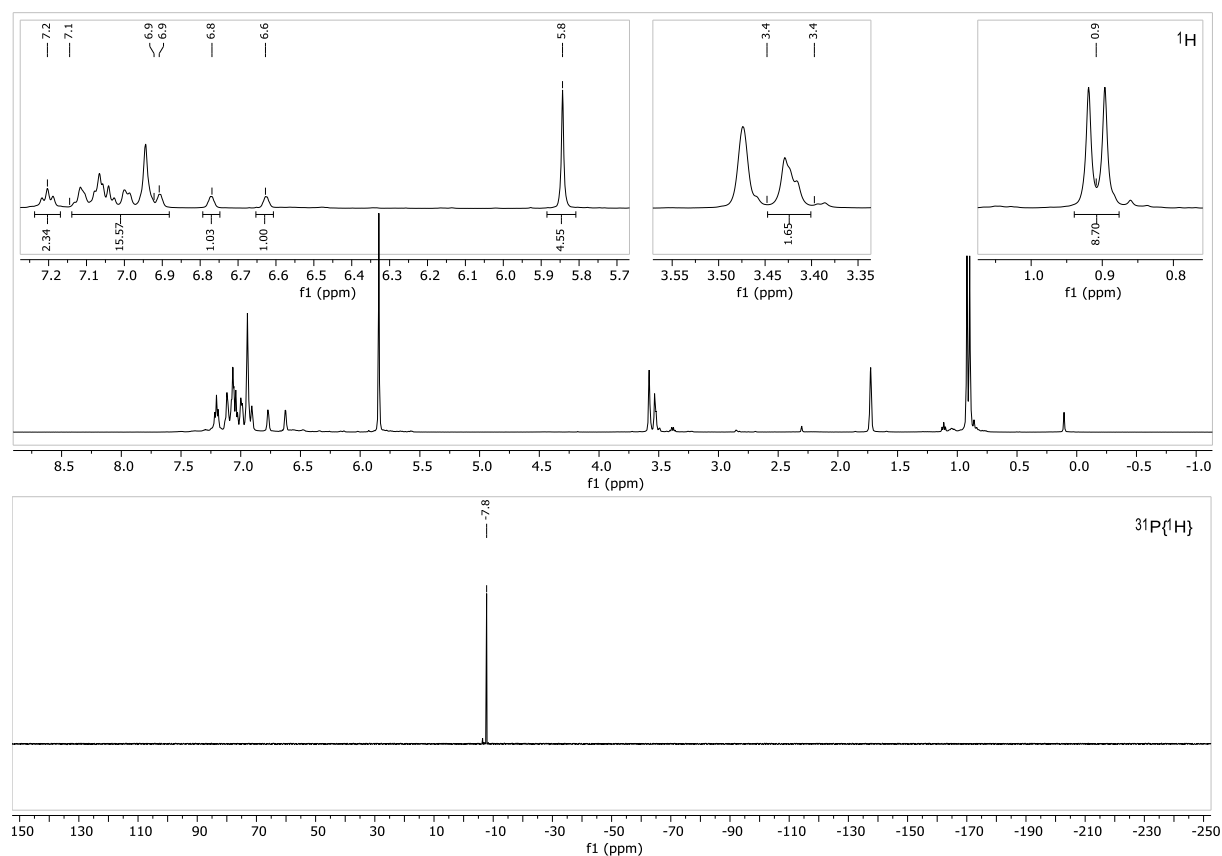


Figure 30 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2d**

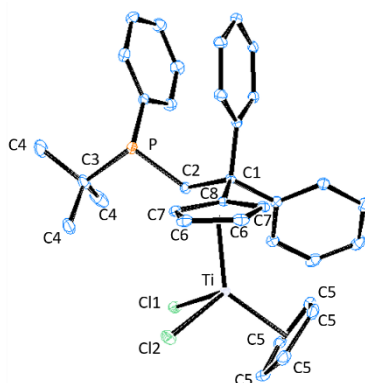


Figure 31 : Projection ORTEP : structure RX de **2d**, éllipsoïdes à 30% de probabilité, atomes d'hydrogène cachés

Parmi les réactions de catalyse étudiées, l'espèce active est un titanocène(III), or les complexes **2** sont au degré d'oxydation +IV et sont donc des précatalyseurs nécessitant une étape de réduction. Nous avons donc voulu étudier la réduction des complexes **2** en Ti(III) correspondants afin de travailler avec une espèce capable de directement initier un cycle catalytique dès son insertion dans le milieu réactionnel. Les complexes rouges-orangés **2a,c,d** ont été réduits avec  $\text{KC}_8$  dans le THF, menant aux titanocènes **3a,c,d** verts correspondants possédant une chiralité au métal (Schéma 51).

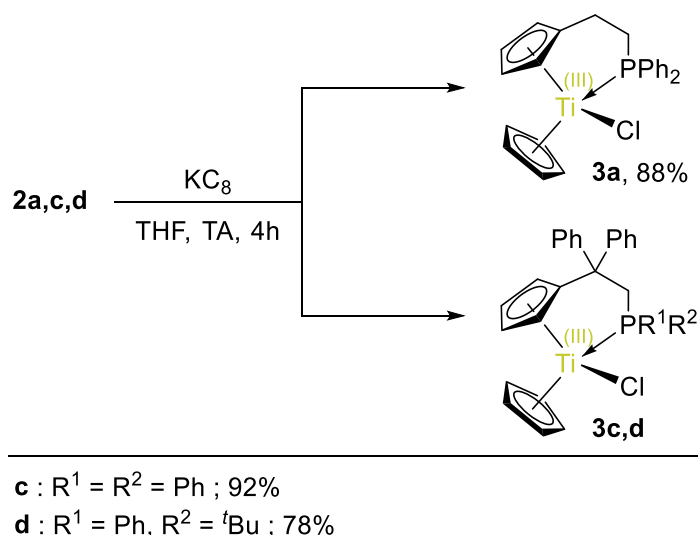


Schéma 51 : Synthèse de  $3\mathbf{a,c,d}$

La formation des complexes  $3$  a été confirmée par spectroscopie RPE. Dans le cas de  $3\mathbf{a}$  connu, les données obtenues ( $A(^{31}\text{P}) = 20 \text{ G}$ ,  $g_{\text{THF}} = 1.987$ ,  $g_{\text{PhBr}} = 1.986$ ) sont en accord avec la littérature.<sup>16</sup> Le spectre RPE du complexe  $3\mathbf{c}$  montre un doublet dû au couplage hyperfin du radical métallique avec le noyau phosphoré, cohérent avec la coordination du phosphore au titane ( $A(^{31}\text{P}) = 21 \text{ G}$ ,  $g_{\text{THF}} = 1.989$ ,  $g_{\text{PhBr}} = 1.987$ ). On remarque également des raies de faible intensité aux abords du doublet principal qui représentent le couplage de l'électron célibataire avec les principaux isotopes de spins non nuls du titane ( $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ) (Figure 32). De plus, la structure de diffraction des rayons X a été obtenue en parallèle par le Dr Raluca Malacea, confirmant la coordination du phosphore au titane (Figure 33).

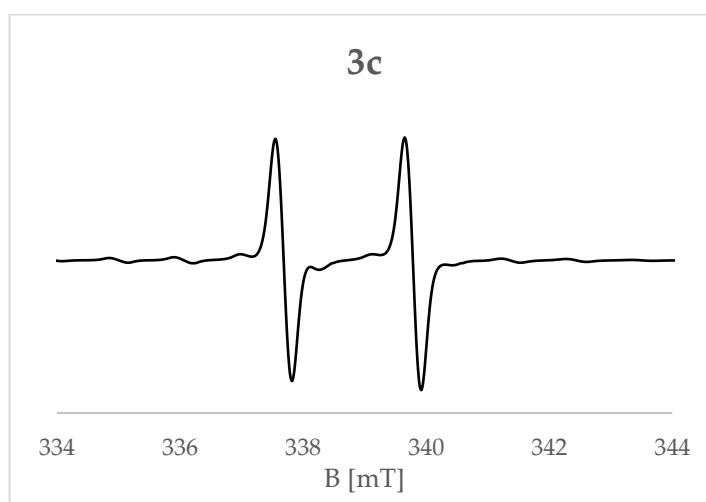


Figure 32 : Spectre RPE de  $3\mathbf{c}$  dans le THF

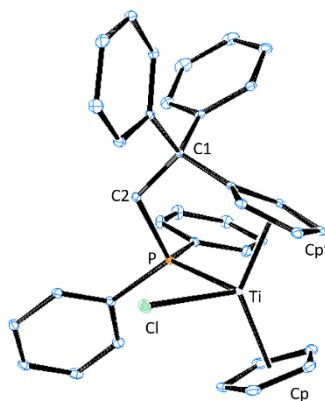


Figure 33 : Projection ORTEP : structure RX de **3c** obtenue par le Dr Raluca Malacea, élipsoïdes à 30% de probabilité, atomes d'hydrogène cachés

De la même manière, le spectre RPE obtenu pour **3d** montre un doublet dû au couplage hyperfin entre le radical métallique et le noyau phosphoré ( $A(^{31}\text{P}) = 16 \text{ G}$ ,  $g = 1.984$ ) ainsi qu'un autre signal ( $g = 1.990$ ) (Figure 34).

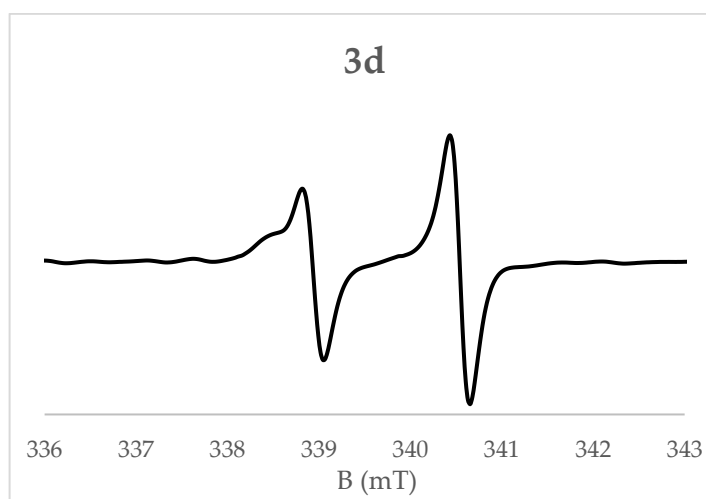


Figure 34 : Spectre RPE de la réduction de **3d** dans le THF

On remarque sur le spectre RPE de **3d** qu'un épaulement apparaît sur la raie de gauche du doublet attribuable à **3d**. Puisque **3d** possède une phosphine P-chirogénique liée à un titane chiral, en théorie deux diastéréoisomères peuvent exister. Cependant, par analogie avec la spectroscopie RMN, il est parfois compliqué d'interpréter la multiplicité de certains signaux d'un complexe métallique. De plus, la fenêtre d'étude en spectroscopie RPE étant plus restreinte qu'en spectroscopie RMN, il est possible que les signaux des diastéréoisomères en question soient si proches qu'on ne puisse pas les distinguer. L'étude détaillée de Murphy d'un complexe chiral de Cu(salen) en présence d'une amine chirale par spectroscopie RPE à 10 K nous montre que la distinction de diastéréoisomères par cette technique spectroscopique semble envisageable sous

## Chapitre I

certaines conditions.<sup>220</sup> En outre, si l'épaulement précédemment mentionné appartenait à un des deux diastéréoisomères, il serait logique qu'un deuxième épaulement apparaisse au niveau de la raie de droite du doublet attribuable à **3d** avec une constante de couplage proche de 16 G entre ces épaulements. Une hypothèse compatible avec le spectre mesuré serait un phénomène de fluxionalité imputable à un équilibre de dissociation en solution de la phosphine (Schéma 52). Malheureusement, aucune structure DRX de **3d** n'a pu être obtenue et toutes les tentatives réalisées pour obtenir une analyse élémentaire concordante avec les valeurs calculées ont échoué.

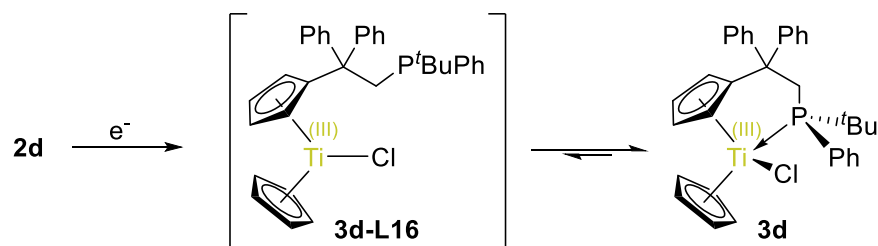


Schéma 52 : Fluxionalité de la phosphine de **3d**

Dans le but de faciliter l'accès du substrat au métal tout en maintenant la phosphine pendante coordonnée au métal au cours du cycle catalytique, nous avons essayé de générer des complexes cationiques à partir de **3a** et **3c**. Pour ce faire, nous avons abstrait le chlorure de la structure des complexes **3** par action du cation de silylium  $[\text{Et}_3\text{SiH}\text{SiEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ ,<sup>221</sup> menant aux titanocénium(III) **4** (Schéma 53).<sup>222</sup> Seuls **3a** et **3c** ont été convertis en **4a** et **4c**. Le complexe analogue généré à partir de **3d** n'a pas été synthétisé au vu de l'incertitude inhérente à la structure de **3d** et à l'aspect exploratoire de cette part des travaux.

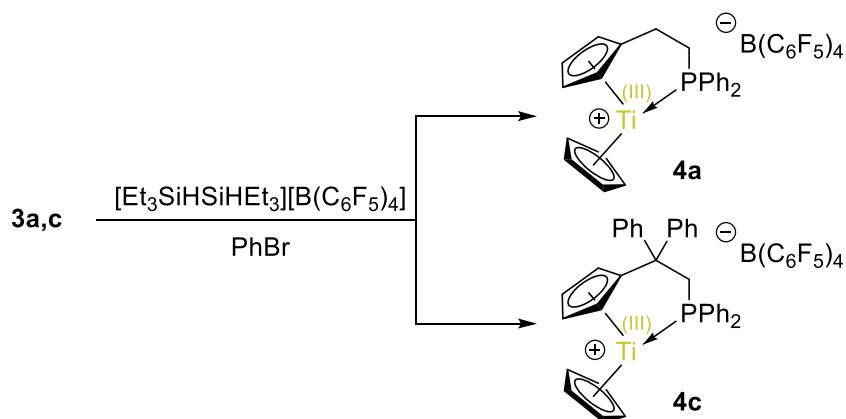


Schéma 53 : Synthèse de **4a,c**

Malheureusement, aucun monocristal de **4a** et **4c** pouvant être utilisés en diffraction des rayons X n'ont été obtenus. Dans le bromobenzène, le spectre RPE de **4a** présente un doublet ( $A(^{31}\text{P}) = 23 \text{ G}$ ,  $g = 1.984$ ) dû au couplage hyperfin du spin

électronique du métalloradical avec le noyau phosphoré. De la même manière, le spectre RPE de **4c** présente un doublet ( $A(^{31}\text{P}) = 24 \text{ G}$ ,  $g = 1.981$ ) traduisant la coordination du phosphore au titane (Figure 35). On remarque que les constantes de couplage des complexes **4** sont plus fortes que pour leurs analogues **3**. Au même titre que le déplacement chimique en RMN, le facteur  $g$  est sensible aux modifications structurales d'une molécule, attestant de la formation de **4**.

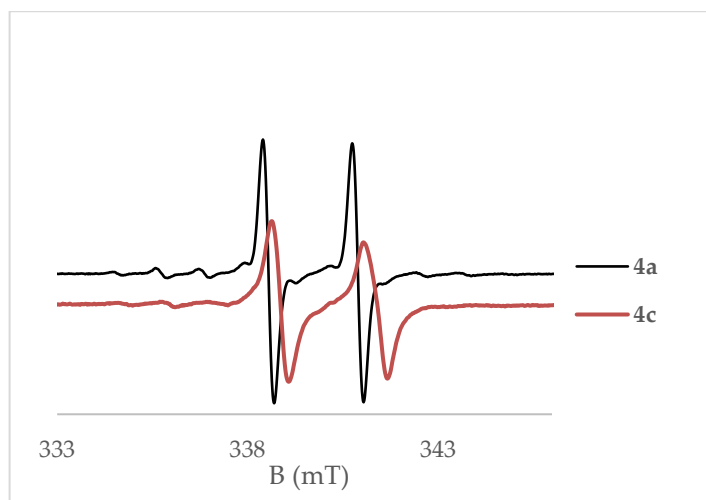


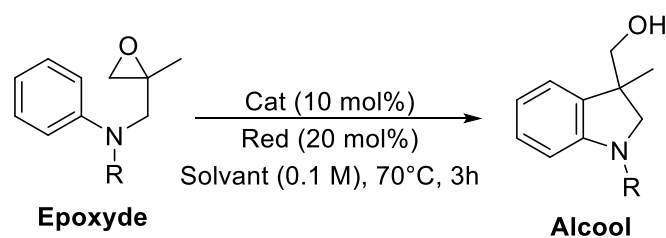
Figure 35 : Spectres RPE de **4a** et **4c** dans le bromobenzène

Avec ces complexes entre nos mains, notre étude de l'influence d'une phosphine dans la sphère de coordination du titane sur la catalyse a pu débuter.

## 2.1.2. Utilisation des complexes en catalyse

### 2.1.2.1. Arylation des époxydes

Nous nous sommes intéressés à la réaction d'arylation des époxydes de Gansäuer.<sup>137</sup> Nous avons voulu déterminer si nos catalyseurs démontrent une activité catalytique intéressante en gardant l'exceptionnelle sélectivité du réactif de Nugent-Rajanbabu pour l'alcool. L'époxyde a été synthétisé selon le protocole décrit par Gansäuer.<sup>137</sup> Gansäuer a décrit que les titanocènes cationiques donnent de très bons résultats en arylation des époxydes.<sup>138</sup> Les complexes **4a,c** cationiques ont été testés parallèlement à leurs analogues neutres **2a,c** et **3a,c** dans le but des les comparer. Deux titanocènes(III) cationiques [ $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{THF})_2$ ] (**5**) ont également été synthétisés avec comme contre ion [ $\text{BPh}_4$ ] (**5a**) et [ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ ] (**5b**) selon un procédé connu de la littérature.<sup>223</sup> Comparé aux conditions de Gansäuer (30min, 90°C), la réaction a été conduite pendant 3h à 70°C en présence de 10 mol% en catalyseur et 20 mol% en réducteur par rapport à l'époxyde. Plusieurs tests ont été réalisés, en milieu coordonnant (THF) et non coordonnant (bromobenzène), et les milieux réactionnels ont été analysés par GC-MS. Les résultats obtenus avec  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  et **5** sont recensés dans le Tableau 1.



Entrée	Catalyseur (10 mol%)	Solvant	Réducteur (20 mol%)	Additif (mol%)	Conversion GC (%)	Alcool (%) <sup>a</sup>
1	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	Mn		100	100
2	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	Zn		100	64
3	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	PhBr	Mn		9	<1
4	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	PhBr	Zn		15	5
5	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	Mn	PPh <sub>3</sub> (20)	100	78
6	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	Mn	PCy <sub>3</sub> (20)	100	86
7	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	Mn	PPh <sub>3</sub> O (20)	100	100
8	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	PhBr	Zn	MePPh <sub>2</sub> (20)	100	95
9	<b>5a</b>	THF	/	/	100	100
10	<b>5a</b>	THF	/	PPh <sub>3</sub> (40)	100	100
11	<b>5b</b>	PhBr	/	/	100	44
12	<b>5b</b>	PhBr	/	MePPh <sub>2</sub> (40)	100	95

Tableau 1 : **époxyde** : 0.5 mmol, C = 0.5 M, catalyseur : 0.05 mmol, T = 70°C, t = 3h ; a : moyenne de deux expériences indépendantes

En comparant les entrées 1 à 4 du tableau 1, on remarque que les conditions favorables à la formation de l'**alcool** sont celles de l'entrée 1 avec Mn comme réducteur et dans le THF. Les entrées 9 à 12 montrent que l'utilisation d'un titanocénium est d'intérêt et que ce dernier nécessite une phosphine comme additif pour mener à une bonne sélectivité dans le bromobenzène. Les entrées 5 à 7 montrent que l'utilisation d'une phosphine libre dans le THF mène à une baisse de sélectivité bien que celle-ci reste décente et que l'impact d'un oxyde de phosphine est discutable. Les entrées 4 et 8 montrent que dans le bromobenzène, l'utilisation d'une phosphine libre permet d'atteindre une très bonne sélectivité. La phosphine semble donc avoir un impact plus ou moins important sur les performances du catalyseur en fonction de la nature du solvant utilisé. Afin de rationaliser ce phénomène, nous avons réalisé une étude par spectroscopie RPE à 295K des complexes du tableau 1 en présence d'un excès de phosphine libre (> 4 eq sauf mention contraire) dans le THF et le bromobenzène. Cela nous permettra de comprendre, dans ces conditions, quelles phosphines ont la capacité de se coordonner à **5** et au réactif de Nugent-Rajanbabu **L16**.

Lorsque **5a** est mis en présence de PPh<sub>3</sub> (Figure 36), on remarque ici qu'il n'y a pas d'interaction Ti-P dans le THF après 12h de réaction à 50°C avec l'apparition d'un singulet (g = 1.971) au lieu d'un doublet attendu. Dans le bromobenzène dans les mêmes



## Chapitre I

conditions, on observe un signal complexe, probablement dû au fait que l'anion  $BPh_4^-$  ne soit pas inerte. Cet anion est entre autre connu pour sa capacité à transférer un phényle à une espèce présentant un fort caractère acide de Lewis mais également pour être un réducteur.<sup>224-227</sup>

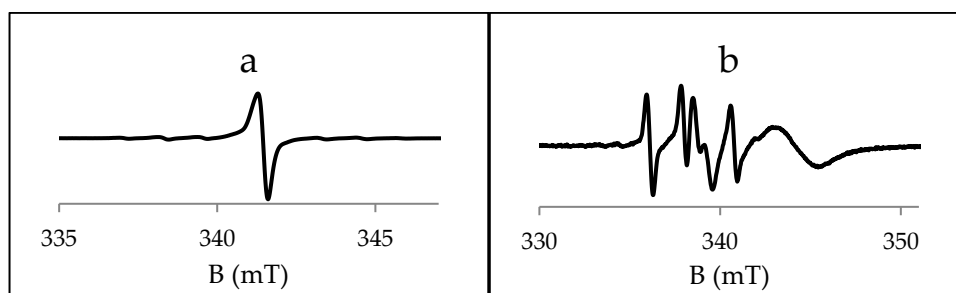


Figure 36 : Spectres RPE : a : **5a** (1 eq) +  $PPh_3$  (1 eq), THF, 50°C, 12h ; b : **5a** (1 eq) +  $PPh_3$  (1 eq), PhBr, 50°C, 12h

Le complexe **5a** a donc été testé avec un contre ion désactivé  $[B(C_6F_5)_4]$  à température ambiante (Figure 37). En modifiant le contre-ion, il a été démontré que notre espèce restait stable dans le bromobenzène mais  $PPh_3$  n'interagit toujours pas avec le titane, le bromobenzène n'étant pourtant pas coordinant ( $g_a = 1.975$ ,  $g_b = 1.975$ ).

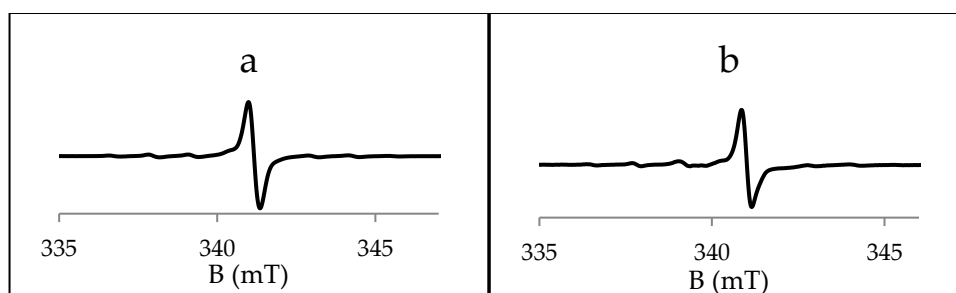


Figure 37 : Spectres RPE : a : **5b** (1 eq) +  $PPh_3$  (1 eq), THF, TA, 14h ; b : **5b** (1 eq) +  $PPh_3$  (1 eq), THF, TA, 14h

Des phosphines plus petites et plus riches ont été testées dans le bromobenzène (Figure 38). L'observation d'un triplet en RPE confirme la coordination de deux phosphines au titane ( $A_a(^{31}P) = 30$  G,  $g_a = 1.987$  ;  $A_b(^{31}P) = 30$  G,  $g_b = 1.988$ ). Il a ainsi été déterminé dans le bromobenzène que des phosphines moins encombrées et plus donneuses que  $PPh_3$ , ici  $PMe_3$  et  $MePPh_2$ , interagissent avec le métal.

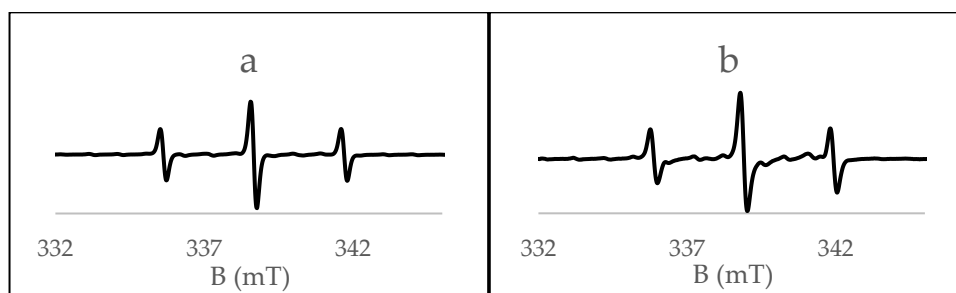


Figure 38 : Spectres RPE : a : **5b** (1 eq) +  $PMe_3$  (excès), PhBr ; b : **5b** (1 eq) +  $MePPh_2$  (excès), PhBr

## Chapitre I

Nous avons également montré que la phosphine chirale MeP<sup>t</sup>BuPh en excès n'interagit pas avec le cation **5b** dans le bromobenzène à température ambiante puisqu'un singulet est obtenu ( $g = 1.973$ ) (Figure 39).

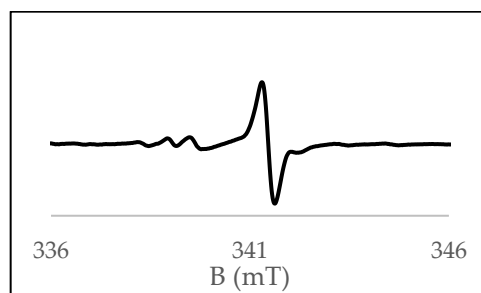


Figure 39 : Spectre RPE : **5b** (1 eq) + MeP<sup>t</sup>BuPh (excès), PhBr, TA

Nous avons ensuite étudié l'interaction de ces phosphines avec **L16** afin de déterminer sous quelles conditions pouvaient être obtenues ces interactions Ti-P. On vérifie effectivement, par l'apparition d'un singulet ( $g = 1.972$ ), que PPh<sub>3</sub> n'interagit pas avec **L16** dans le THF à TA (Figure 40).

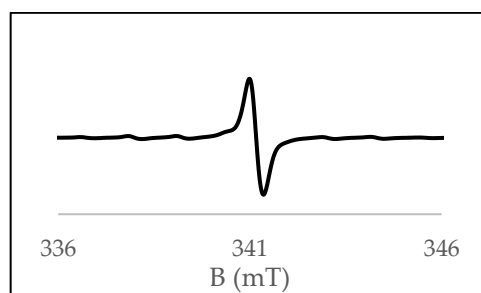


Figure 40 : Spectre RPE : Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (1 eq) + Mn (2 eq) + PPh<sub>3</sub> (1 eq), THF, 50°C, 14h

Lorsque **L16** est généré dans le bromobenzène en présence de phosphines moins encombrées et plus donneuses que PPh<sub>3</sub>, on observe bien l'apparition de doublets correspondants à la coordination de ces dernières à **L16** ( $A_a(^{31}\text{P}) = 20 \text{ G}$ ,  $g_a = 1.986$ ;  $A_b(^{31}\text{P}) = 20 \text{ G}$ ,  $g_b = 1.985$ ) (Figure 41).

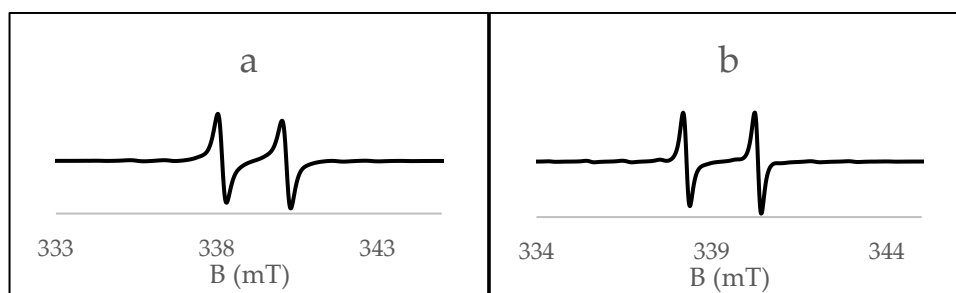


Figure 41 : Spectres RPE : a : Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (1 eq) + Zn (2 eq) + PMe<sub>3</sub> (excès), PhBr ; b : Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (1 eq) + Zn (2 eq) + MePPh<sub>2</sub> (excès), PhBr

## Chapitre I

Il apparaissait plus tôt que  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  menait à de mauvais résultats dans le bromobenzène si une phosphine n'était pas ajoutée. Ce résultat laisse à penser que la phosphine, comme le THF, aide à la dissociation du dimère **L16'**, inactif en catalyse (Schéma 54).

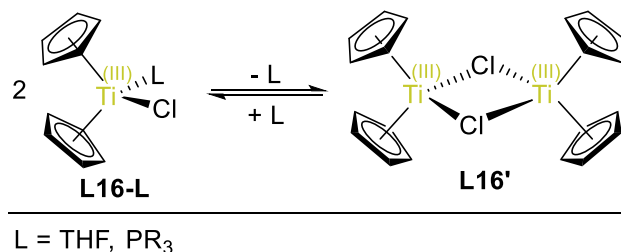


Schéma 54 : Dissociation de **L16'**

Nous nous sommes rendu compte que les phosphines commerciales utilisables seraient celles possédant un angle de cône inférieur à celui de  $\text{PPh}_3$ , de type méthyldiphénylphosphine ou triméthylphosphine, ce qui par la même occasion limite très fortement le nombre de phosphines optiquement pures envisageables. Nous avons vu précédemment par RPE que nos complexes chélates présentent une liaison Ti-P là où les phosphines libres commerciales n'en présentent pas, justifiant ainsi l'utilisation de nos composés en catalyse. Les résultats de catalyse en lien avec nos complexes sont répertoriés dans le Tableau 2 ci-dessous.

## Chapitre I

Entrée	Catalyseur (10 mol%)	Solvant	Réducteur (20 mol%)	Conversion GC (%)	Alcool (%) <sup>a</sup>
1	2a	THF	Mn	77	76
2	2a	THF	Zn	100	58
3	2a	PhBr	Mn	21	0
4	2a	PhBr	Zn	12	4
5	2b	THF	Mn	86	85
6	2c	THF	Mn	62	61
7	2c	THF	Zn	100	79
8	2c	PhBr	Mn	19	0
9	2c	PhBr	Zn	41	29
10	2d	THF	Mn	18	0
11	2d	THF	Zn	43	36
12	2d	PhBr	Mn	17	0
13	2d	PhBr	Zn	100	51
14	3a	THF	/	52	17
15	3a	PhBr	/	29	20
16	4a	THF	/	38	9
17	4a	PhBr	/	32	10
18	4c	THF	/	6	5

Tableau 2 : époxyde : 0.5 mmol, C = 0.5 M, catalyseur : 0.05 mmol, T = 70°C, t = 3h ; a : moyenne de deux expériences indépendantes

Dans le THF en présence de Mn, l'activité de nos catalyseurs est plus faible que celle de **L16** vue précédemment (entrées 1, 5 et 6) et seul **2d** est inactif dans la formation de **7** (Entrée 10). Une tendance à la diminution de l'activité est notée lors de l'utilisation du fragment diphenyl sur l'espaceur (Entrées 6 et 10 vs entrées 1 et 5). Si Zn est utilisé comme réducteur dans le THF, on observe que nos systèmes catalysent la réaction, y compris **2d** (Entrée 11 vs entrée 10), avec une sélectivité plus faible qu'avec Mn (Entrées 2 et 7 vs entrées 1 et 6), tendance également observée pour **L16**. Dans le bromobenzène en présence de Mn, nos systèmes ne catalysent pas la réaction (Entrées 3, 8 et 12). Lorsque Zn est utilisé comme réducteur dans le bromobenzène, l'impact de la phosphine est moins positif qu'avec une phosphine libre (Entrées 4 et 9). Étonnamment, le système **2d**/Zn/PhBr démontre une excellente activité et une sélectivité honorable pour un catalyseur chiral, résultat également imputable à un pouvoir solubilisant plus important dans le bromobenzène (Entrée 13). Dans le THF, on constate que l'espèce réduite **3a** mène à de moins bons résultats que lorsque la réduction est réalisée *in-situ* (Entrées 1 et 14) mais conserve une sélectivité correcte dans le bromobenzène (Entrées 14 et 15). Cependant, le cation **4a** est peu actif avec une faible sélectivité (Entrées 16 et 17) et son analogue **4c** présente une activité extrêmement faible (Entrée 18).

Les espèces de Ti(III) isolées, neutres **3** et cationiques **4**, mènent globalement à de mauvais résultats dans les conditions de catalyse utilisées. Cela questionne sur l'importance du processus de réduction dans l'arylation des époxydes et donc sur

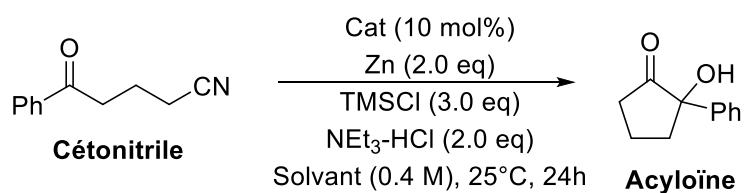
## Chapitre I

l'implication des métaux Mn et Zn ainsi que de  $\text{MnCl}_2$  et  $\text{ZnCl}_2$ , comme l'a démontré Streuff, dans un contexte tout autre, pour son couplage réducteur cétone-nitrile.<sup>151</sup> L'étude par spectroscopie RPE que nous avons réalisé nous permet de comprendre que seules des phosphines possédant un angle de cône de l'ordre de  $\text{MePPh}_2$  ou plus petit interagissent avec le titane. Cette observation limite grandement la gamme des phosphines P-chirogéniques utilisables, là où une coordination du phosphore au titane de nos complexes chélates nous permet d'étudier l'effet d'une phosphine sur la catalyse. En prenant les excellents résultats du système  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Mn}/\text{THF}$  comme référence, nous avons donc observé que l'utilisation de phosphines libres avec  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  a un effet non bénéfique dans le THF mais bénéfique dans le bromobenzène. L'utilisation de complexes chélates titanocényl-phosphine mène aux mêmes observations qu'avec un système intermoléculaire, avec toutefois un effet bénéfique moins prononcé dans le bromobenzène. La dernière observation surprenante pouvant être notée dans le bromobenzène est que l'utilisation d'une phosphine chirale à large angle de cône mène aux meilleurs résultats.

## Chapitre I

### 2.1.2.2. Cyclisation réductrice cétone-nitrile

Nous nous sommes également intéressés à la cyclisation réductrice cétone-nitrile de Streuff<sup>101</sup> car cette dernière a été développée en version asymétrique. Dans le cas de cette réaction, tester les complexes **3** et **4** était moins pertinent car des espèces Ti(IV)-Cl sont régénérées en fin de cycle. Le **cétonitrile** a été synthétisé selon la méthode décrite par Streuff.<sup>101</sup> Au vu de la quantité de TMSCl utilisée, nous ne nous sommes pas risqués à faire un suivi GC en fin de réaction, pour ne pas abîmer l'appareil, sans traiter le milieu réactionnel. Les résultats sont donc donnés comme rendements isolés et sont reportés dans le tableau 3.



Entrée	Catalyseur (10 mol%)	Solvant	<b>Acyloïne</b> (%) <sup>a</sup>
1	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	THF	35
2	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	PhBr	94
3	<b>2a</b>	THF	61
4	<b>2a</b>	PhBr	45
5	<b>2b</b>	THF	43
6	<b>2b</b>	PhBr	35
7	<b>2c</b>	THF	39
8	<b>2c</b>	PhBr	23
9	<b>2d</b>	THF	29
10	<b>2d</b>	PhBr	11

Tableau 3 : **cétonitrile** : 0.4 mmol, C = 0.4 M, catalyseur : 0.04 M, T = 25°C, t = 24h ; a : moyenne de deux expériences indépendantes

On remarque ici dans le THF que nos complexes sont globalement au moins aussi bons, voire meilleurs, que Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>. Cette tendance s'inverse cependant dans le bromobenzène où l'activité de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> devient excellente par rapport à nos composés. On remarque que la diminution d'activité de nos catalyseurs va de paire avec l'augmentation de l'encombrement stérique autour de la phosphine et de l'espaceur dans le sens **2a** > **2b** > **2c** > **2d** quel que soit le solvant utilisé. Le résultat de **2d** dans le THF est intéressant car assez proche de ce qu'est capable de faire Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> et **2d** est notre candidat pour la catalyse asymétrique.

### 3. Conclusion

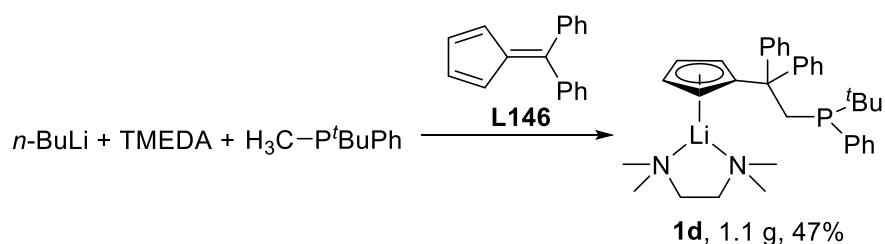
Nous avons décrit la synthèse de ligands cyclopentadiénylphosphine par ajout d'un méthylénure de phosphine sur le diphénylfulvène. Ces ligands ont pu être additionnés à  $\text{CpTiCl}_3$  afin de synthétiser les complexes titanocénylphosphine. Par réduction à un électron, ces derniers mènent aux complexes de Ti(III) correspondants dont la chélation de l'atome de phosphore a été mise en évidence par spectroscopie RPE. L'abstraction du ligand chlorido a permis de synthétiser nos complexes de Ti(III) cationiques possédant un site de coordination vacant. L'évaluation des performances en catalyse de ces complexes, en parallèle de notre étude des systèmes  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{Red}/\text{PR}_3$  et  $[\text{Cp}_2\text{Ti}]^+/\text{PR}_3$  par spectroscopie RPE, ont montré que l'utilisation de nos complexes chélates est d'intérêt, car le complexe **2d** présente une liaison Ti-P là où la phosphine  $\text{MeP}^t\text{BuPh}$  libre avec un complexe de Ti(III) n'en présente pas. L'étape suivante consisterait à synthétiser une version énantiopure du composé **2d** puis à le tester en catalyse. Compte tenu du caractère très hypothétique des performances en catalyse asymétrique de ce complexe et de la complexité de sa synthèse, nous avons préféré mettre ce projet en attente et nous consacrer à la suite des études présentées dans ce manuscrit.

## 4. Experimental section

### 4.1. Materials and methods

Compounds **2a** and **2b** were synthesized according to a littérature procedure,<sup>16</sup> [Et<sub>3</sub>SiHSiEt<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] was prepared according to a literature procedure<sup>221</sup> and compound **2c** was synthesized during my internship in the same laboratory, dealing of “New Titanocenes Bearing A Pendant Phosphine Moiety And Catalysis” by following the procedure reported in the internship manuscript. The results of the internship highlighted that these titanocene complexes have a decent activity but poor selectivity on hydrophosphination reaction of 1,3-dienes. This chapter follows this . All reactions were carried out under Ar using conventional Schlenk flask techniques or in an Ar glovebox. Toluene, Et<sub>2</sub>O, pentane and THF were dried using an MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Bromobenzene was distilled over CaH<sub>2</sub> and stored over activated 3Å molecular sieves in the glovebox. Deuterated solvents were dried by passage through a short column of activated neutral alumina (Brockman grade II) and stored over activated 3Å molecular sieves in the glovebox, either at room temperature (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>Br) or at -18°C (d<sub>8</sub>-THF). Alumina and molecular sieves were activated by heating for at least 6 hours above 230°C under vacuum. Diatomaceous earth (dicalite) was dried in an oven at 100 °C. All other reagents were either synthesized according to reported procedures or commercially available and used as received. GC-MS analyses were carried out using GCMS Agilent Technologies, GC system: 7890B, MSD: 5977A, column: HP-5MS UI (30 m x 0.250 mm), carrier gas: Helium, flow: 1 mL/min, split ratio: 10, method: 150°C to 250°C at a rate of 10°C/min. NMR spectra (<sup>1</sup>H, <sup>11</sup>B, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P) were recorded on Bruker AV500 spectrometer. NMR spectroscopy chemical shifts are quoted in parts per million (δ) relative to TMS (for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (for <sup>11</sup>B and <sup>19</sup>F) or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (for <sup>31</sup>P). For <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra, values were determined by using solvent residual signals (e.g. CDHCl<sub>2</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) as internal standards.<sup>228</sup> The <sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F and <sup>11</sup>B NMR spectra were referenced according to IUPAC recommendations (Absolute referencing). The measurements and elemental analyses were made at the PACSMUB-WPCM technological platform. Continuous wave (CW) EPR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS 500. The instrument was equipped with a 4122 SHQE/0405 X-band resonant cavity operating at 9.43 GHz thanks to a high power dual gun-oscillator bridge. The apparatus as well as the data acquisition were controlled using Xepr software. The magnetic field was swept from 320 to 360 mT through 2048 points. Spectra were recorded at 6 mW power, 100 kHz frequency modulation, 0.5 mT modulation amplitude, 10 ms time constant and 40 ms conversion time. The spectra were recorded at 295 K in THF or toluene.



4.2. Synthesis of ligand **1d**

Racemic *tert*-butylmethylphenylphosphine was synthesized by adding methyllithium (12.5 mL, 20 mmol, 1 eq) dropwise on racemic *tert*-butylphenylchlorophosphine (4 g, 20 mmol, 1 eq) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) at -78°C. The mixture was stirred at rt overnight. The solvent was evaporated and the residue was layered with pentane and filtered over a sintered glass frit on a pad of diatomaceous earth. The filtrate was evaporated, yielding the *tert*-butylmethylphenylphosphine as a colorless oil (2.9 g, 80%). <sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 500 MHz): δ 7.8 (m, 2H, Ph), 7.35-7.27 (m, 3H, Ph), 1.26 (d, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.93 (d, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 202 MHz): δ -12.5 (s).

To a solution of *n*-BuLi in hexanes (3.2 mL, 9.6 mmol, 1.2 eq) was added TMEDA (1.45 mL, 9.6 mmol, 1.2 eq) dropwise and the mixture was stirred for 15 min at rt. This solution was cannulated at -30°C on a solution of the tertiary methylphosphine (1.4 g, 7.8 mmol, 1 eq) in pentane (5 mL). The mixture was stirred for 24h at rt. The precipitate was filtered and washed with pentane (2x5 mL) at -50°C and dried *in-vacuo*, affording the intermediate TMEDA-coordinated phosphinomethanide as a white solid (1.1 g, 47%). <sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 500 MHz): δ 7.45 (m, 2H, Ph), 7.05 (m, 2H, Ph), 6.96 (m, 1H, Ph), 2.30 (s, 4H, CH<sub>2</sub> of TMEDA), 2.15 (s, 12H, CH<sub>3</sub> of TMEDA), 0.76 (d, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.75, 2H, PCH<sub>2</sub>Li). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 202 MHz): δ 18.8 (s).

To a solution of *tert*-butylphenylphosphidomethanide (1.092 g, 3.61 mmol, 1 eq) in Et<sub>2</sub>O (5 mL) was added a solution of **L146** (382 mg, 3.61 mmol, 1 eq) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) at -78°C. The mixture was stirred for 24h, slowly going back to rt. Volatiles were removed *in-vacuo* and the residue was layered with pentane (10 mL) and the mixture was stirred for 1h. The suspension was filtered and washed with pentane (3x5 mL), yielding **1d** as a pale pink powder (1.1 g, 47%).

**Elemental analysis:** calculated for C<sub>35</sub>H<sub>46</sub>LiN<sub>2</sub>P: C, 78.92; H, 8.70; N, 5.26. Found: C, 79.01; H, 8.78; N, 5.19.

<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 500 MHz): δ 7.33 (m, 2H, Ph), 7.27 (m, 2H, Ph), 7.19-7.09 (m, 5H, Ph), 6.94 (m, 2H, Ph), 6.91-6.78 (m, 4H, Ph), 5.65 (m, 4H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.42 (dm, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.47 Hz, PCH<sub>2</sub>), 2.82 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 15.10 Hz, PCH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 4H, CH<sub>2</sub> of TMEDA), 2.08 (s, 12H, CH<sub>3</sub> of TMEDA), 0.82 (d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.15 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 202 MHz): δ -6.5 (s, ν<sub>1/2</sub> = 4.25 Hz).

# Chapitre I

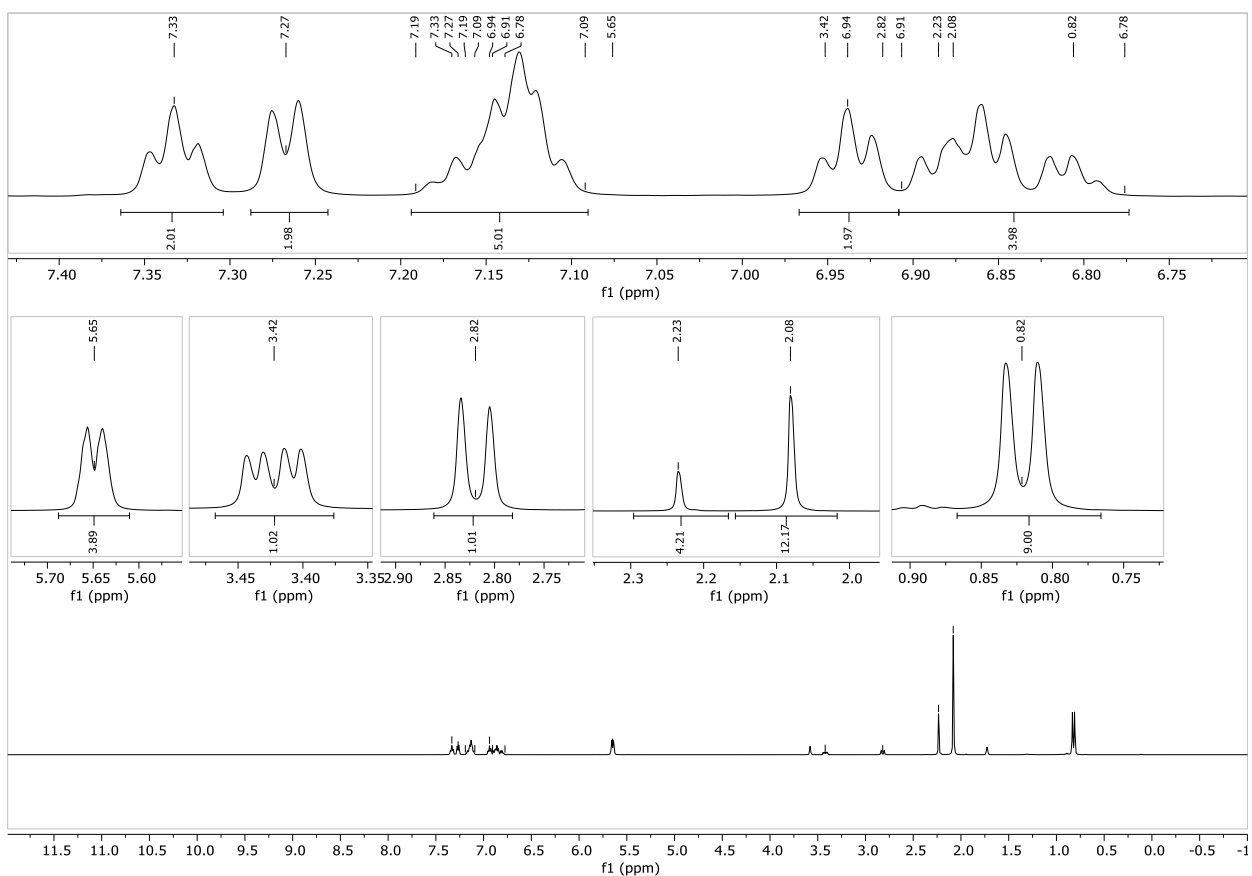


Figure 42:  $^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ , 298 K, 500 MHz)

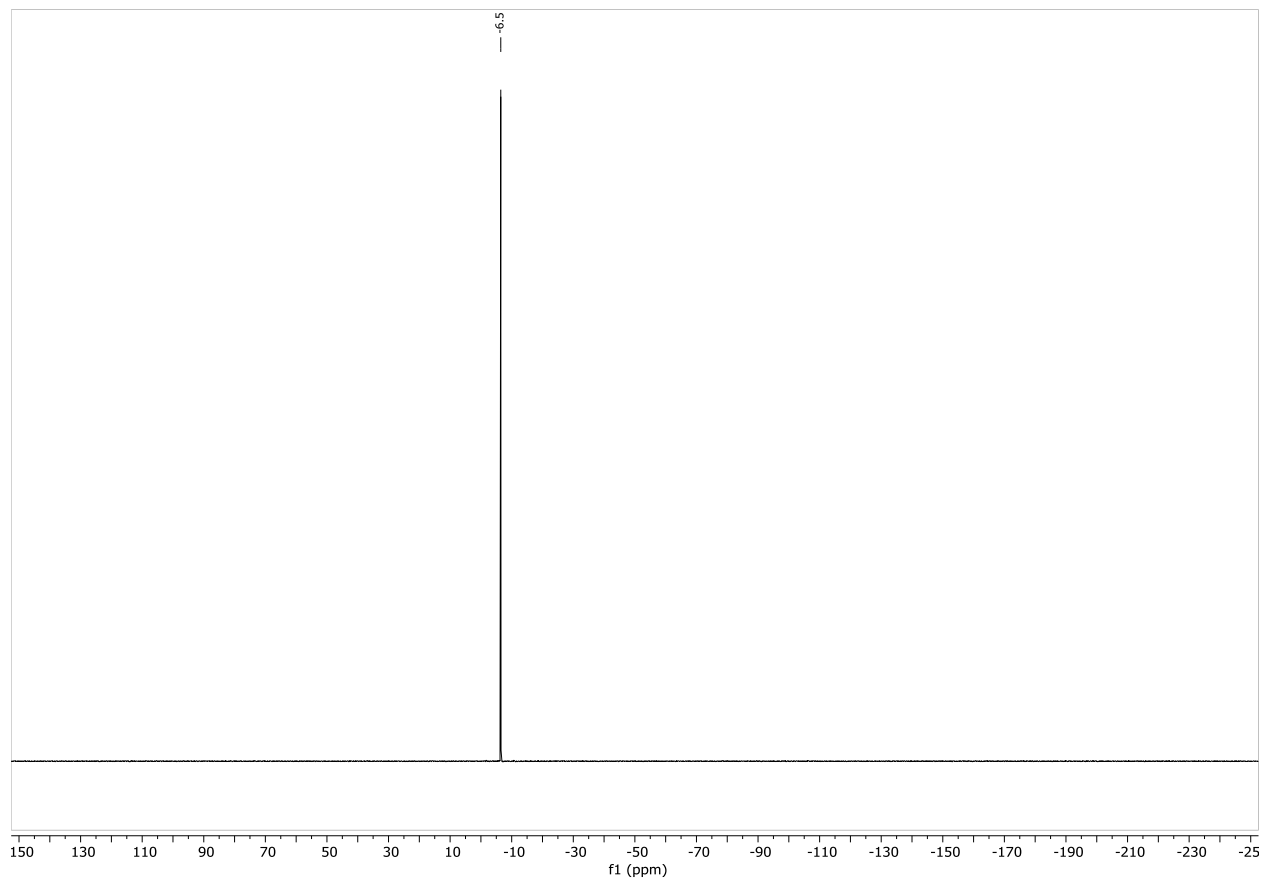
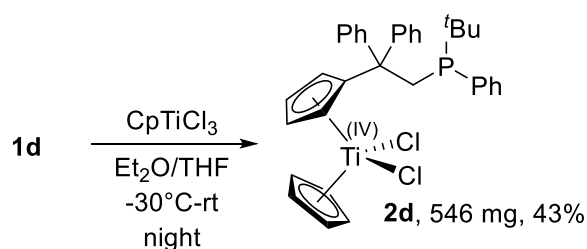


Figure 43:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF- $d_8$ , 298 K, 202 MHz)

4.3. Synthesis of complexe **2d**

A solution of ligand **1d** (1.1 g, 2.12 mmol, 1 eq) in a 1:1 mixture of Et<sub>2</sub>O/THF (20 mL) was cannulated on a solution of CpTiCl<sub>3</sub> (465 mg, 2.12 mmol, 1 eq) in the same solvent mixture (10 mL) at -30°C. The blood red solution was stirred overnight in its cold bath, letting it come back slowly to rt under partial vacuum. The solvents were removed *in-vacuo* and toluene (40 mL) was added. The suspension was filtered over a pad of diatomaceous earth on a sintered glass frit and was washed with toluene (3x20 mL). The filtrate was evaporated under reduced pressure to dryness until the residue turned into a divided dark red powder (**2d**, 546 mg, 43%).

**Elemental analysis:** calculated for C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>Cl<sub>2</sub>PTi: C, 68.82; H, 5.95. Found: C, 69.37; H, 6.23.

**<sup>1</sup>H NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 500 MHz):** δ 7.20 (m, 2H, Ph), 7.14-6.92 (m, 15H, Ph overlapping with H of substituted Cp), 6.91 (bs, 1H, H of substituted Cp), 6.77 (bs, 1H, H of substituted Cp), 6.63 (bs, 1H, H of substituted Cp), 5.84 (s, 5H, H of Cp), 3.55-3.51 (m, 2H, PCH<sub>2</sub>), 0.91 (d, 9H, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 11.43 HzC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (THF-d<sub>8</sub>, 298 K, 202 MHz):** δ -7.8 (s, ν<sub>1/2</sub> = 3.06 Hz).

# Chapitre I

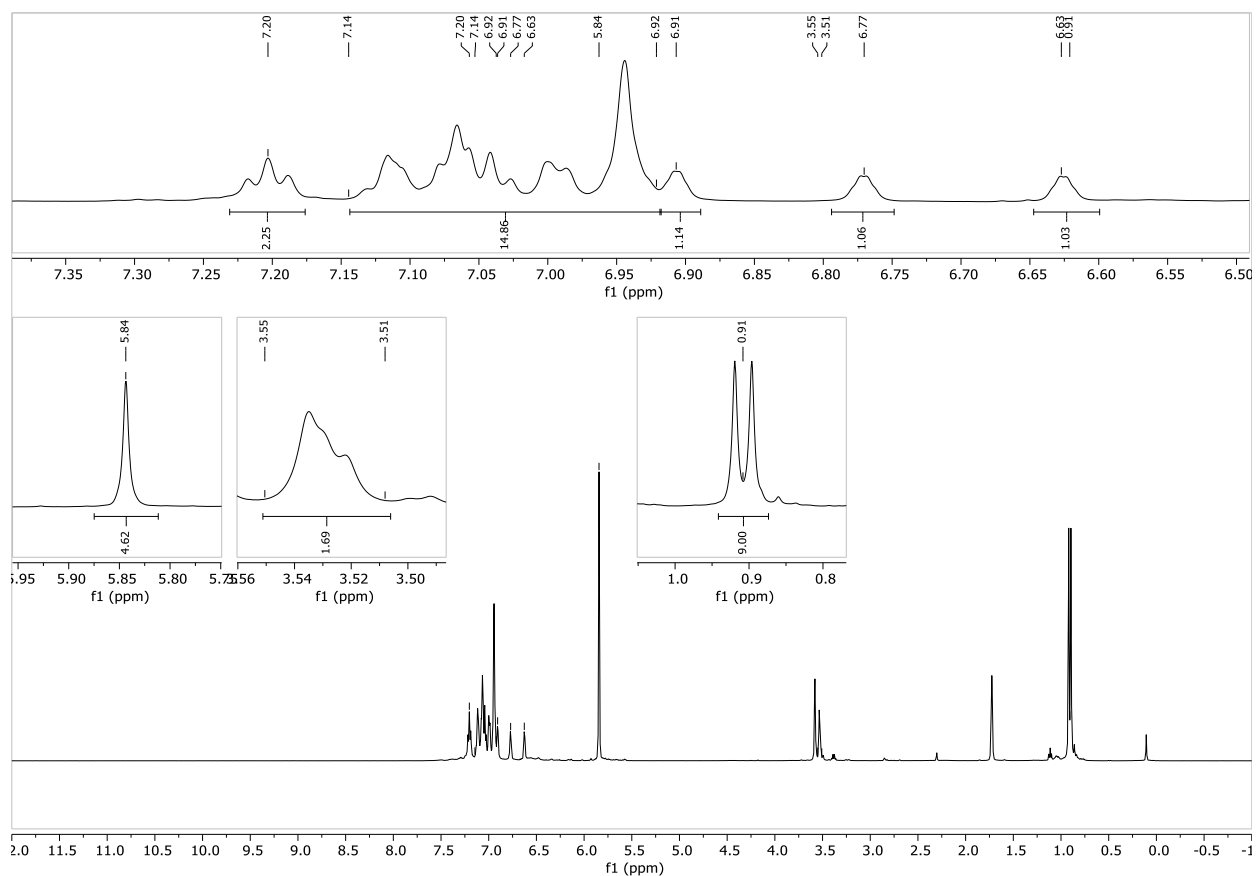


Figure 44:  $^1\text{H}$  NMR (THF- $d_8$ , 298 K, 500 MHz)

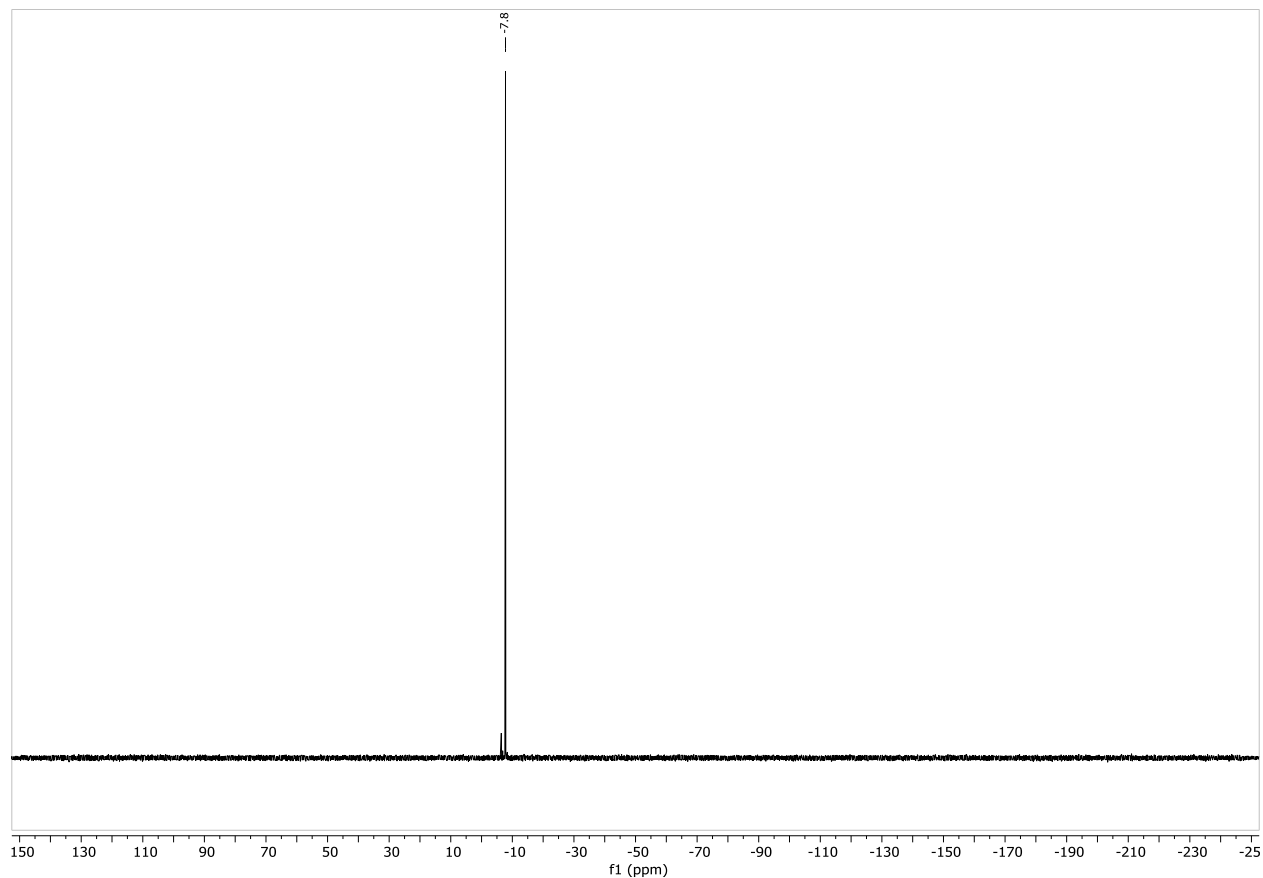
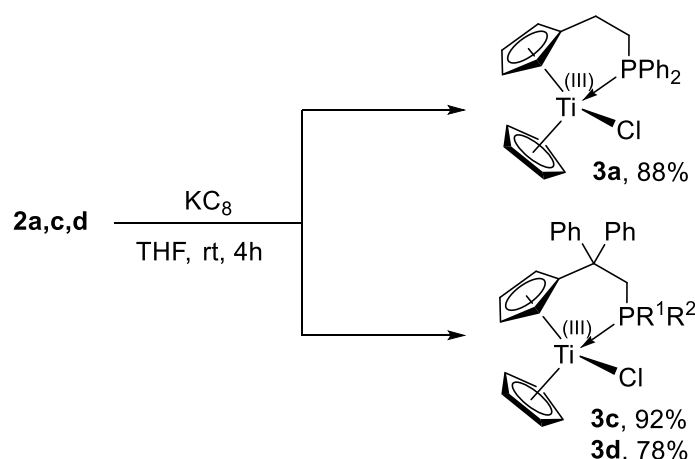
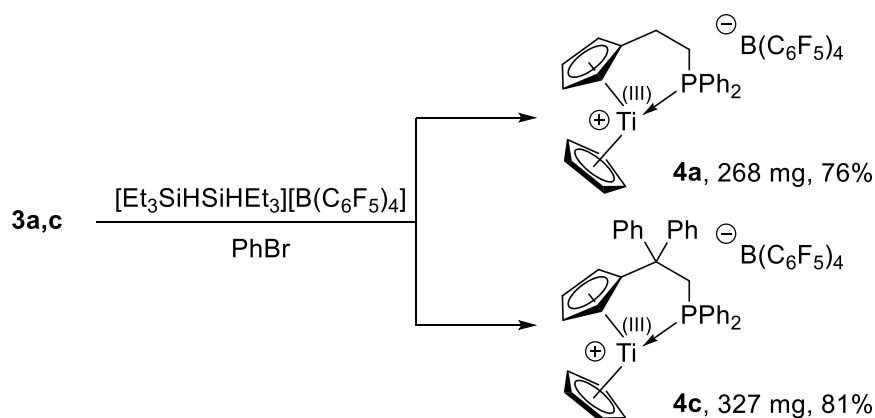


Figure 45:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (THF- $d_8$ , 298 K, 202 MHz)

4.4. Synthesis of complexes **3a,c,d**

A Schlenk flask was charged in the glovebox with complex **2** (1 mmol, 1 eq) and  $\text{KC}_8$  (135 mg, 1 mmol, 1 eq) and dry THF (10 mL) was added. The mixture was vigorously stirred for 4h at rt. The graphite suspension was filtered on a pad of diatomaceous earth on a sintered glass frit which was washed with THF (3x5 mL) and the filtrate was evaporated. The sticky residue was triturated in pentane (50 mL) and the suspension was stirred for at least 1h. The suspension was filtered over a sintered glass frit, washed with pentane (2x5 mL) and dried on the frit, yielding the product as a green powder (**3a**: 375 mg, 88% ; **3c**: 908 mg, 92% ; **3d**: 589 mg, 78%). EPR (THF, 295 K): **3a** ( $A(^{31}\text{P}) = 20$  G,  $g = 1.987$ ), **3c** ( $A(^{31}\text{P}) = 21$  G,  $g = 1.989$ ), **3d** ( $A(^{31}\text{P}) = 16$  G,  $g = 1.984$ ,  $g = 1.990$ ). Elemental analysis: calculated for  $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{ClTi}$  (**3a**) C, 67.71; H, 5.45. Found: C, 67.88; H, 5.81. Calculated for  $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{ClTi}$  (**3c**) C, 74.82; H, 5.41. Found: C, 73.98; H, 5.34. Calculated for  $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{ClTi}$  (**3d**): C, 73.19; H, 6.32. Found C, 71.97; H, 6.26.

4.5. Synthesis of complexes **4a,c**

A Schlenk flask was charged with complex **3** (0.33 mmol, 1 eq) and  $[\text{Et}_3\text{SiHSiEt}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (301 mg, 0.33 mmol, 1eq) and were dissolved in dry bromobenzene (5 mL). The mixture was stirred for 1h and was precipitated by slow dropwise addition on the outer side of the vortex of a Schlenk flask of pentane (100 mL) under vigorous

## Chapitre I

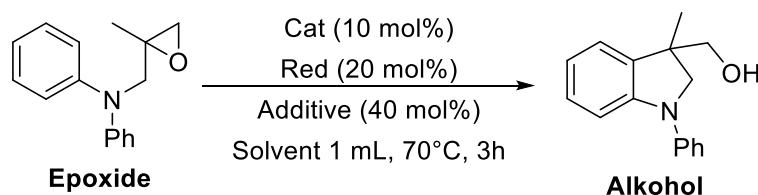
stirring. Stirring was continued for 2h. The precipitate is oily as long as bromobenzene remains in the product, trituration with a spatula can help full precipitation. The suspension was filtered over a sintered glass frit and washed with pentane (3x10 mL), yielding the product as a dark green solid (**4a**: 268 mg, 76% ; **4c**: 327 mg, 81%). EPR (THF, 295 K): **4a** ( $A(^{31}\text{P}) = 23 \text{ G}$ ,  $g = 1.984$ ), **4c** ( $A(^{31}\text{P}) = 24 \text{ G}$ ,  $g = 1.981$ ). Elemental analysis: calculated for  $\text{C}_{48}\text{H}_{23}\text{BF}_{20}\text{PTi}$  (**4a**): C, 53.91; H, 2.17. Found C, 51.87; H, 2.11. Calculated for  $\text{C}_{60}\text{H}_{31}\text{BF}_{20}\text{PTi}$  (**4c**): C, 59.00; H, 2.56. Found: C, 56.38; H, 2.49.

### 4.6. Application to catalysis

#### 4.6.1. Arylation of epoxides

The **epoxide** was synthesized according to Gansäuer's published procedure, but was purified by column chromatography using Alumina instead of silica.<sup>137</sup>

##### 4.6.1.1. Protocole



Without additive: In the glovebox, a sealable vial was charged with the **epoxide** (120 mg, 0.5 mmol, 1 eq), catalyst (0.05 mmol, 10 mol%), reductant (0.1 mmol, 20 mol%) and a known mass of biphenyl as an internal standard and were layered with the appropriate solvent (1 mL). The mixture was stirred for 3h at 70°C.

With additive: In the glovebox, a sealable vial was charged with the **epoxide** (120 mg, 0.5 mmol, 1 eq), catalyst (0.05 mmol, 10 mol%), reductant (0.1 mmol, 20 mol%) and a known mass of biphenyl as an internal standard and were layered with the appropriate solvent (0.5 mL). Then additive (0.5 mL) was added as a 0.4 M solution in the appropriate solvent. The mixture was stirred for 3h at 70°C.

##### 4.6.1.2. Purification

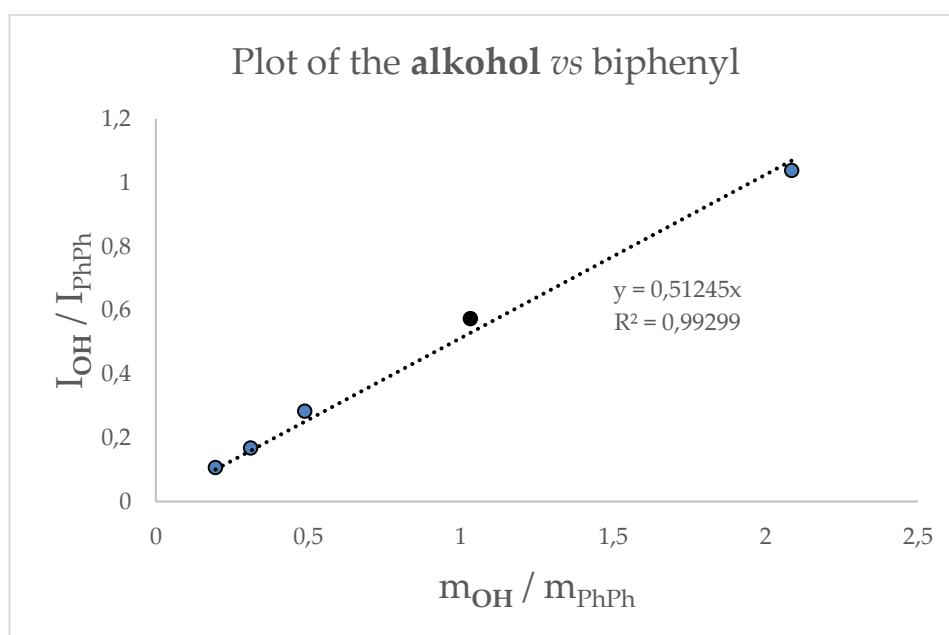
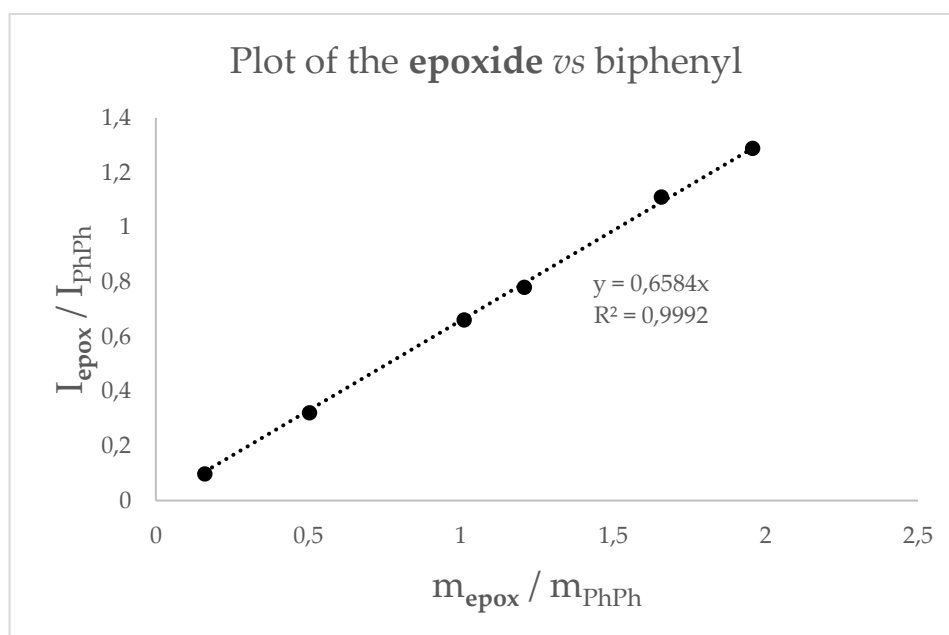
The reaction mixture was quenched with saturated ammonium chloride solution ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ -solution) and  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL) was added. The phases were separated and the aqueous layer was extracted 3 times. Drying over  $\text{MgSO}_4$  and evaporation of the solvent followed by chromatography (Alumina, Eluent CH: EA: TEA 80: 20: 0.01;  $R_f = 0.3$ ) gave the **alcohol** as the cyclization product.

## Chapitre I

### 4.6.1.3. GC-MS analysis

For quantitative GC-MS analysis, note that sample dilution should be high enough to avoid column saturation. The **epoxide** (RT  $\approx$  8.82 min) and the **alcohol** (RT  $\approx$  10.50 min) were calibrated against biphenyl in a DCM solution at a concentration of about 0.6 mg/mL *vs* biphenyl by varying the concentrations from 0.1 mg/mL to 1.2 mg/mL. We considered  $I_{\text{epox}}$ ,  $I_{\text{OH}}$ ,  $I_{\text{PhPh}}$ ,  $m_{\text{epox}}$ ,  $m_{\text{OH}}$  and  $m_{\text{PhPh}}$  as the respective integrations and masses of the **epoxide**, the **alcohol** and biphenyl.

The equation  $\frac{I_{\text{entity}}}{I_{\text{PhPh}}} = a * \frac{m_{\text{entity}}}{m_{\text{PhPh}}}$  plots as a straight line for the **epoxide** and the **alcohol**.



## Chapitre I

After 3h of reaction at 70°C, GC-MS samples were prepared by opening the sealable vial and by adding c.a. 1 mL of DCM and the sample was filtered over a short pad of Alumina (rinsed with DCM) to remove the metallic salts. The sample was evaporated and the residue was dissolved in 1 mL DCM and diluted to 1/100. Considering the plot of the **alcohol** vs biphenyl, GC yield was calculated as:

$$m_{OH(calculated)}(mg) = \left[ \frac{I_{OH} * m_{PhPh}}{I_{PhPh} * 0.51245} \right]$$

As the **epoxide** and the **alcohol** have the same molar mass, the **alcohol** yields as the ratio between its calculated mass and the initially added mass of **epoxide**:

$$Yield(\%) = \left[ \frac{m_{OH(calculated)}}{m_{epox(initial)}} \right] * 100$$

Considering the plot of **epoxide** vs biphenyl, GC conversion was calculated as:

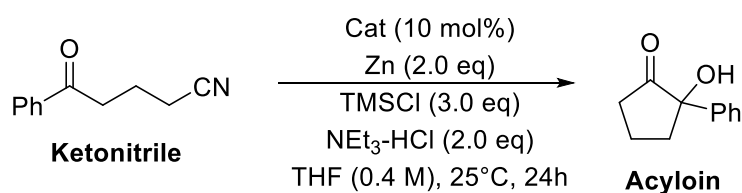
$$m_{epox(calculated)}(mg) = \left[ \frac{I_{epox} * m_{PhPh}}{I_{PhPh} * 0.6584} \right]$$

The conversion of **epoxide** thus becomes:

$$Conversion(\%) = \left[ 1 - \frac{m_{epox(calculated)}}{m_{epox(initial)}} \right] * 100$$

### 4.6.2. Ketone-nitrile reductive cyclization

The **ketonitrile** was synthesized according to Streuff's published procedure.<sup>101</sup> TMSCl was freshly distilled prior to use.



In the glovebox, a sealable vial was charged with Et<sub>3</sub>N-HCl (55.1 mg, 0.4 mmol, 2 eq), Zn dust (26.2 mg, 0.4 mmol, 2 eq), catalyst (0.02 mol, 10 mol%) and a known mass of biphenyl as an internal standard and were layered with the appropriate solvent (0.5 mL). The mixture was stirred until it became lime green. **Ketonitrile** (49.3 mg, 0.2 mmol, 1 eq) and TMSCl (76 μL, 0.6 mmol, 3 eq) were quickly added and the mixture was stirred for 24h at 25°C. Isolation of the product then followed the reported procedure.<sup>101</sup>



## VII. Chapitre II : Réarrangements en cascade d'un ligand BIPP vers la formation de complexes hétérobimétalliques

### 1. Introduction

En chimie de coordination, les ligands pinces constituent un domaine d'études particulièrement important pour les propriétés stériques, électroniques et conformationnelles apportées à un métal et pour leur robustesse. Initialement, un ligand tridentate phényle  $\sigma$ -donneur porteur de groupements aminométhyles ou phosphinométhyles en positions *ortho*- était qualifié de « pince ». <sup>229,230</sup> De nos jours, le concept de ligand pince a cependant évolué de sorte que n'importe quel ligand tridentate chélatant un unique métal peut être considéré comme tel. <sup>231</sup> Les complexes qui résultent de ces ligands ont trouvé de multiples applications en catalyse. <sup>232-237</sup> Communément, les ligands pinces sont nommés en fonction du motif de leurs atomes coordinants, les motifs NPN étant assez rares dans la littérature (Figure 46). <sup>238-240</sup>

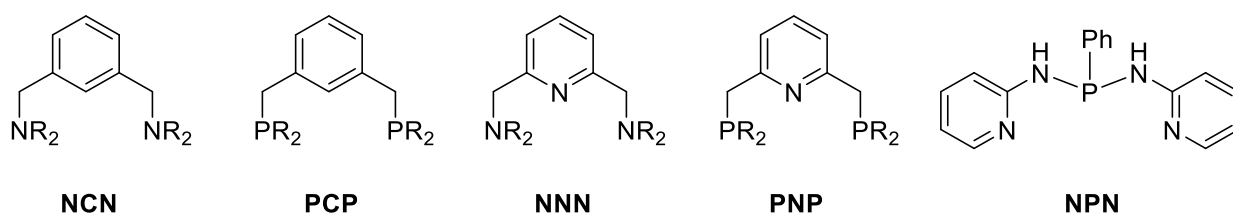


Figure 46 : Motifs de ligands pinces

Les complexes de métaux des groupes 6 à 12 porteurs d'un ligand pince sont bien plus courants que ceux du groupe 4, à tel point que les complexes Ti-BIPP (**L147a,b**) (BIPP = bis(iminophosphoranyl)phosphure) publiés par notre groupe sont, à notre connaissance, de rares exemples de type NPN coordonnés au titane (Figure 47). <sup>241</sup>

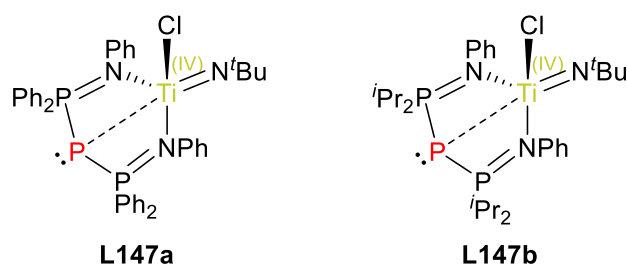


Figure 47 : Ti-BIPP **L147a,b**, complexes pince NPN

Dans la littérature, les analogues carbonés bis(iminophosphoranyl)méthanures (BIPMH) et méthanedieuses (BIPM) des ligands BIPP ont été largement étudiés en chimie de coordination. <sup>242-254</sup> Ces deux pinces NCN présentent des caractéristiques qui

permettent de mieux cerner la chimie de coordination du BIPP : BIPMH et BIPM sont des espèces monoanioniques, tandis qu'un BIPP est isoélectronique de valence d'un BIPM (Figure 48).

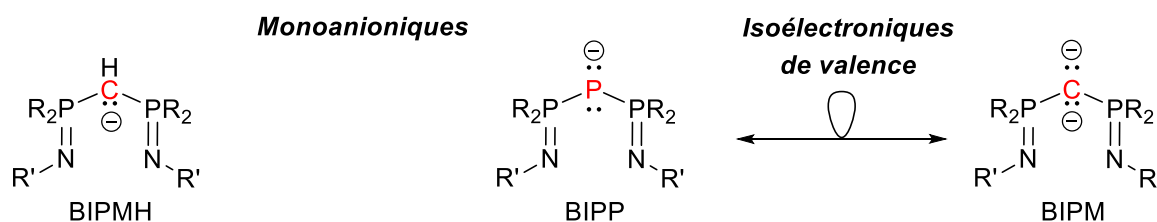


Figure 48 : Un BIPP et ses analogues carbonés

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux complexes de titane post-métallocènes où le ligand BIPP présente une réactivité encore peu courante, clé de voûte des réarrangements de notre étude. Avant de présenter nos résultats, nous commencerons par présenter les modes de coordination des BIPMH et BIPM afin de mieux cerner l'analogie entre ces ligands et le BIPP. Ayant pu obtenir des complexes hétérobimétalliques de titane et d'iridium ou de rhodium, nous survolerons également rapidement la vaste famille des complexes hétérobimétalliques en nous concentrant sur les métaux de transition des groupes 4 et 9 ; nous nous intéresserons notamment à la nature des liaisons métal-métal pouvant être observée.

## 1.1. Les ligands méthanures (BIPMH) et méthanediures (BIPM)

### 1.1.1. Synthèse

Les BIPM sont issus de deux déprotonations successives, via les BIPMH correspondants, des bis(iminophosphoranyl)méthanés (BIPMH<sub>2</sub>) (Schéma 55).

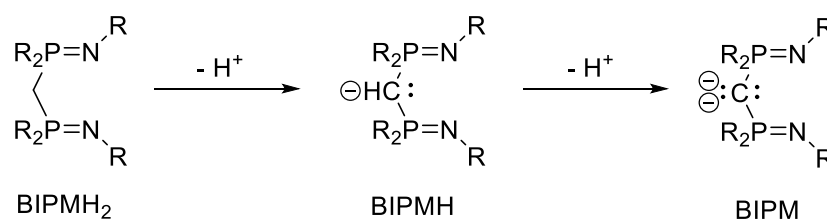


Schéma 55 : Schéma de formation des BIPMH et des BIPM

Deux méthodes de synthèse des BIPMH<sub>2</sub> **L148** sources existent. La première, appelée Phospha-Staudinger, utilise une diphosphine (par exemple la dppm) et un azoture. L'inconvénient de cette méthode est un chauffage à sec des azotures, certains étant connus pour être explosifs dans ces conditions et nécessitant un co-solvant aromatique afin de prévenir ce danger (Schéma 56).<sup>255</sup>

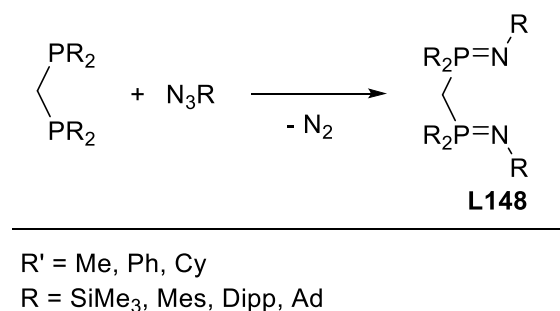


Schéma 56 : Synthèse de BIPMH<sub>2</sub>, voie Phospha-Staudinger

La méthode Kirsanov utilise l'oxydation de la diphosphine par le dibrome qui par substitution nucléophile d'amines en présence de base mène à **L148** sous la forme d'un mélange de tautomères (schéma 57).<sup>252</sup>

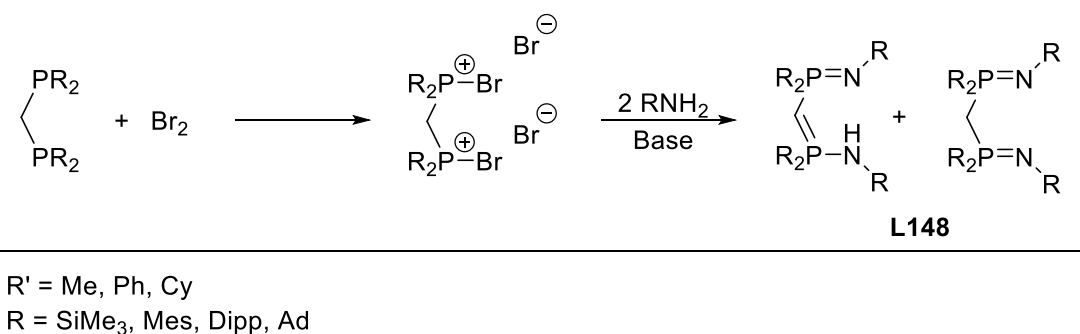


Schéma 57 : Synthèse de BIPMH<sub>2</sub>, voie Kirsanov

La déprotonation du mélange **L148** mène invariablement aux BIPMH correspondants, rendant viable la synthèse de leurs précurseurs par la voie Kirsanov lorsque les azotures à utiliser seraient trop dangereux. Les protons méthyléniques, dont l'acidité est exaltée par la présence de substituants P(V), peuvent être arrachés successivement par deux équivalents de base telle que MeLi. Si des groupements fortement donneurs sont situés sur les phosphores, la deuxième déprotonation peut ne pas être réalisable.<sup>256</sup>

D'un point de vue électronique, les BIPM ont pu être décrits selon plusieurs formalismes dans la littérature (Schéma 58). Pour les chimistes qui utilisent le formalisme de la flèche sur un principe donneur-accepteur,<sup>257</sup> un BIPM peut être vu comme un complexe de C(0) stabilisé par deux ligands phosphinoamides (**A**).<sup>245</sup> Pour autant il est admis que les liaisons C-P sont covalentes,<sup>246,258</sup> ces espèces sont donc plus communément vues comme des dianions géminaux dont le squelette est une alternance de dipôles (**B**). Si le formalisme de la flèche est utilisé dans le but de compléter l'octet par les chimistes,<sup>259</sup> ces derniers concluront que les formes **A** et **B** sont strictement équivalentes, et qu'il importe peu d'utiliser l'une ou l'autre. Cependant, l'écriture la plus utilisée dans la littérature (**C**), bien que chimiquement erronée, est un dianion géminé

## Chapitre II

stabilisé par deux iminophosphoranes représentés avec une double liaison P=N (afin d'alléger les schémas).

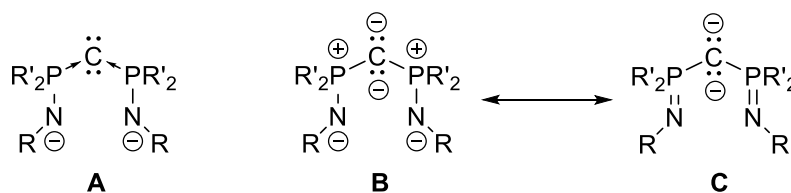


Schéma 58 : Ecritures possibles pour les BIPM

### 1.1.2. Complexes de coordination des BIPMH et BIPM

Les ligands BIPMH et BIPM ont été utilisés dans la formation de nombreux complexes de métaux des blocs *s*, *d* et *f*.<sup>244,246,252</sup> Parmi les métaux du groupe 4, les complexes de BIPMH sont rares et majoritairement obtenus par protonation du complexe BIPM correspondant (Figure 49).<sup>260,261</sup> Le composé **L152** est cependant obtenu par addition directe du BIPMH à [Ti(Py)<sub>3</sub>(N<sup>t</sup>Bu)] et la liaison Ti-C est plus longue que la somme des rayons covalents mais bien plus courte que la somme des rayons de van der Waals.<sup>250,262,263</sup> Les longueurs de liaison M-C (**L152**, **L153** et **L154**) et M=C (**L149**, **L150** et **L151**) représentent respectivement en moyenne 102% et 87% de la somme des rayons covalents.

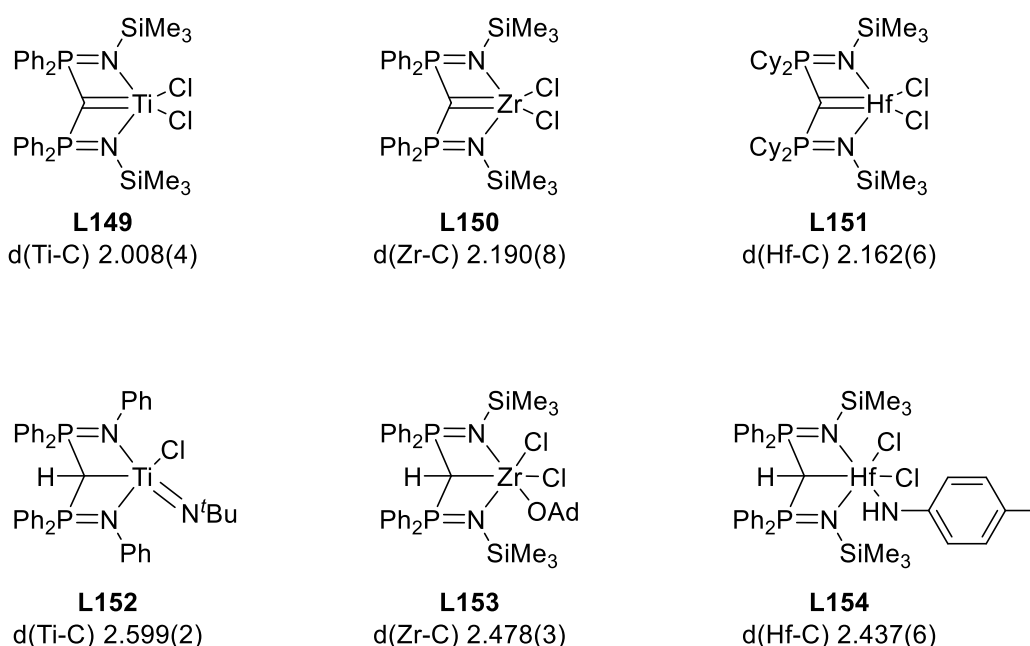


Figure 49 : Quelques complexes BIPM et BIPMH du groupe 4, longueurs de liaisons en Å

Ces ligands se comportent cependant différemment en fonction des métaux qui leur sont proposés. Pour les métaux du groupe 6, Stephan a décrit que deux modes de coordination au Chrome du BIPMH **L155** et **L155'** existent, dont un sans liaison M-C.<sup>264</sup> Dans le complexe BIPM **L156** analogue, le carbone pontre les deux atomes de chrome.<sup>265</sup>

## Chapitre II

Les ligands des composés **L155** et **L155'** adoptent respectivement une conformation type bateau et pseudo-chaîse quand la structure du ligand dans **L156** est présentée comme une selle à cheval. Leung a également décrit qu'un BIPM peut préférentiellement former *fac*-**L157**, avec une distance de liaison M-C étonnamment longue (Figure 50).<sup>266</sup>

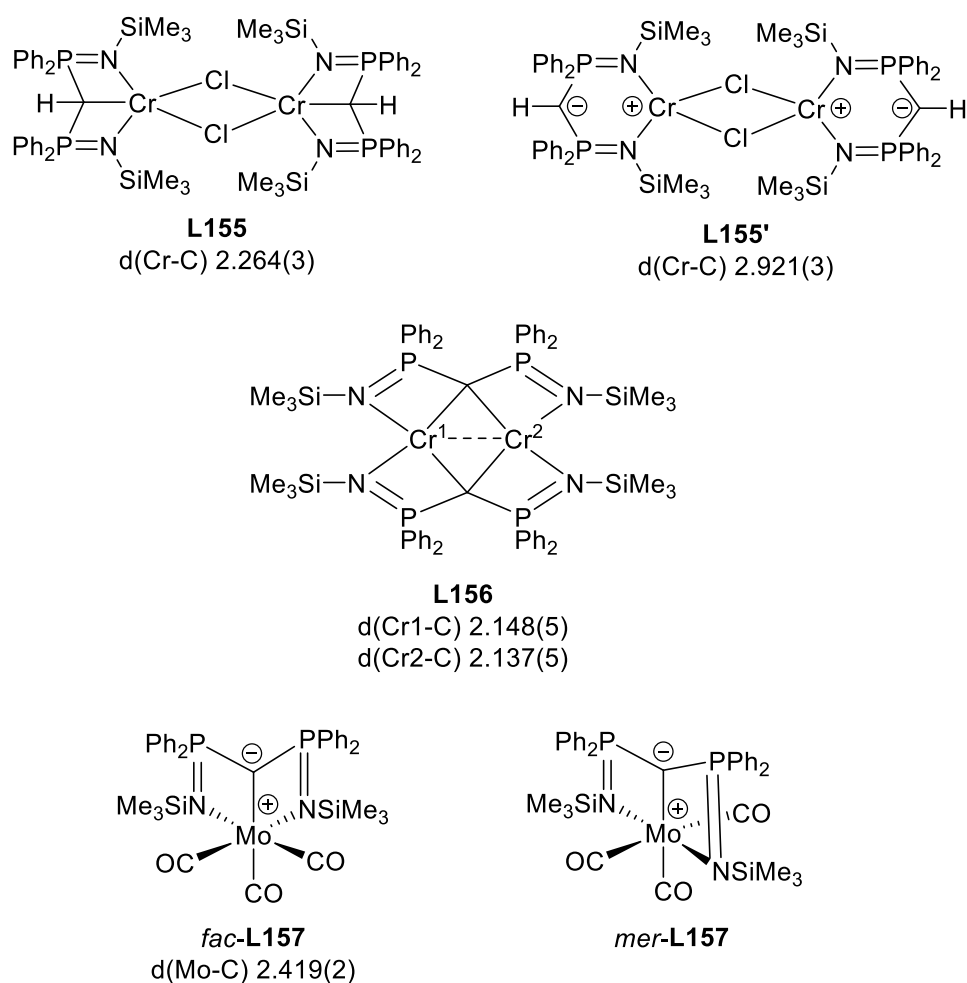


Figure 50 : Quelques complexes BIPMH et BIPM du groupe 6, longueurs de liaisons en Å

Du côté des métaux tardifs, il existe un certain nombre de complexes BIPMH<sup>253,267-270</sup> et BIPM (Figure 51).<sup>271</sup> Parmi les exemples BIPMH **L158-162** présentés ci-dessous, **L158** et **L159** présentent une liaison M-C tout juste égale à la somme des rayons covalents, tandis que **L160-L162** présentent une distance M-C bien supérieure à la somme des rayons covalents. L'absence de liaison intracyclique implique que les ligands BIPMH et BIPM dans **L160-L163** ne soient pas des ligands pinces à proprement parler.

## Chapitre II

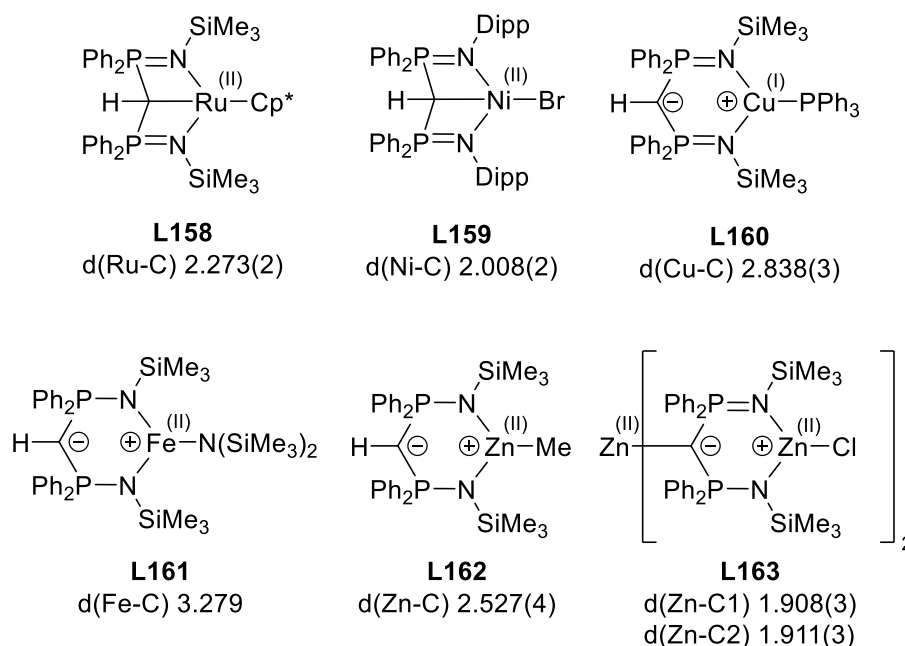


Figure 51 : Quelques complexes BIPMH et BIPM des groupes 8 à 12, longueurs de liaisons en Å

Parmi les complexes de BIPM des groupes 8 à 12 décrits, un groupement iminophosphorane du motif NCN est régulièrement pendant, le carbone des BIPM pouvant être hétérobis-métallé ; ce ligand BIPM ne peut pas être considéré comme un ligand pince non plus (Figure 52).<sup>243,246,272</sup>

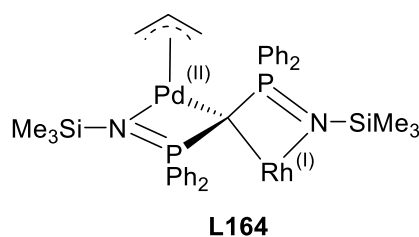


Figure 52 : Complexe spiro-BIPM hétérobis-métallé

### 1.1.3. Analogie entre les BIPMH/BIPM et les BIPP

Le ligand BIPP adopte une conformation de type bateau lors de sa coordination (pince NPN) au titane ou au zirconium mais peut ne pas former de pince avec un métal du groupe 11.<sup>241</sup> Les distances intracycliques sont généralement relativement longues et suggèrent une interaction électrostatique entre le carbone (ou le phosphore) et le métal.<sup>241</sup> Cela permet de constater une analogie directe du mode de coordination de la pince entre **L147** et **L152** ainsi que, de par la disponibilité électronique sur le phosphore central du BIPP, d'observer la formation d'espèces bimétalliques **L167** et **L168** comme dans le cas de **L163** (Figure 53).

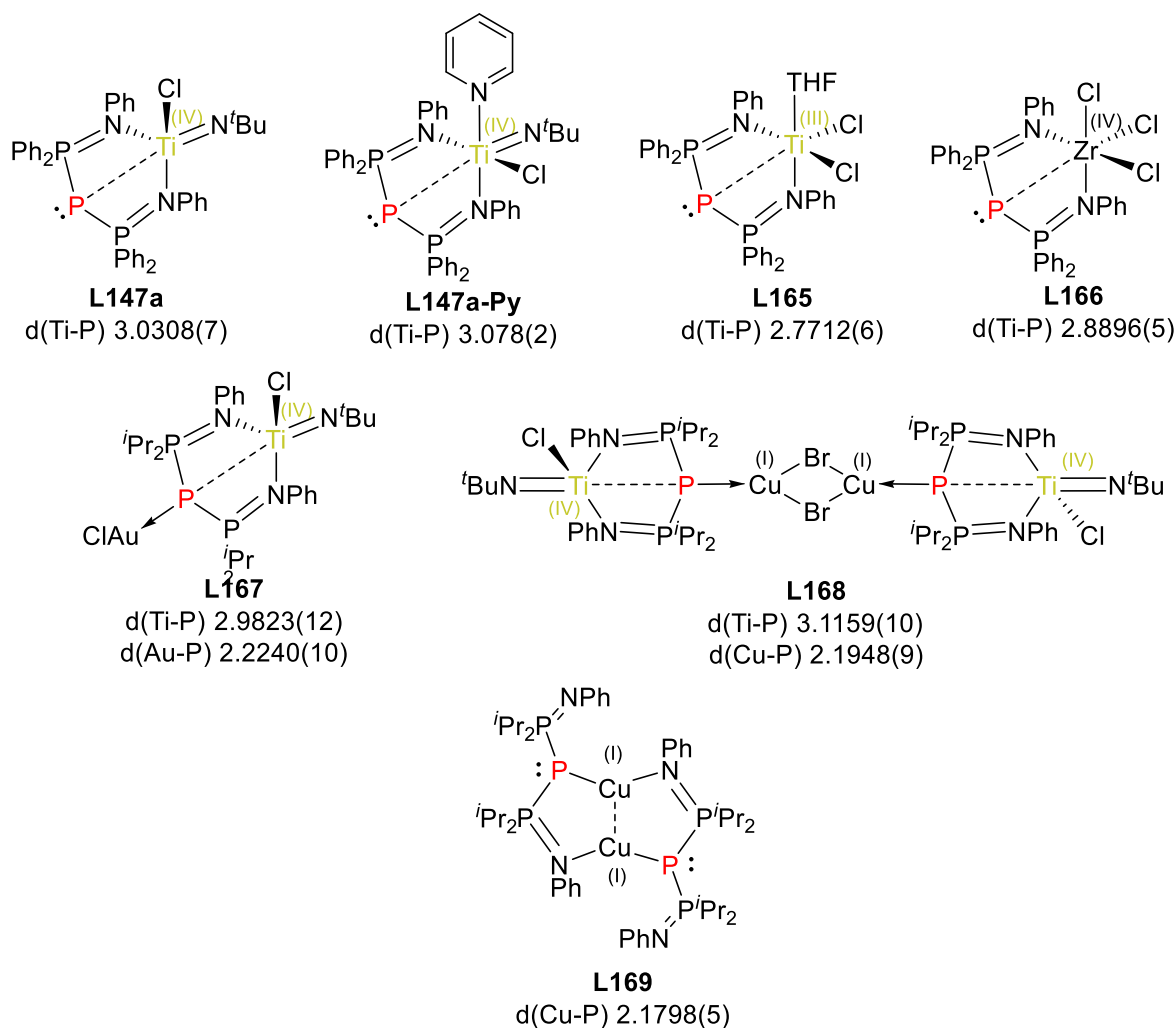


Figure 53 : Différents modes de coordination du ligand BIPP en fonction de Ti, Zr et Cu

La chimie de coordination des BIPP (NPN) rappelle ainsi fortement celle de ses analogues NCN, notamment les BIPMH. L'utilisation d'un atome central de phosphore à la place du carbone entraîne tout de même une différence majeure : la liaison P-P est moins robuste que la liaison C-P.<sup>246</sup> La faible robustesse – constatée expérimentalement – de la liaison P-P des BIPP est également suggérée par les résultats des calculs DFT, qui indiquent i) que la LUMO est de basse énergie, et ii) qu'elle possède un caractère antiliant entre le phosphore central et les phosphores latéraux. Au bilan, les ligands BIPP peuvent être décrits comme des phosphures amphiphiles.<sup>241</sup>

## 1.2. Les complexes hétérobimétalliques des groupes 4 et 9

Dans ce chapitre nous nous intéresserons aux complexes porteurs de liaisons M-M'. Avant de présenter une sélection de complexes de la littérature, il semble avisé de définir certaines notions générales. Tout d'abord, les complexes homo- et hétéropolymétalliques possèdent respectivement plusieurs fois le même centre

métallique et au moins deux centres métalliques différents. Le nombre d'électrons (NE) d'un complexe monométallique se calcule à partir des électrons  $d$  possédés par le métal auxquels s'ajoutent les électrons apportés par les ligands afin de respecter la règle des 18 électrons (qui souffre néanmoins de nombreuses exceptions). Les complexes polymétalliques sans liaison M-M' ont un décompte d'électrons propre à chaque métal dont la somme, pour l'édifice métallique, peut de fait souvent excéder 18. Le décompte des électrons dans les complexes homopolymétalliques à liaisons M-M se présentant sous forme de dimères, trimères, etc... est effectué sur un des métaux de l'édifice. Dans le cas de complexes hétéropolymétalliques à liaisons M-M', il est également pertinent de s'intéresser à la somme des électrons  $d$  de chaque métal ( $NE^d$ ). Plus le  $NE^d$  entre deux métaux est proche de 10, plus les orbitales  $d$  ont de chances d'interagir ensemble par recouvrement  $\sigma$ ,  $\pi$  et  $\delta$  et ainsi d'augmenter l'ordre de liaison (OL) M-M'. L'OL caractérise notamment la multiplicité de la liaison M-M', qui peut être estimée par le calcul du « Formal Shortness Ratio » (FSR) dont Chipman et Berry ont dessiné une représentation très parlante (Figure 54).<sup>273</sup> Ce dernier est défini par le quotient de la longueur de liaison M-M' par la somme des rayons covalents (sur la base des données de Pauling).<sup>274</sup> Dans le cas de complexes hétérobimétalliques entre des métaux des groupes 4 et 9,  $NE^d$  varie régulièrement entre 8 et 10, et OL entre 2 et 3. Il est généralement attendu que les plus hauts OL seront atteints pour un  $NE^d$  de 10 dès lors que les cinq orbitales  $d$  des métaux de transition en interaction pourront mener à cinq recouvrement orbitaires ( $\sigma + 2\pi + 2\delta$ ).<sup>275</sup> Enfin, la formation de complexes homo- et hétéropolymétalliques à liaison métal-métal est très naturellement dépendante des ligands portés par les précurseurs métalliques. Lorsque de tels complexes possèdent au moins un ligand pontant, on parle alors de liaison métal-métal supportée.

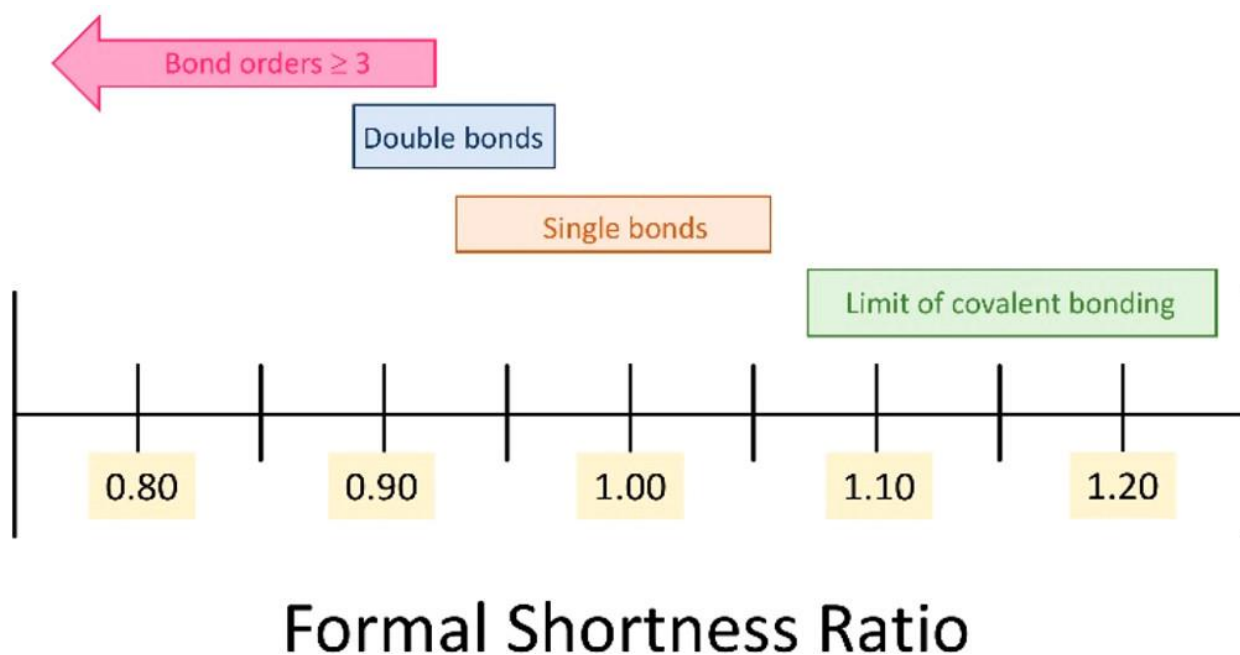


Figure 54: Lien entre FSR et OL, reprinted with permission from ref 45. Copyright © 2020 American Chemical Society



## Chapitre II

En raison des différentes propriétés inhérentes à chaque métal de transition, les complexes polymétalliques ont reçu une attention significative ces dernières décennies.<sup>276-282</sup> Contrairement aux complexes homobimétalliques dimériques, avec des ligands pontants comme  $\mu$ -CO ou  $\mu$ -halogènes, la conception de complexes hétérobimétalliques early-late nécessite régulièrement des ligands pontants multidentes, le métal « early » se liant préférentiellement aux sites « durs », tandis que le métal « late » se lie aux sites « mous » (Figure 55).<sup>241,283,284</sup>

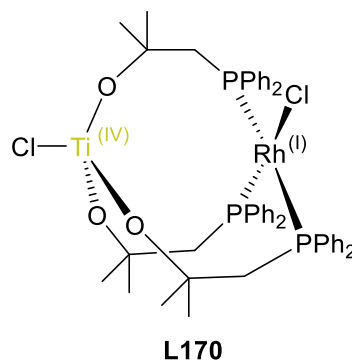


Figure 55 : Interactions Ti-O « dur/dur » et Rh-P « mou/mou »

Les liaisons M-M' des complexes hétérobimétalliques early-late sont très polarisées.<sup>285</sup> Ces interactions métal-métal dépendent également fortement de l'environnement électronique et stérique apportés par les ligands. Les ligands tripodaux (P,N<sub>3</sub>) des complexes L171, L172 et L173, par exemple, ne permettent pas aux centres métalliques d'interagir, la géométrie autour du site mou impliquant la coordination du métal tardif à l'opposé du métal précoce. En revanche, l'interaction Ti-Co du complexe L174 est rendue possible par la forte stabilisation de la charge formellement négative du cobalt par ses ligands carbonyles. Le titane tétravalent utilise l'anion Co(CO)<sub>4</sub><sup>-</sup> au même titre qu'un chlorure pour compléter sa sphère de coordination (Figure 56) ; l'interaction métal-métal n'étant pas supportée par le(s) ligand(s), elle peut se rompre lors de réactions.<sup>286-289</sup>

## Chapitre II

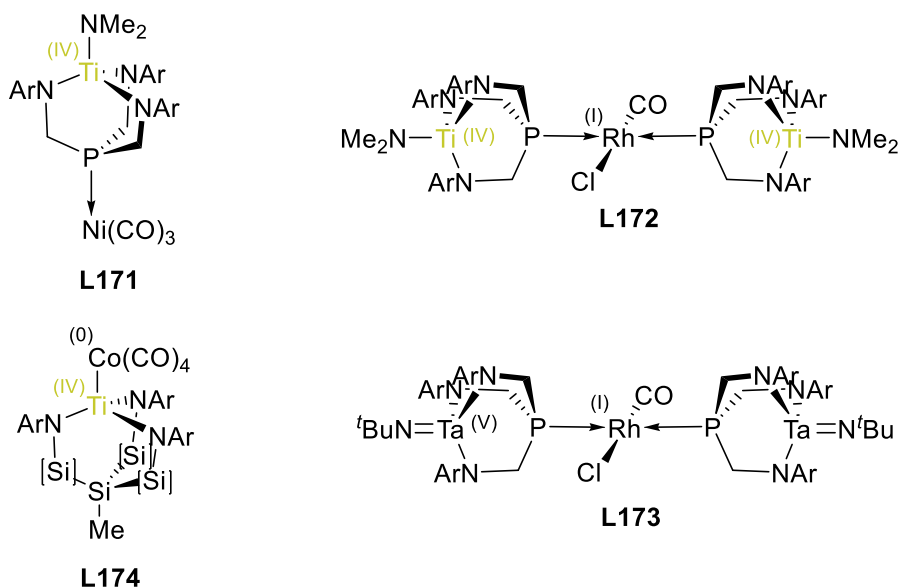


Figure 56 : Complexes hétérobimétalliques early-late de ligands tripodaux

Il est également possible de concevoir des ligands à sites de coordination mous et durs séparés par une chaîne aliphatique n'imposant pas de géométrie tripodale ; théoriquement, la présence d'un métal dans la sphère de coordination de l'autre deviendrait possible. Le complexe **L175** ainsi que ses isomères, décrits par Coles, sont munis d'un tel ligand.<sup>290</sup> Cependant, la sphère de coordination autour du titane étant saturée, l'interaction Ti-Rh est impossible dans ce cas particulier (Figure 57).

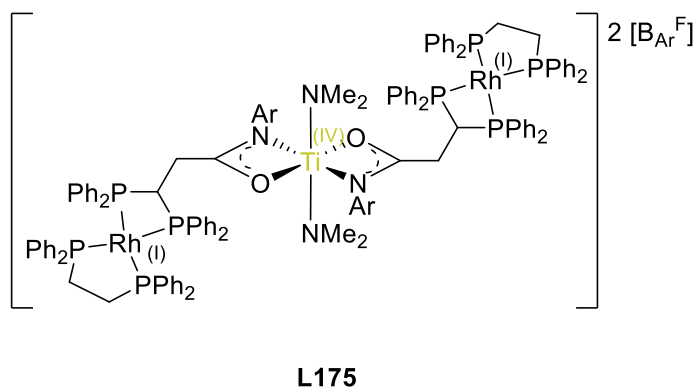


Figure 57 : Complexe hétérobimétallique early-late d'un ligand diphosphinoamide

La synthèse de complexes hétérobimétalliques early-late présentant une interaction métal-métal nécessite un choix méticuleux des précurseurs métalliques, des sites coordinants, ainsi que des propriétés électroniques du ligand. Dans le cas de complexes des groupes 4 et 9, les ligands anioniques de type alcoolates ( $\text{RO}^-$ ) ou amidures ( $\text{NR}_2^-$ ) sont d'usage pour les métaux « early » ; pour les métaux « late », les ligands neutres de type phosphines ( $\text{PR}_3$ ) sont privilégiés. Un nombre significatif d'exemples sont ainsi décrits dans la littérature, à commencer par le complexe **L176**, issu de la réduction

## Chapitre II

à deux électrons de **L170**, synthétisé par Wolczanski (Schéma 59).<sup>284</sup> Le complexe **L176** est notamment caractérisé par la très courte liaison Ti-Rh avec un FSR de 0.86, indicatif d'un ordre de liaison M-M' proche de 3.<sup>274</sup> Le composé **L177** est également caractérisé par une courte liaison M-M' qui présente un FSR de 0.90, cohérent avec un ordre de liaison plus proche de 2.<sup>274,291</sup>

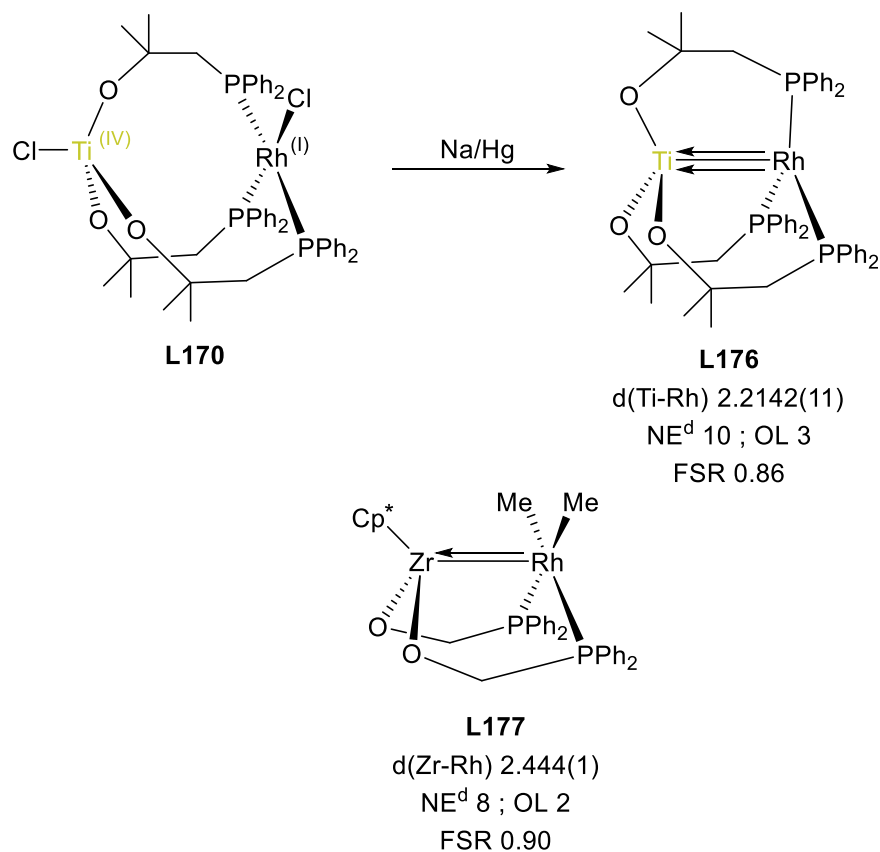


Schéma 59 : Indice de liaisons M-M' en fonction de la symétrie du complexe

En chimie de coordination, les ligands de type X (donneurs anioniques) et L (donneurs neutres), selon le formalisme de Green, sont les plus couramment utilisés ; par comparaison, les ligands de type Z (accepteurs), souvent basés sur les éléments du groupe 13,<sup>292,293</sup> sont plus rares. Dans ce contexte, un complexe hétérobimétallique early-late peut être décrit, soit comme un complexe de métal électroniquement appauvri (par exemple Ti(IV)) stabilisé par un métalloligand de type X ou L, soit comme un complexe de métal électroniquement enrichi (par exemple Rh(I)) stabilisé par un métalloligand de type Z. Des complexes C<sub>3</sub>-symétriques analogues à **L176** ont été étudiés par le groupe de Thomas où le précurseur trisphosphinoamidure de zirconium ou de titane est présenté comme un métalloligand de type ZL<sub>2</sub>.

Un indicateur important pour la compréhension de la réactivité de complexes de coordination est le degré d'oxydation.<sup>294</sup> Les complexes hétérobimétalliques illustrent bien le fait que la définition du degré d'oxydation d'un métal est rarement triviale, en raison du décalage plus ou moins important entre les valeurs obtenues par l'application

## Chapitre II

de règles formelles, et celles obtenues « chimiquement » (par exemple en utilisant des techniques spectroscopiques, ou la voltampérométrie cyclique) (Schéma 60).<sup>295,296</sup>

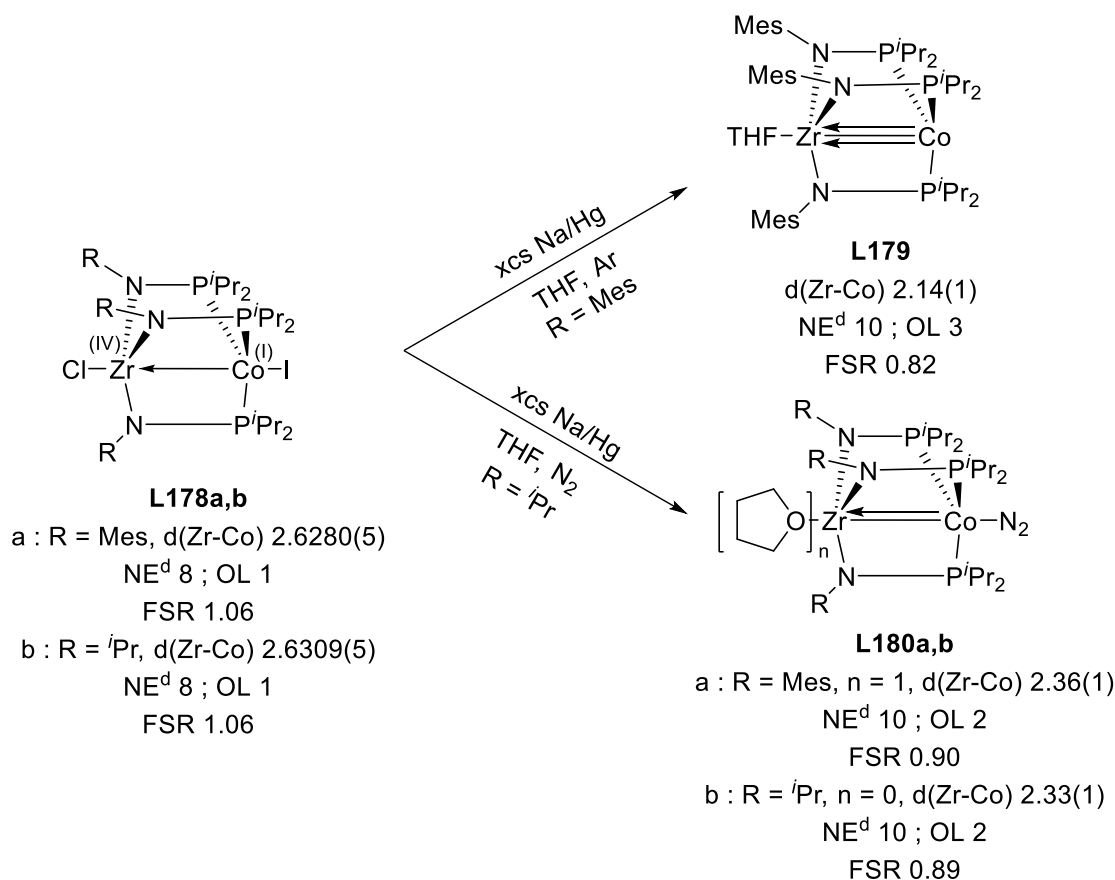


Schéma 60 : Complexes C<sub>3</sub>-symétriques Zr-Co

Ainsi, les degrés d'oxydation attribuables à Zr et Co dans **L178** sont respectivement de +IV et +I sans ambiguïté ;<sup>297</sup> la liaison M-M' est décrite comme dative mais tend à gagner en caractère covalent lorsque la réduction est effectuée. Il est en revanche possible d'imaginer plusieurs degrés d'oxydation pour **L179** et **L180**. Pour **L179**, l'écriture Zr(IV) / Co(-I) (**A**) décrit le mieux les interactions électroniques entre les métaux, tandis que l'écriture Zr(III) / Co(0) (**B**) est la plus représentative de la réactivité de ces composés (Figure 58).<sup>295</sup> Le formalisme que nous choisirons d'utiliser dans ce manuscrit se comprend tel qu'une liaison normale covalente entre deux métaux est polarisée et donc que le métal riche agit comme ligand X par rapport au métal pauvre. Ce formalisme a l'avantage d'alléger la schématisation des complexes en omettant l'écriture de charges formelles sur chaque métal.

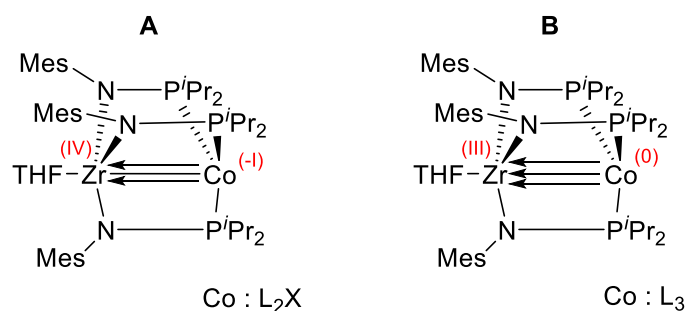


Figure 58 : Ecritures possibles des degrés d'oxydation de **L179**

Il est par ailleurs intéressant de noter que la coordination de N<sub>2</sub> au cobalt dans **L180** requiert une part de rétro-donation des orbitales d engagées dans le recouvrement  $\pi$  avec les orbitales d de Zr, ce qui a pour conséquence la diminution de l'ordre de la liaison Zr-Co dans **L180** comparé à **L179**. Toutefois, en raison de la labilité de N<sub>2</sub>, la réactivité de **L179** et **L180** est quasiment identique.<sup>297,298</sup>

Parmi les nombreux articles publiés par la groupe de Thomas,<sup>299,300</sup> on retrouve les analogues Ti des complexes de zirconium précédemment présentés (Figure 59). Il est intéressant de noter que les complexes **L181** et **L185** possèdent tous deux une triple liaison M-M' quand **L182**, **L183** et **L184** possèdent une double liaison M-M'. L'OL de l'interaction Ti-Co varie en fonction des ligands additionnels portés par les métaux, ce qui permet un contrôle fin de la structure électronique de l'édifice bimétallique.

## Chapitre II

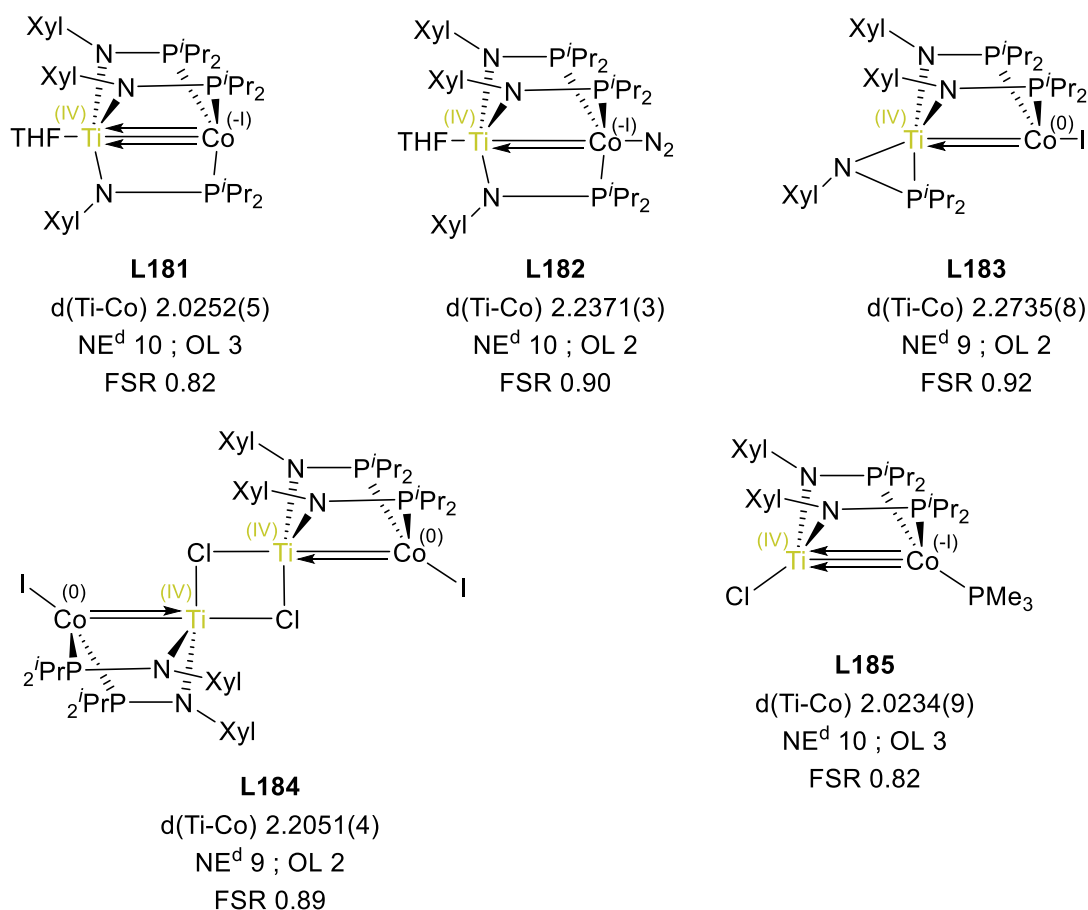


Figure 59 : Complexes hétérobiméalliques Ti-Co à multiple liaison M-M'

Nous allons maintenant présenter les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de l'étude de la réactivité de LX. Nous montrerons notamment en quoi un ligand BIPP, de par l'ambiphilie de son phosphore, permet d'obtenir des complexes hétérobiméalliques des groupes 4 et 9.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Synthèse du complexe Ti-BIPP

Le complexe Ti-BIPP cible a été synthétisé à partir du prolégand bis(iminophosphoranyl)phosphure de lithium **L187-Li** initialement publié par Schmidpeter.<sup>301,241</sup> La synthèse de ce prolégand est réalisée à l'échelle multigrammes, avec des rendements modérés à bons, par réaction entre une aminophosphine déprotonnée (**L186-Li**) et le phosphore blanc P<sub>4</sub> avec un ratio 1 : 2 dans le dioxane à 100°C pendant 3 jours (Schéma 61).

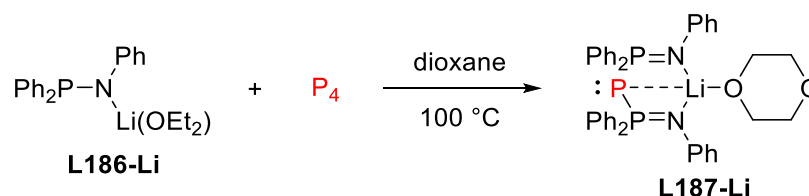


Schéma 61 : Synthèse du ligand BIPP **L187-Li**

Nous avons ensuite réalisé la complexation de **L187-Li** au complexe de Mountford (**L188**)<sup>241,302</sup> selon la procédure de complexation des ligands BIPMH au titane précédemment décrite (Schéma 62).<sup>250</sup>

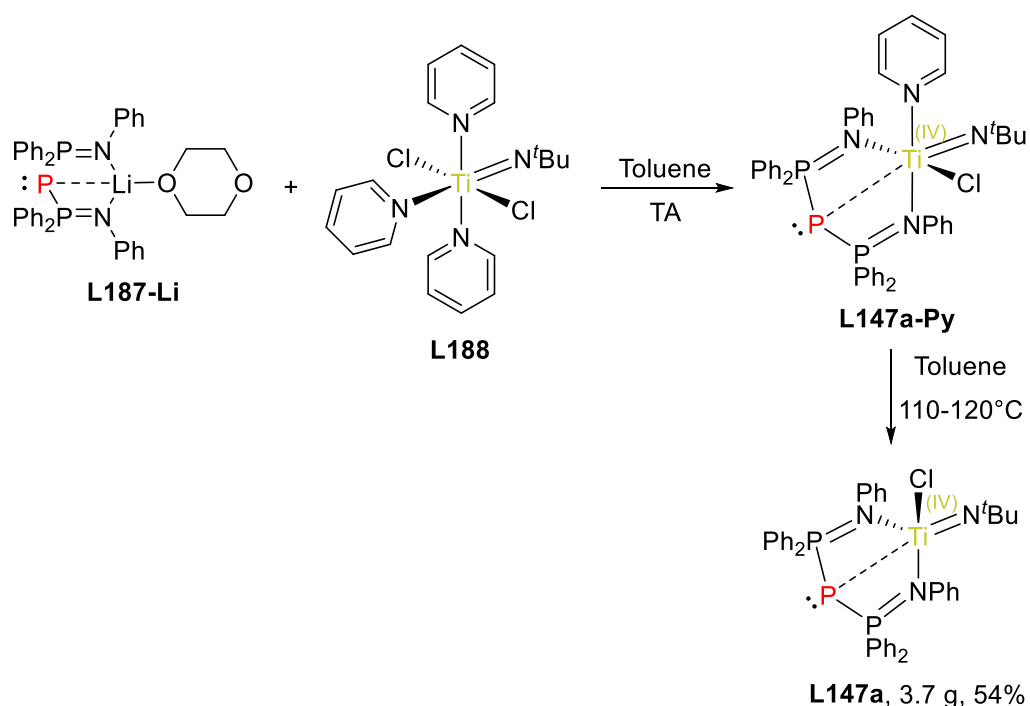


Schéma 62 : Synthèse du complexe Ti-BIPP **L147a**

Les complexes possédant une liaison Ti-imido, comme le composé Ti-BIPMH analogue,<sup>250</sup> étant connus pour réaliser les réactions d'hydroamination d'alcynes, la réactivité du composé **L147a** a été étudiée en présence d'alcynes vrais et le Dr Adrien Normand a découvert que l'insertion du phénylacétylène dans la liaison Ti=N mène au réarrangement du ligand BIPP. Nous avons donc choisi d'utiliser une variété d'alcynes vrais pour étudier cette réaction.

## 2.2. Réarrangement du ligand BIPP – Synthèse de complexes NPN' à motif « PPN »

## 2.2.1. Les alcynes utilisés

Le composé **L147a** ne permet pas de catalyser la réaction d'hydroamination du phénylacétylène. Après avoir tenté la réaction entre **L147a** et le phénylpropyne ou encore le diphénylacétylène, nous avons constaté que seuls les alcynes vrais peuvent réagir avec le composé **L147a** par cycloaddition [2+2] avec la liaison Ti=N, menant à des complexes de réarrangement suite à la rupture d'une liaison P-P. L'interaction électrostatique entre le phosphore A et le titane devient une liaison covalente lors du réarrangement. Les atomes de phosphores ont été notés afin de mieux suivre leur évolution spectroscopiquement (Schéma 63). L'utilisation de N,N-diméthylpropargylamine ou d'un alcyne vrai chiral, synthétisé par le docteur Benjamin Rousselle durant sa thèse dans l'équipe, mènent à un mélange complexe de produits (voir section 4.2.6).

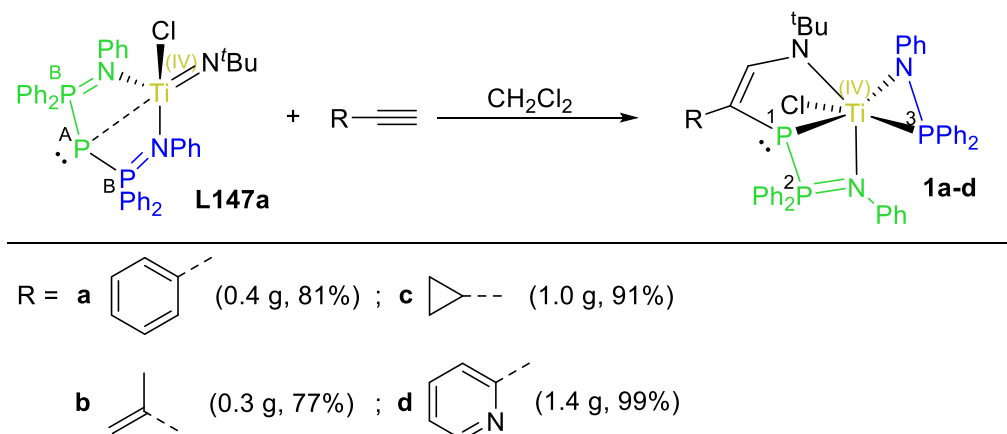


Schéma 63 : Formation des complexes de réarrangement

On note que **1a**, **1b**, **1c** et **1d** sont formés pour des temps de réaction de respectivement 20h, 7j, 9j et 10h, ainsi la désactivation de l'alcyne par un substituant électroattracteur tend donc à accélérer la vitesse de cette réaction.

Le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  des composés **1** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz, 298K) diffère de celui du composé **L147a** tel que le système initial doublet ( $\text{P}_\text{B}$ ) : triplet ( $\text{P}_\text{A}$ ) avec pour ratio 2 : 1 devient un système doublet ( $\text{P}_2$ ) : singulet ( $\text{P}_3$ ) : doublet ( $\text{P}_1$ ) avec un ratio 1 : 1 : 1 (Figure 60).



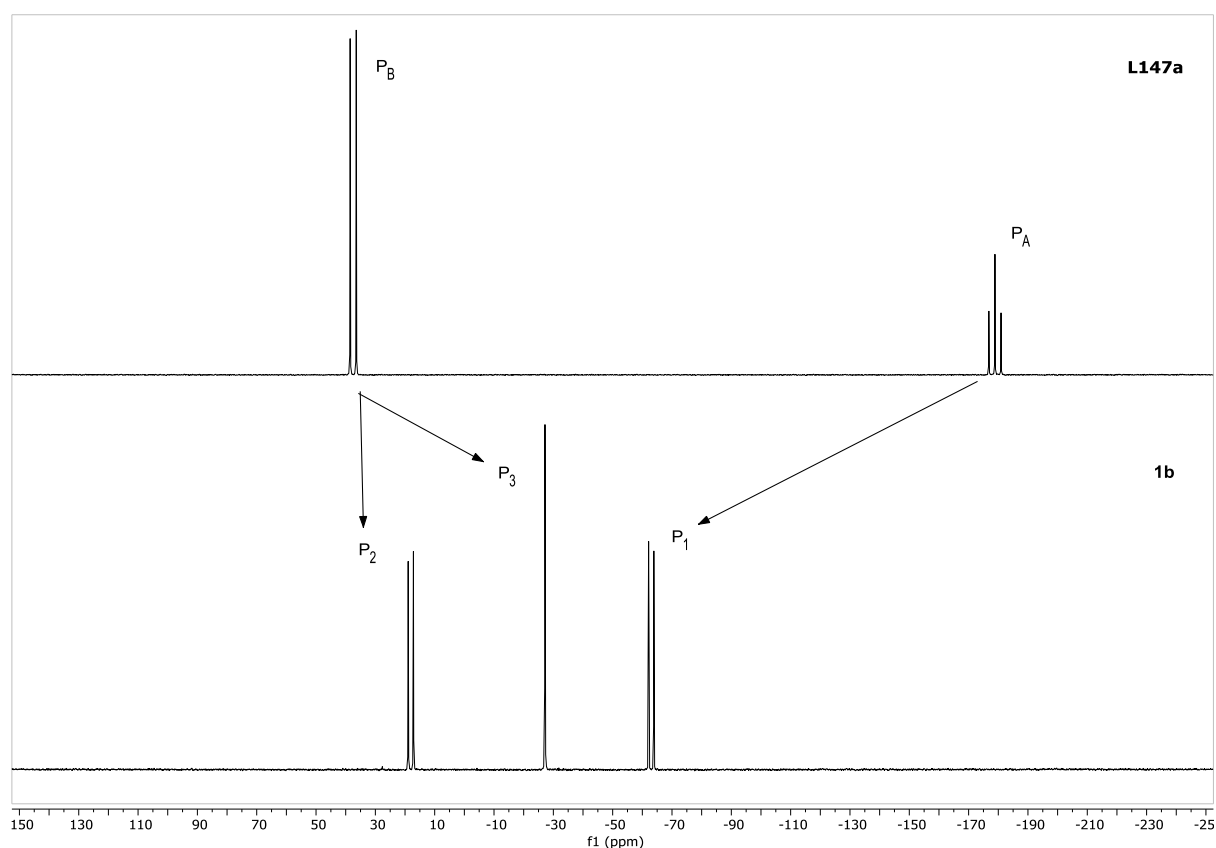
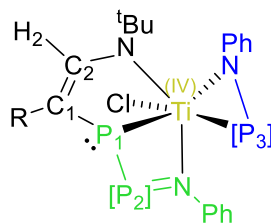


Figure 60 : Comparaison des spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  des composés **L147a** et **1b**

Le tableau 4 référence les différentes données spectroscopiques des composés **1**. Le doublet de doublet attribuable au proton H2, résultant du couplage avec les noyaux de phosphore présents dans le squelette du ligand, est particulièrement déblindé (7.5-8.6 ppm). Le déplacement chimique de ce proton semble corrélé avec la nature électronique du groupement R. Ainsi, il est le plus blindé pour R = cyclopropyl (**1c**) et le plus déblindé pour R = 2-pyridyl (**1d**). Le carbone C2 est également fortement déblindé et résonne entre 152 ppm et 160 ppm en suivant la même tendance que le proton H2 vis-à-vis de la nature électronique du groupement R. Le signal du carbone quaternaire C1 quant à lui est particulièrement blindé (109-116 ppm) et suit une tendance inverse au signal de C2. Pour les atomes de phosphores P1, P2 et P3, aucune tendance n'est observée. On remarque cependant que la plage des déplacements chimiques ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) des signaux des composés **1** ( $\Delta\delta = 80.3$  ppm) est bien moins étendue que celle de **L147a** ( $\Delta\delta = 216.4$  ppm). Le noyau de P1 notamment résonne entre -62 ppm et -67 ppm pour les composés **1** quand le noyau du phosphore central du ligand BIPP de **L147a** résonne à -178.9 ppm. On remarque également que les constantes de couplage  $^1J_{\text{PP}}$  des composés **1** sont importantes (336-357 Hz) bien qu'elles restent plus faibles que pour **L147a** (416 Hz).

## Chapitre II

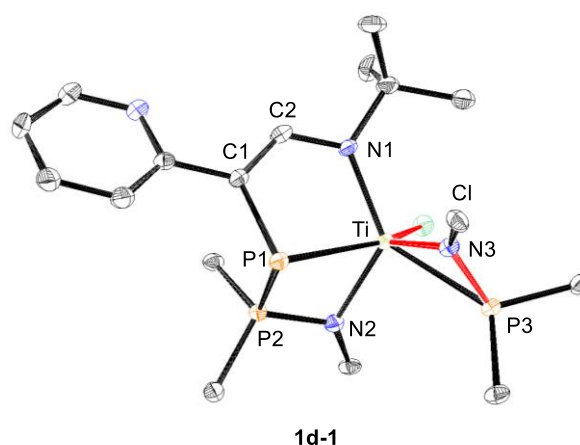
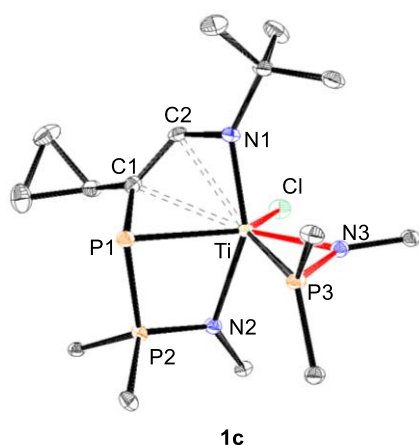
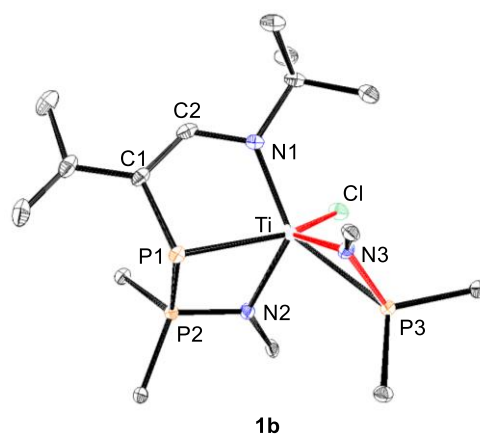
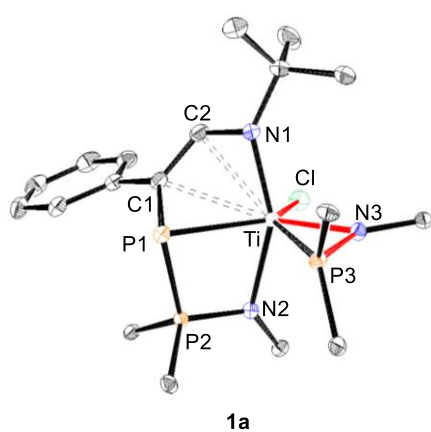


	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d</b>
$\delta_{C1}$	111.0	114.7	116.2	109.5
$\delta_{C2}$	153.0	157.5	152.4	159.5
$\delta_{H2}$	7.97	7.60	7.52-7.46	8.60
$\delta_{P1}$	-62.3	-67.2	-63.0	-64.4
$\delta_{P2}$	19.1	20.1	18.0	17
$\delta_{P3}$	-29.9	-22.6	-27.2	-27.1
$^1J_{P1P2}$	350	336	357	347
$^2J_{P1P3}$	6.8	7.2	7.3	N.A.
$^3J_{P2P3}$	7.0	7.3	6.5	N.A.

Tableau 4 : Paramètres RMN sélectionnés pour **1a-d**. Valeurs de  $\delta$  en ppm, valeurs de  $J$  en Hz.

Des monocristaux adaptés à la cristallographie par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par diffusion lente à  $-18^\circ\text{C}$  de pentane dans une solution concentrée des composés **1b-d** dans le dichlorométhane. Des cristaux du composé **1a** ont été préalablement obtenus par le Dr Adrien Normand d'une manière similaire. Le titane ne possède que des atomes chimiquement inéquivalents dans sa sphère de coordination et le phosphore qui lui est lié est fortement pyramidalisé,<sup>303</sup> ce qui rend ces deux atomes chiraux. Généralement, les phosphores métalliques sont plans pour un métal  $d^0$ , cette pyramidalisation est donc inattendue.<sup>51,304</sup> Si ces complexes, munis de deux centres de chiralité, peuvent en théorie se présenter sous la forme de deux paires de diastéréoisomères, ils cristallisent sous la forme d'un unique diastéréoisomère, ce qui rejoint notre observation en solution. Concernant **1d**, deux énantiomères d'un même diastéréoisomère sont présents dans la maille ; seul **1d-1** sera présenté au vu des similitudes entre les géométries de **1d-1** et **1d-2**.

Afin de simplifier le propos à venir, le fragment N3-P3 sera considéré ici comme occupant seulement un site de coordination. Les complexes **1a** et **1c** peuvent alors être décrits comme des bipyramides trigonales distordues, où le ligand NPN' adopte un mode de coordination type *mer*- et l'angle de morsure N1-Ti-N2 est proche de  $150^\circ$ . La liaison Ti-Cl de ces complexes est quasiment parallèle à la liaison N3-P3 (angle dièdre en rouge sur les figures ORTEP). La sphère de coordination du titane est alors complétée par une interaction (a priori non covalente) avec C1 et C2 : en effet, la distance entre ces atomes et le titane est légèrement supérieure à la somme des rayons covalents ( $\text{Ti-C}_{sp^2} = 2.43 \pm 0.10 \text{ \AA}$ ) (Tableau 5).<sup>262</sup>



	<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>1c</b>	<b>1d-1</b>	
<b>1a,c &gt; 1b,d</b>	C1-C2	1.375(3)	1.355(2)	1.378(4)	1.352(4)
	Ti-N2	2.1635(16)	2.0774(12)	2.194(2)	2.104(2)
	Ti-N3	2.0165(16)	1.9739(12)	2.023(2)	1.983(2)
	Ti-Cl	2.3864(6)	2.3555(4)	2.4072(8)	2.3440(8)
	P1-P2	2.1541(7)	2.1340(5)	2.1471(9)	2.1376(10)
	N1-Ti-N2	153.73(7)	128.25(5)	152.79(9)	125.99(9)
	P3-N3-Ti-Cl <sup>[b]</sup>	-168.12(5)	-53.05(6)	167.03(8)	-52.94(12)
<b>1a,c &lt; 1b,d</b>	Ti-C1	2.661(2)	3.2716(15)	2.520(3)	3.308(3)
	Ti-C2	2.514(2)	2.9532(16)	2.427(3)	2.985(3)
	Ti-N1	1.9765(16)	1.9992(12)	1.971(2)	2.009(2)
	Ti-P1	2.5496(6)	2.5987(5)	2.5369(8)	2.5904(8)
	Ti-P3	2.4394(6)	2.5450(5)	2.4490(8)	2.5262(8)
	P3-N3	1.6520(16)	1.6690(12)	1.650(2)	1.663(2)
	$\Sigma\alpha$ (P1)	251.58(10)	270.92(8)	246.07(12)	270.90(13)
P2-N2	1.6297(16)	1.6261(12)	1.623(2)	1.630(2)	
C1-P1-P2 <sup>[b]</sup>	101.90(7)	99.89(5)	99.59(9)	99.32(9)	

Tableau 5 : Paramètres structuraux sélectionnés pour **1a-d**. Longueurs de liaisons en Å, angles en °. Les hydrogènes et les phényles portés par les phosphores et les azotes ont été omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont données à 50% de probabilité.

## Chapitre II

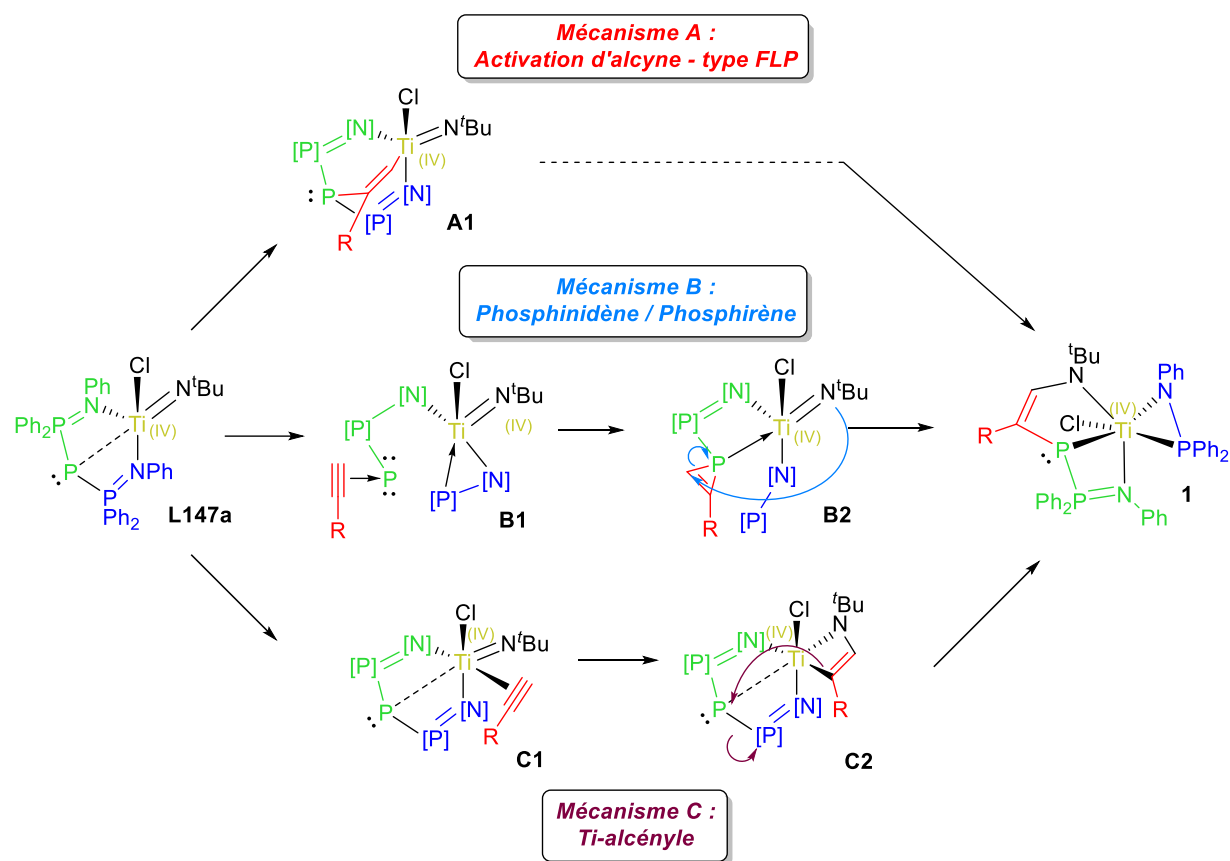
La géométrie du ligand NPN' P-chirogénique semble dépendre de la présence (ou l'absence) d'une interaction entre Ti et les carbones oléfiniques C1 et C2. La géométrie des complexes **1b** et **1d** est encore plus distordue avec un angle de torsion P3-N3-Ti-Cl d'environ  $-50^\circ$  et un angle de morsure N1-Ti-N2 compris entre  $125^\circ$  et  $128^\circ$ . Dans ces complexes, l'absence d'interaction entre Ti et les carbones oléfiniques entraîne une géométrie moins contrainte du ligand et un mode de coordination s'éloignant du type *mer*- précédent. La géométrie du ligand semble surtout attribuable à des différences conformationnelles, qui font ressortir deux groupes distincts (**1a** et **1c** d'une part, **1b** et **1d** d'autre part).

Les ligands phosphore sont rares en chimie du titane IV comme nous l'avions rapidement mentionné au chapitre 1. La liaison Ti-P1 des complexes **1a-d** ( $2.565 \pm 0.035 \text{ \AA}$ ), dont la distance est tout juste comprise dans la gamme des sommes des rayons covalents du titane et du phosphore ( $2.67 \pm 0.11 \text{ \AA}$ ),<sup>262</sup> est bien plus courte que la liaison Ti-P du complexe **L147a** ( $3.0308(7) \text{ \AA}$ ). Ceci suggère que cette liaison est covalente et polarisée, contrairement à l'interaction majoritairement électrostatique de la liaison Ti-P de **L147a**. Cette liaison titane-phosphore semble être rendue possible par l'expansion du ligand (d'un cycle à 5 atomes à un cycle à 6 atomes) et à la substitution sur P1 d'un phosphinoamidure par un substituant plus donneur.

### 2.2.2. Etude mécanistique

Plusieurs mécanismes de formation des complexes **1** semblent envisageables à ce stade. Afin de rationaliser le mécanisme le plus probable de cette réaction, des calculs DFT ont été réalisés par Prof. Paul Fleurat-Lessard pour la formation de **1a** avec R = Ph (Schémas 64 et 65). Le mécanisme **A** serait initié par l'activation de l'alcyne entre le phosphore central du BIPP et le titane (FLP) de **L147a**. L'instabilité de l'intermédiaire **A1** ( $14.8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) semble cependant réfuter ce mécanisme.

Le mécanisme **B** serait initié par la rupture d'une liaison P-P et coordination de l'alcyne au phosphore central du ligand BIPP pour former le phosphinidène **B1**. La cycloaddition [2+1] mènerait au phosphirène **B2** qui, par attaque nucléophile, mènerait au complexe **1a**. Ce mécanisme ne semble pourtant pas opérationnel car l'état de transition correspondant à la formation de **1a** à partir de **B2** est bien trop élevé ( $43.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).



Le mécanisme C, le plus probable, est initié par une coordination de l'alcyne au titane (**C1**), suivi d'une cycloaddition [2+2] entre l'alcyne et la fonction Ti=N menant à l'intermédiaire **C2**. L'attaque nucléophile du ligand alcényle sur le phosphore central mène au diastéromère **1a'**, produit cinétique, qui par isomérisation (12.9 kcal.mol<sup>-1</sup>) donne le complexe **1a** plus stable de 10.2 kcal.mol<sup>-1</sup>. La plus haute barrière énergétique de ce mécanisme est moins élevée de 19.4 kcal.mol<sup>-1</sup> que pour le mécanisme **B**. Nous avons également réalisé une étude cinétique suivie par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H qui nous a révélé une cinétique d'ordre 1 en titane et en alcyne avec  $k = 2.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  (voir section 4.2.5). Le résultat des calculs DFT montre une barrière énergétique de 23.7 kcal.mol<sup>-1</sup>, cohérente avec une cinétique d'ordre 1 en chaque réactif puisque l'équation d'Eyring nous donne une barrière énergétique expérimentale de 22.3 kcal.mol<sup>-1</sup> avec  $k = 2.9 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

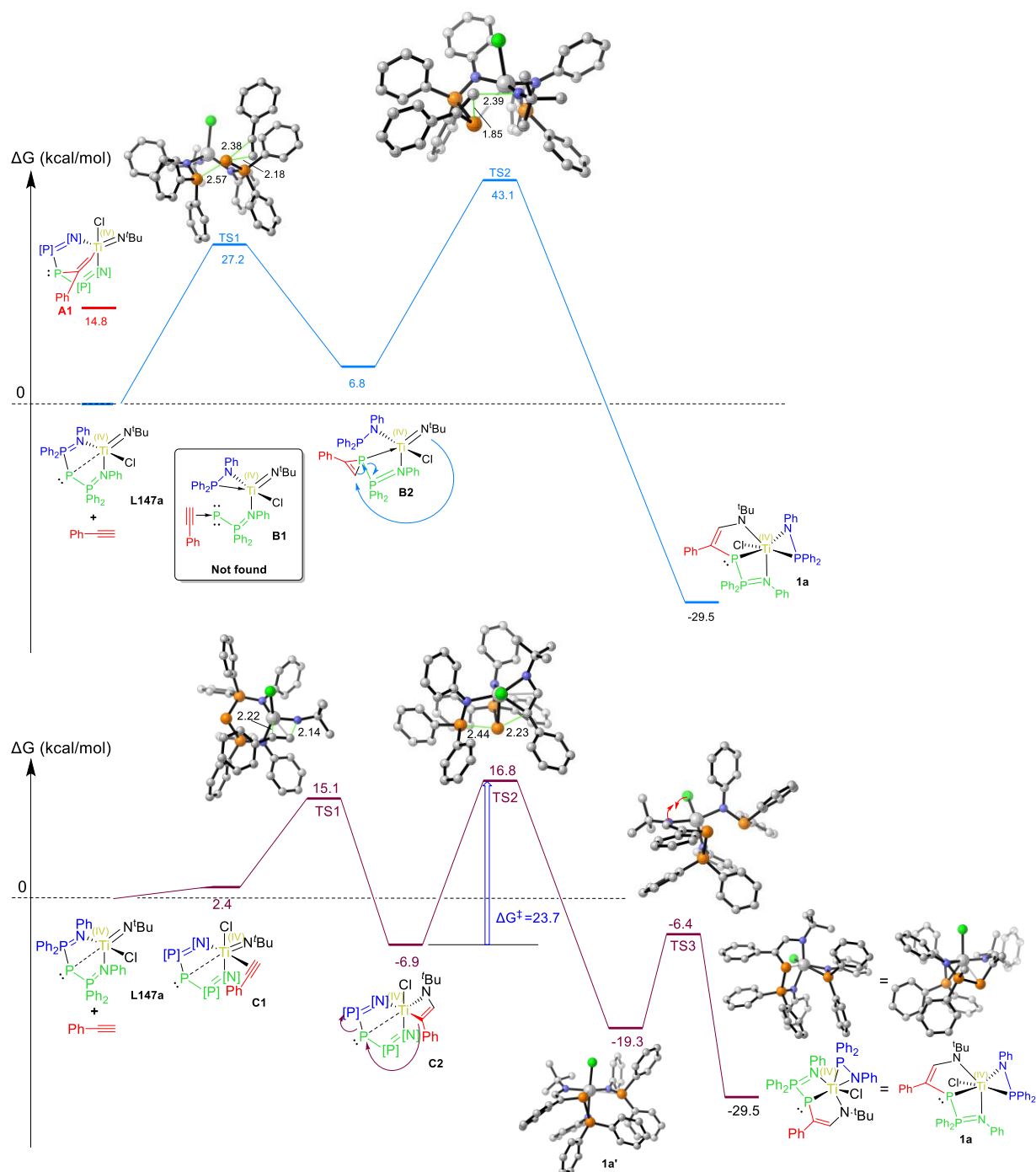


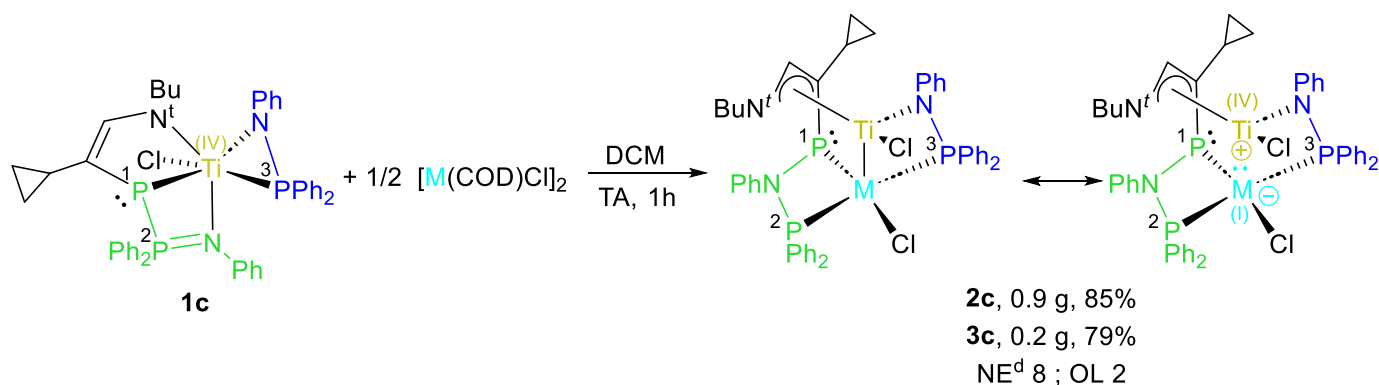
Schéma 65 : Mécanismes calculés pour la formation de **1a** (haut : **A** et **B**, bas : **C**)

Si le mécanisme **C** opère, l'absence de réactivité du phénylpropyne peut sembler contradictoire. L'intermédiaire **C2** étant plus stable que les réactifs, il devrait être possible de l'observer dans ce cas précis. Nous en concluons que la cycloaddition [2+2] devient l'étape cinétiquement déterminante avec les alcynes internes. Par ailleurs le mécanisme **C** suggère que — au vu des différents substrats utilisés — l'absence de réactivité des alcynes internes avec **L147a** est une limitation stérique plutôt qu'électronique.

## 2.3. Synthèse de complexes homo- et hétérobimétalliques

2.3.1. Réactivité de **1c** – Synthèse de complexes hétérobimétalliques

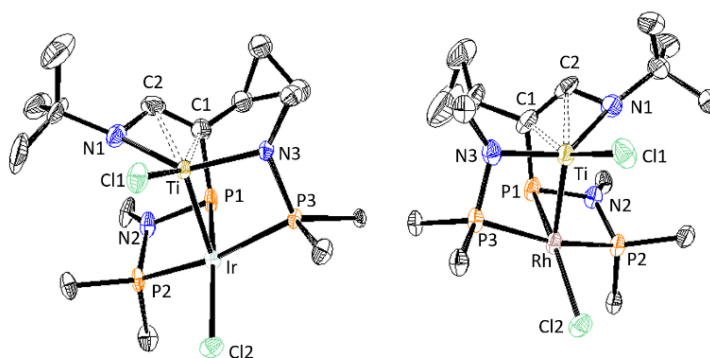
La synthèse des complexes hétérobimétalliques **2c** et **3c** a été réalisée dans le DCM à température ambiante pendant 1h en mélangeant un équivalent de **1c** et un demi équivalent de  $[M(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (Schéma 66). Lors de cette réaction, tous les phosphores se retrouvent coordonnés à Ir ou Rh et une liaison Ti-M s'est formée ; nous avons pu isoler les complexes **2c** et **3c** avec respectivement 85% et 79% de rendement.



**2c** : M = Ir, FSR = 0.90 ; **3c** : M = Rh, FSR = 0.89

Schéma 66 : Synthèse de **2c** et **3c**

Des monocristaux adaptés à la cristallographie par diffraction des rayons X ont pu être obtenus par diffusion lente à  $-18^\circ\text{C}$  de pentane dans une solution concentrée des composés **2c** et **3c** dans le dichlorométhane. Les paramètres structuraux de ces complexes sont regroupés dans le tableau 6. Le phosphore P1, le titane et le métal du groupe 9 ne possèdent que des atomes non équivalents dans leur sphère de coordination, ces trois atomes sont donc chiraux. Plusieurs diastéréoisomères pourraient théoriquement exister, les complexes **2c** et **3c** cristallisent cependant sous la forme d'un seul d'entre eux, ce qui encore une fois rejoint nos observations en solution.



	<b>2c</b>	<b>3c</b>
Ti-M	2.3210(12)	2.3009(17)
Ti-N1	2.022(6)	2.021(7)
Ti-N3	1.987(5)	1.983(7)
Ti-Cl1	2.295(2)	2.281(3)
Ti-C1	2.367(8)	2.355(9)
Ti-C2	2.384(8)	2.377(9)
M-P1	2.3331(17)	2.336(2)
M-P2	2.2997(17)	2.283(2)
M-P3	2.3529(16)	2.354(2)
M-Cl2	2.3592(16)	2.375(2)
P1-N2	1.775(6)	1.778(7)
P2-N2	1.699(6)	1.681(7)
N3-P3	1.682(5)	1.676(8)
C1-C2	1.373(12)	1.371(14)
P1-M-P2	71.19(6)	71.03(8)
P1-M-Cl2	162.55(7)	159.81(9)
P1-M-P3	97.85(6)	95.76(8)
P3-M-P2	168.53(6)	166.28(8)
Ti-M-P1	74.47(6)	74.94(7)
Ti-M-P3	72.65(5)	72.02(7)
P1-N2-P2	101.8(3)	101.7(4)
C1-P1-N2	106.7(3)	107.8(4)
$\Sigma\alpha(\text{P1})$	306.2(8)	305.1(9)
Ti-N3-P3-M	8.83 <sup>a</sup>	3.2(3)

Tableau 6 : Paramètres structuraux sélectionnés pour **2c** (gauche) et **3c** (droite). Longueurs de liaisons en Å, angles en °. Les hydrogènes et phényles ont été omis pour raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont données à 50% de probabilité. a : calculé via ORTEP

Le titane des complexes **2c** et **3c** adopte une géométrie tétraédrique déformée en admettant que le ligand  $\eta^3$ -(N1,C2,C1)-1-azaallyl n'occupe qu'un site de coordination. Le phosphore P1 est bien moins pyramidalisé que dans **1c**, attestant d'une baisse de la contrainte autour du phosphore lors du réarrangement/changement de site de coordination du ligand. Autour de l'iridium et du rhodium, la géométrie se rapproche



## Chapitre II

d'une pyramide à base carrée déformée avec des angles Ti-M-P1 et Ti-M-P3 entre 72° et 75°. Les angles P1-M-P2 (de morsure) et P1-N2-P2 issus du réarrangement, qui mesurent respectivement 71° et 102°, sont courants dans les complexes du groupe 9.<sup>305,306</sup> L'angle de torsion Ti-N3-P3-M entre 3° et 9° se trouve dans la gamme de ce qui a été observé par le groupe de Thomas pour les complexes Ti-Co (entre 1° et 13°).<sup>307</sup>

Les liaisons Ti-C1 et Ti-C2 sont bien plus courtes que pour **1c**, permettant une interaction de l'oléfine avec le titane ; le fragment N1-C2-C1 peut donc être considéré comme un ligand aza-allyle avec une hapticité de 3. La liaison N3-P3 s'est allongée après avoir été intégrée dans un cycle plus étendu, diminuant la contrainte sur ce ligand. Suite au réarrangement, la nouvelle liaison M-P1 est plus courte que la somme des rayons covalents, indiquant que P1 demeure un phosphore.<sup>308,309</sup>

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  des composés **2c** et **3c** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz, 298K) diffèrent de celui du composé **1c** tels que, lors de la coordination des phosphores au métal du groupe 9, on observe un déblindage des signaux, particulièrement prononcé pour P1, ainsi qu'un dédoublement de ces signaux dans le spectre de **3c** en accord avec la présence de constantes  $^1J_{\text{PRh}}$  (Figure 61).

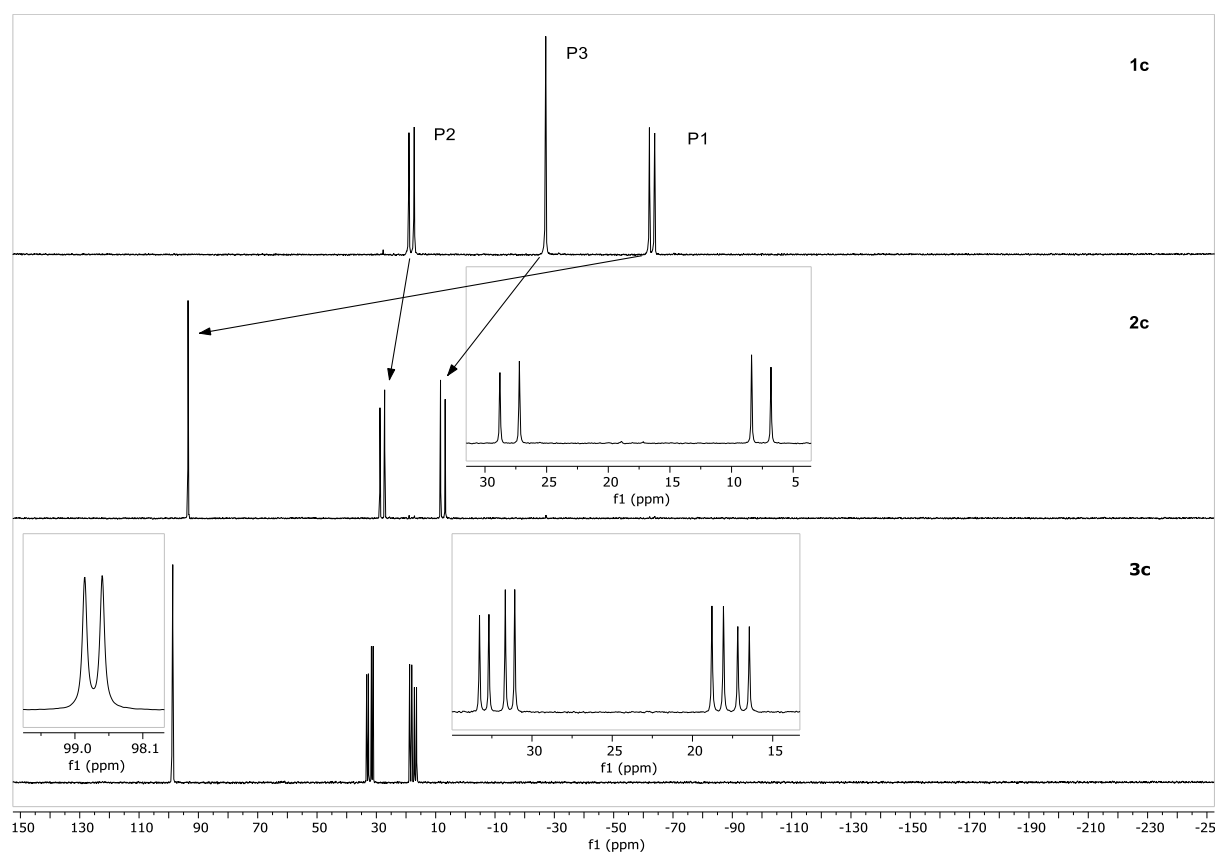


Figure 61 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2c** et **3c** comparé à **1c**

Les données spectrales relatives à **2c** et **3c** sont rassemblées dans le tableau 7. Par comparaison avec les données spectrales de **1c**, les signaux de C1 et C2 sont blindés tandis

## Chapitre II

que les signaux de H2, P1, P2 et P3 sont déblindés. Toutefois, le signal de P1 qui résonnait à -63.0 ppm pour **1c** a été particulièrement impacté par le réarrangement et sa coordination à un autre métal. Ce dernier résonne maintenant 156 ppm (**2c**) et 162 ppm (**3c**) plus haut ; un déplacement chimique dans cette zone du spectre a déjà été observé pour un complexe d'iridium porteur d'un phosphore chélatant possédant un degré de pyramidalisation équivalent (Figure 62).<sup>310</sup>

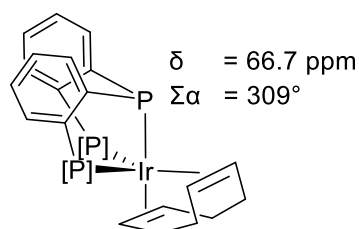


Figure 62 : Complexe d'iridium porteur d'un phosphore pyramidalisé

Les constantes de couplage  ${}^2J_{PP}$  de 320 Hz (**2c**) et 336 Hz (**3c**) sont accord avec une position *trans*- de P2 relativement à P3.<sup>309</sup> Les constantes de couplage  ${}^1J_{P2Rh}$  (119 Hz) et  ${}^1J_{P3Rh}$  (145 Hz) sont en accord avec des liaisons Rh-PR<sub>3</sub>.<sup>311-314</sup> La constante de couplage  ${}^1J_{P1Rh}$  de 47 Hz est assez faible et peut souligner la coordination entre le rhodium et un phosphore pyramidal impliqué dans un métallacyclobutane (Figure 63).<sup>313</sup>

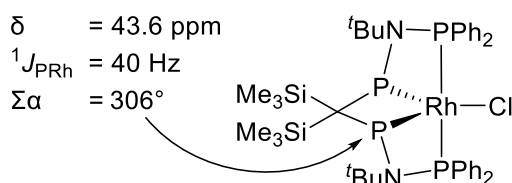
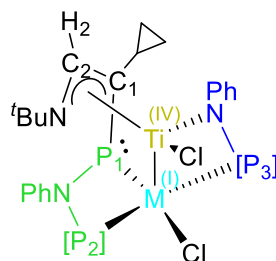


Figure 63 : Complexe de rhodium porteur d'un phosphore pyramidalisé



	<b>2c</b>	<b>3c</b>
$\delta_{C1}$	96.3	99.7
$\delta_{C2}$	145.4	144.6
$\delta_{H2}$	7.97-7.91	7.67
$\delta_{P1}$	93.5	98.8
$\delta_{P2}$	28.0	32.2
$\delta_{P3}$	7.6	17.6
$^2J_{P2P3}$	320	336
$^1J_{P1Rh}$	/	47
$^1J_{P2Rh}$	/	119
$^1J_{P3Rh}$	/	145

Tableau 7 : Paramètres RMN sélectionnés pour **2c** et **3c**. Valeurs de  $\delta$  en ppm, valeurs de  $J$  en Hz.

Les complexes **2c** et **3c** ont un NE<sup>d</sup> de 8 et mènent à une liaison M-M' avec un OL de 2 et cette double liaison est le paramètre le plus intéressant de ces complexes. Celle-ci est bien plus courte que la somme des rayons covalents<sup>262</sup> et fortement polarisée entre deux métaux du groupe 4 et 9. Le FSR de **2c** et **3c** est respectivement de 0.90 et 0.89,<sup>274</sup> cohérent avec un ordre de liaison de 2.<sup>275</sup> Des calculs DFT réalisés par le Dr E. D. Sosa Carrizo ont par ailleurs confirmé la présence d'une double liaison Ti-Ir pour **2c** où les orbitales HOMO-10 et HOMO-4 représentent respectivement une donation  $\sigma$  et  $\pi$  de l'iridium vers le titane (Figure 64). De plus, si on constate expérimentalement que l'interaction Ti-Ir est forte, le MBO (Mayer Bond Order) de 0.91 traduit une faible contribution de l'interaction  $\pi$ .

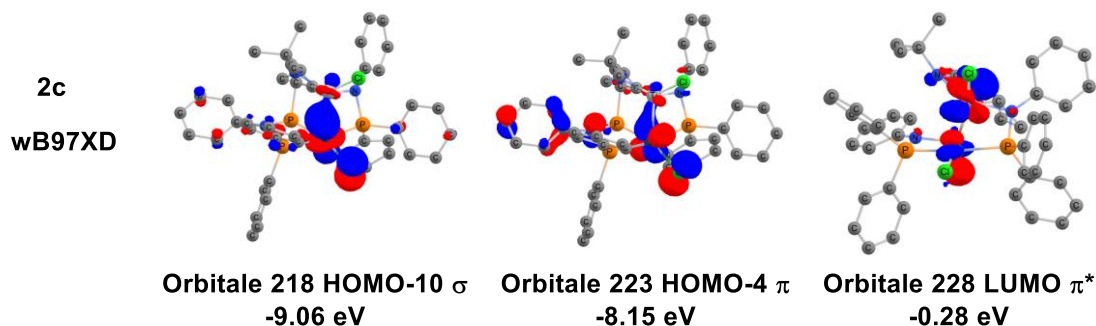


Figure 64 : OM de **2c** calculées au niveau théorique wB97XD/def2-svp

## Chapitre II

En ce qui concerne la formation des complexes **2c** et **3c**, plusieurs cas de ligands bidentes de type PPN sont connus pour se réarranger en ligands PNP lors de leur coordination à un métal de transition de la droite du tableau périodique.<sup>315-318</sup> Une analogie entre le réarrangement que nous observons dans la formation de **2c** et **3c** et les réarrangements observés dans la littérature peut être réalisée (Schéma 67).

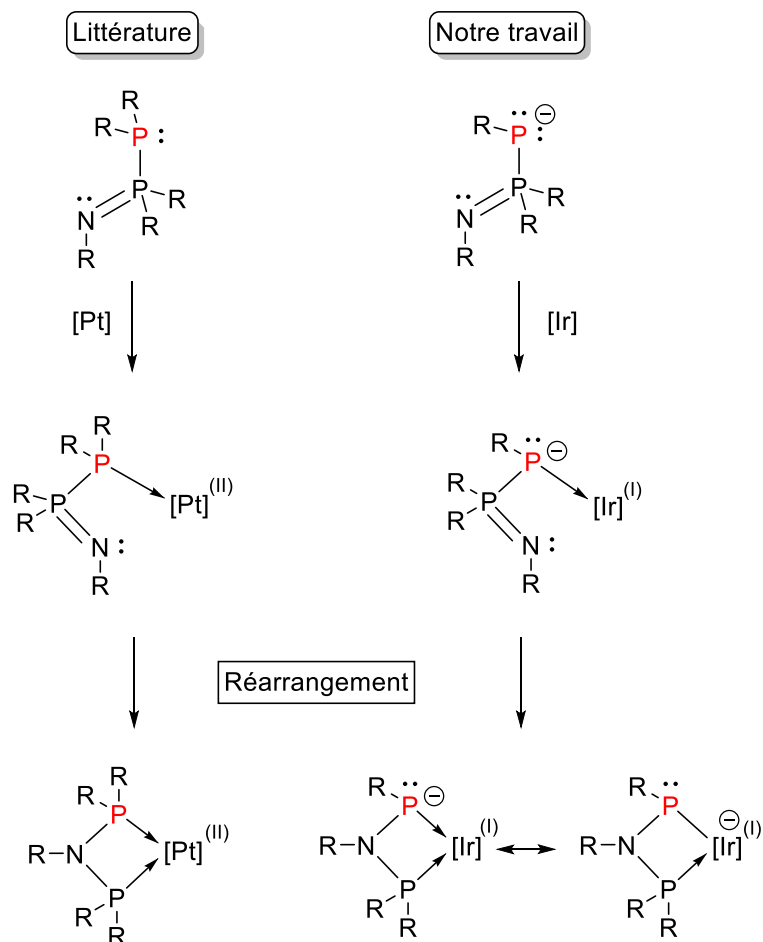


Schéma 67 : Analogie entre les réarrangements PPN vers PNP de la littérature avec nos cas d'étude

Bien qu'aucun calcul DFT n'ait été réalisé pour cette réaction, nos observations concernant la réactivité des complexes **1** et cette hypothèse de réarrangement tirée de la littérature nous permettent de proposer un mécanisme de formation de ces complexes hétérobimétalliques **2c** et **3c** (Schéma 68). La transmétallation de **P3** de **Ti** vers **M** suivie de la coordination de **P1** à **M** aurait pour effet de libérer une molécule de cyclooctadiène et de former un premier intermédiaire bimétallique. Le réarrangement du motif **PP'N** en **PNP'** s'effectuerait, entraînant la coordination de **P2** à **M**, suivie de la rupture hétérolytique de la liaison **P1-Ti** afin de former une liaison covalente entre **P1** et **M**. Une liaison fortement polarisée métal-métal serait alors créée grâce à l'importante richesse électronique de **M** afin de former les complexes **2c** et **3c**.

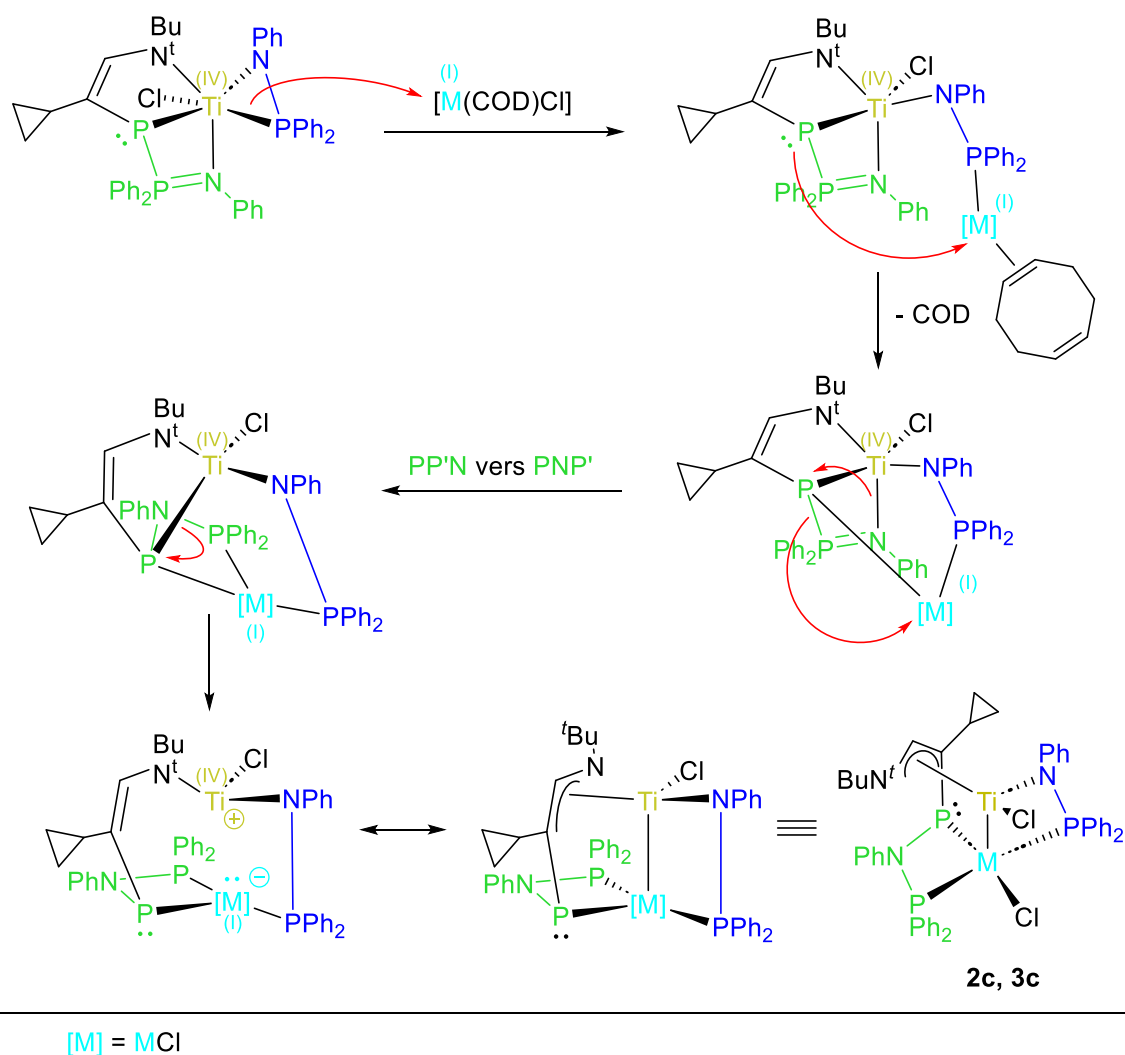


Schéma 68 : Mécanisme proposé pour la formation des complexes **2c** et **3c**

## 2.3.2. Réactivité du complexe **1d**

### 2.3.2.1. Réaction avec $[Ir(COD)Cl]_2$

La réaction entre **1d** et un équivalent de  $[Ir(cod)Cl]_2$  dans les mêmes conditions de formation que **2c** mené à un résultat similaire bien que deux diastéréoisomères sont observés par spectroscopie RMN  $^{31}P\{^1H\}$ , chacun caractérisé par un système doublet : doublet de doublet : doublet (Figure 65).

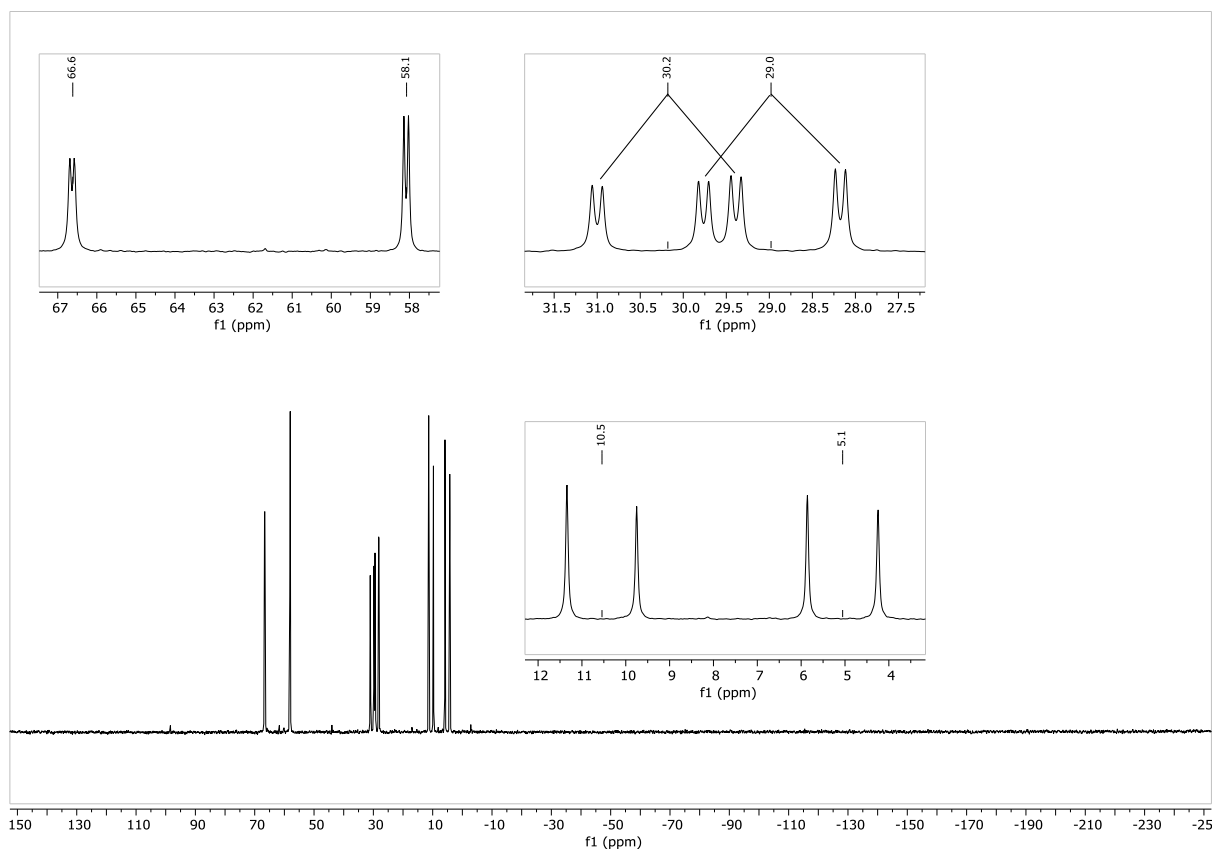


Figure 65 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de la réaction entre **1d** et  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de cette même réaction permet d'observer les signaux caractéristiques de cyclooctadiène libre ainsi que de protons diastérotopes ne pouvant ici qu'appartenir à un cyclooctadiène coordonné à une molécule métallique chirale (Figure 66).

## Chapitre II

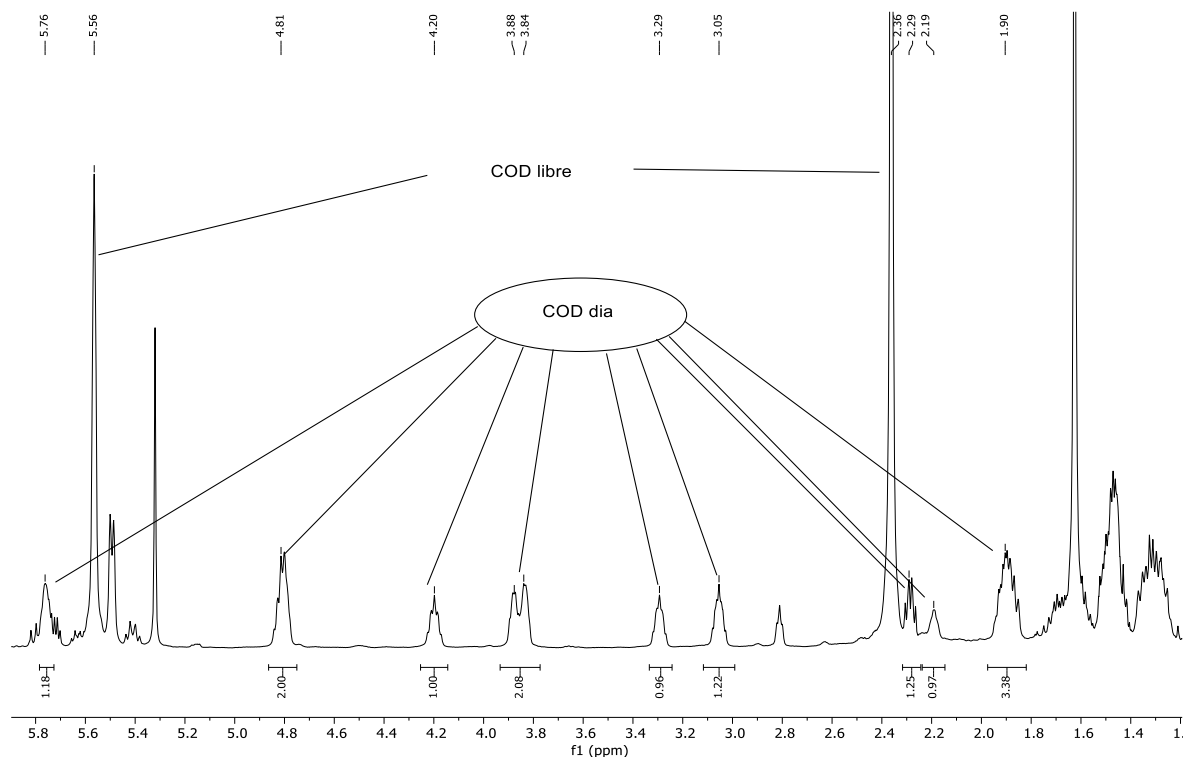


Figure 66 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de la réaction entre **1d** et  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$

Bien que ces molécules n'aient pas pu être caractérisées par DRX, sur la base de nos observations concernant **2c** et **3c**, elles doivent ainsi être composées de trois parties métalliques :  $\text{IrCl}$ ,  $\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}$  et d'un atome de titane, sachant que chaque métal ainsi que le phosphore sont chiraux. Si notre intuition est la bonne concernant cette structure, les deux diastéréoisomères se distingueraient par une sphère de coordination différente autour de l'iridium porteur du cyclooctadiène, en admettant la structure autour du corps Ti-Ir suffisamment robuste pour être inchangée (Figure 67).

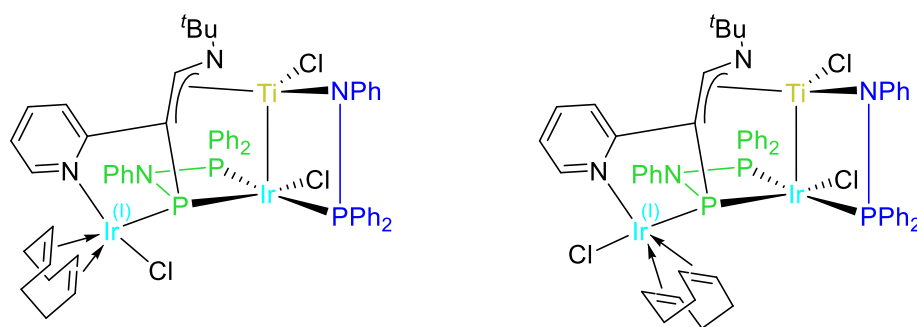


Figure 67 : Structures proposées pour les produits de la réaction de **1d** +  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  sur la base de nos observations

### 2.3.2.2. Réaction avec l'aniline

Le complexe **1d** a été testé en hydroamination catalytique d'alcynes dans le benzène à température ambiante en présence de phénylacétylène et d'aniline mais ce

## Chapitre II

dernier n'a pas démontré d'activité pour cette réaction. L'analyse d'un spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de cette réaction a cependant montré la disparition des signaux de **1d** ainsi que l'apparition d'aminophosphine  $\text{Ph}_2\text{PNHPh}$  **L186-H**, indiquant que le ligand phosphinoamidure N3-P3 de **1d** a été perdu. Dans le but de vérifier si une nouvelle liaison Ti-imido a été formée, la réaction entre **1d** et l'aniline à température ambiante dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a été menée. Après 30 minutes, on note l'apparition de l'aminophosphine **L186-H**. Au bout d'un jour, la disparition de **1d** laisse place à un mélange de deux diastéréoisomères dont les signaux ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) disparaissent durant les quatre jours suivants dans le tube RMN ; on note par ailleurs que des cristaux apparaissent sur la paroi de ce dernier. La structure de **4d** a été confirmée par analyse DRX. On remarque que le composé **4d** a subi un réagencement du ligand NPN' en NPN'' suite à la protonation du groupement N<sup>t</sup>Bu, alors remplacé par le groupement pyridyl dans la sphère de coordination du titane (Schéma 69).

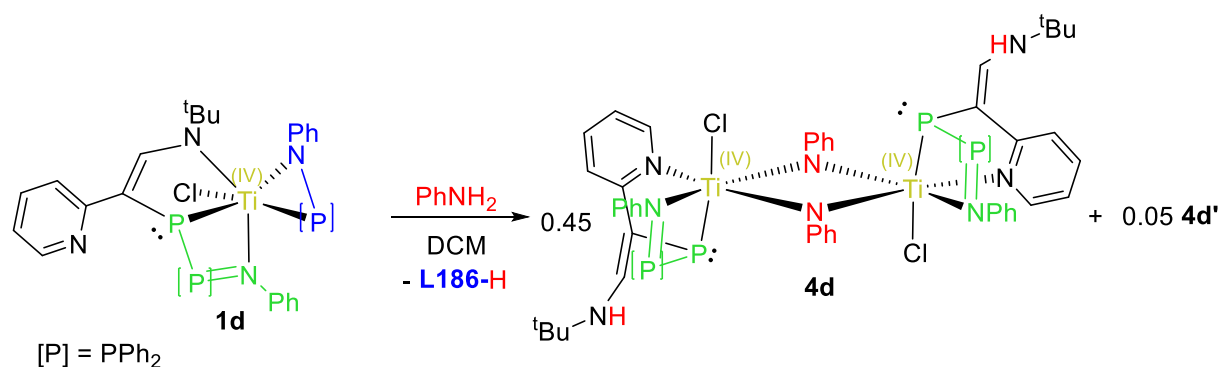


Schéma 69 : Synthèse de **4d** et **4d'**

Les cristaux obtenus ne sont solubles que dans la pyridine, or le signal N-H de pyridinium-d5 n'est pas distingué par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Puisqu'il nous est impossible de savoir à ce stade quelle réactivité **4d** et **4d'** présentent au contact de la pyridine, on appellera **A** et **B** les formes solvatées respectives des diastéréoisomères **4d** et **4d'** obtenus. Par spectroscopie RMN, on observe un ratio de 90:10 entre **A** et **B**, et ainsi on estime un ratio identique entre **4d** et **4d'** (Figure 68). Ces composés évoluent cependant relativement rapidement dans la pyridine vers deux autres diastéréoisomères que nous n'avons pas pu identifier, ici encore accompagnés d'aminophosphine **L186-H**.



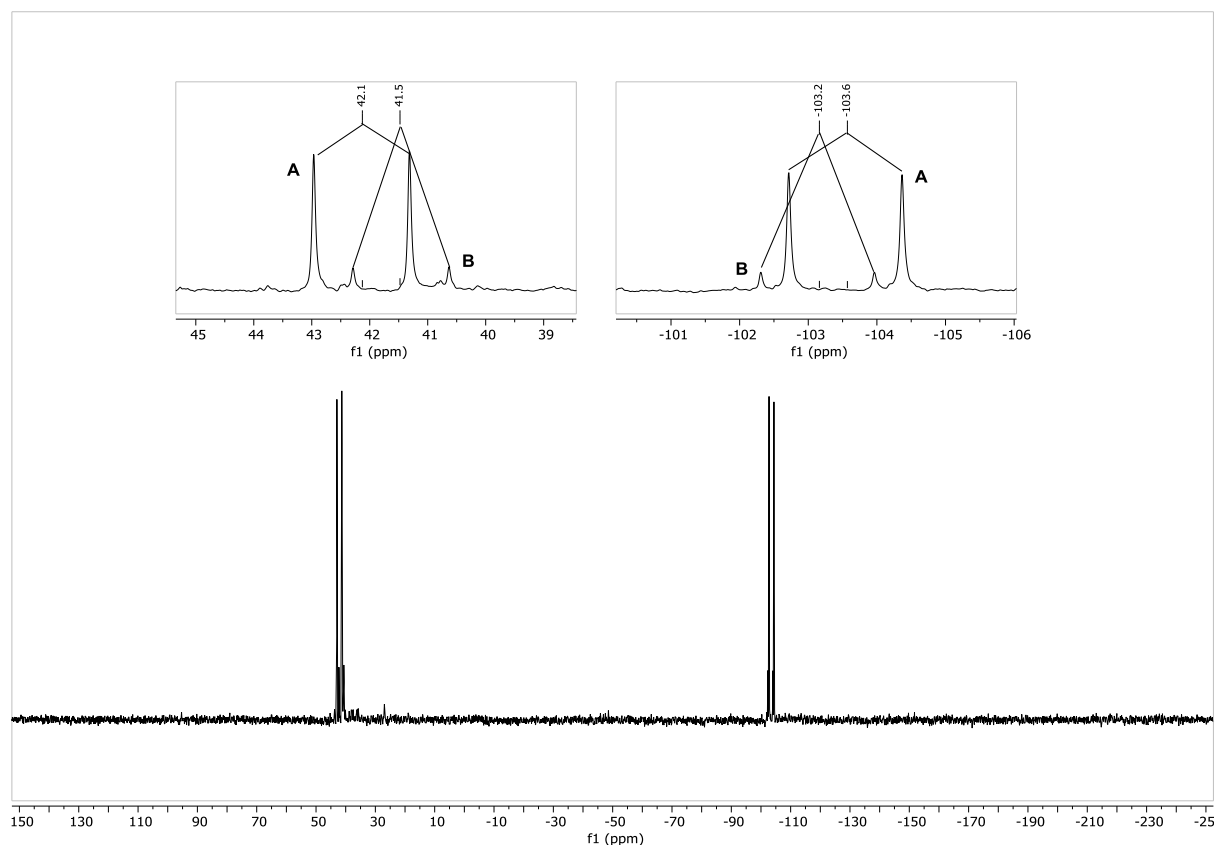


Figure 68 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de A+B, Pyridine- $d_5$ , 202 MHz, 298K

Les paramètres de la structure de **4d** obtenue par DRX sont donnés dans le tableau 8. Chacun des deux atomes métalliques est au centre d'un octaèdre déformé avec des angles Cl1-Ti1-P11 et Cl2-Ti2-P21 de respectivement  $164^\circ$  et  $162^\circ$ . Un complexe dimérique analogue présentant deux octaèdres déformés a par ailleurs été publié (Figure 69).<sup>319</sup>

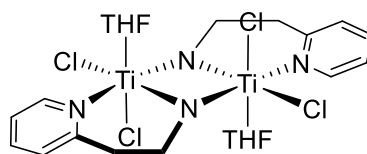
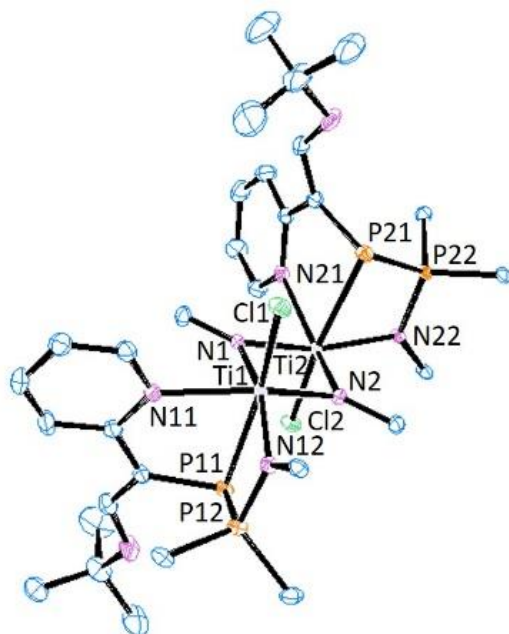


Figure 69 : Complexe analogue à **4d**

Les azotes N1 et N2 adoptent une géométrie trigonale plane (somme des angles de  $360^\circ$ ) où les angles N1-Ti-N2 entre  $96^\circ$  et  $97^\circ$  sont relativement faibles comparé aux  $120^\circ$  attendus pour ce type de géométrie. Les liaisons Ti-P sont à peine plus courtes que celle de **1d-1**, ce qui suggère que la nature de cette liaison n'a pas changé. Les phosphures P11 et P21 sont encore une fois fortement pyramidalisés, et chiraux, avec une somme des angles respectivement de  $276^\circ$  et  $275^\circ$  ce qui semble être dû à la géométrie type *fac*-adoptée par le ligand NPN''.



<b>4d</b>		<b>4d</b>	
Ti1-P11	2.5568(18)	Ti2-P21	2.5723(18)
Ti1-N11	2.316(5)	Ti2-N21	2.300(5)
Ti1-N12	2.155(5)	Ti2-N22	2.169(5)
Ti1-Cl1	2.3876(17)	Ti2-Cl2	2.3877(17)
Ti1-N1	1.937(5)	Ti2-N1	1.937(5)
Ti1-N2	1.917(5)	Ti2-N2	1.938(5)
P11-P12	2.148(2)	P21-P22	2.157(2)
$\Sigma\alpha(\text{P11})$	276.11(13)	$\Sigma\alpha(\text{P21})$	274.87(10)
Cl1-Ti1-P11	164.16(7)	Cl2-Ti2-P21	162.22(7)
Ti1-N1-Ti2	96.4(2)	Ti2-N2-Ti1	97.1(2)
$\Sigma\alpha(\text{N1})$	359.80(10)	$\Sigma\alpha(\text{N2})$	359.90(10)
N11-Ti1-N12	85.90(19)	N22-Ti2-N21	84.24(18)

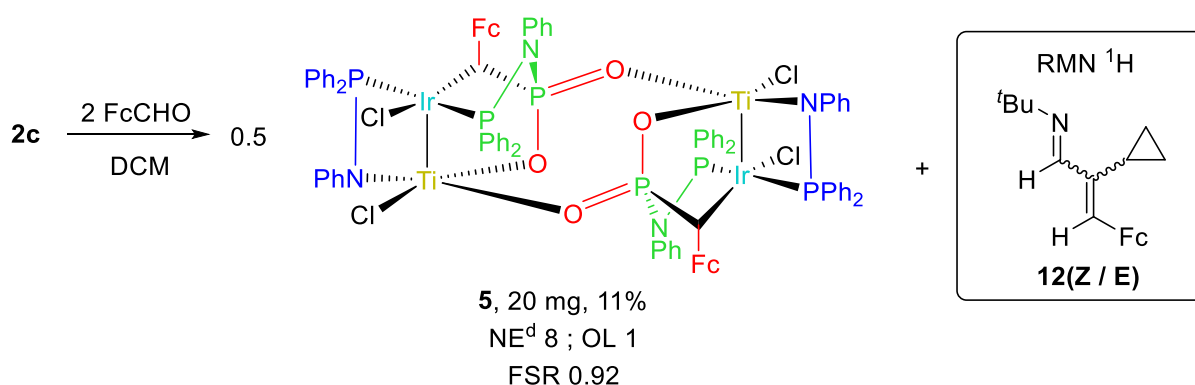
Tableau 8 : Paramètres structuraux sélectionnés pour **4d**. Longueurs de liaisons en Å, angles en °. Les hydrogènes et les groupements phényles ont été omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont données à 50% de probabilité.

La distance entre les deux centres métalliques est bien plus faible que la somme des rayons covalents entre deux atomes de titane ( $2.889 < 3.20 \pm 0.16 \text{ \AA}$ ).<sup>262</sup> Cette courte distance Ti-Ti semble plus dûe aux courtes liaisons Ti-N1 et Ti-N2 entre 1.917 Å et 1.939 Å ( $d_{\text{Ti-N}} = 2.31 \pm 0.09 \text{ \AA}$ )<sup>262</sup> du plan central qu'à une liaison métal-métal compte tenu de la configuration  $d^0$  de chaque métal.<sup>319-323</sup> L'obtention de cette molécule démontre notamment que le ligand N3-P3 est réactif et substituable sans pour autant modifier chimiquement le squelette du ligand NPN' de **1d** qui semble s'adapter aux besoins conformationnels et électroniques du titane.

2.4. Réactivité du complexe **2c**

## 2.4.1. Avec le ferrocène-carboxaldéhyde

Le complexe **3c** présente une dégradation par spectroscopie RMN s'il reste plusieurs jours en solution, nous nous sommes donc focalisés sur la réactivité de **2c**. Un nombre conséquent de substrats a été testé afin de vérifier la tolérance de **2c** à différents groupements fonctionnels. L'action d'une chalcone, d'un isocyanate, d'un isonitrile, d'un carbodiimide, de phénylacétylène, d'un allène, d'une amine primaire, d'un aldéhyde aliphatique, de CS<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>, de KC<sub>8</sub> ou d'un cation de silylium ne mène soit à aucune réaction, soit à une dégradation de **2c**. L'action de ferrocène-carboxaldéhyde (FcCHO) sur **2c** à température ambiante ne cause pas la rupture de la liaison Ti-Ir mais mène à un dimère **5** insoluble dans tous les solvants testés. Le complexe **5** cristallise de lui-même dans le DCM réactionnel et l'analyse de sa structure par DRX a permis de constater que le fragment <sup>t</sup>BuN-CH=C-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> du ligand a été perdu au cours de la réaction ; la présence d'un seul groupement ferrocényle par monomère de complexe doublement oxygéné i) nous a révélé qu'une stoechiométrie de 2 eq en FcCHO est nécessaire et ii) nous amène à penser qu'un ferrocényle a pu être extrudé avec une partie du ligand lors de sa désoxygénation (Schéma 70).

Schéma 70 : Synthèse de **5** par activation du ferrocène-carboxaldéhyde

Lorsqu'un équivalent de FcCHO est mis à réagir avec **2c**, ce dernier n'est pas totalement consommé et l'analyse du milieu réactionnel en question par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H, après 5h de réaction à température ambiante, montre le composé **2c** résiduel ainsi que l'imine insaturée **12** sous la forme de deux diastéréoisomères Z et E. On voit apparaître deux nouveaux singulets à 1.19 ppm et 1.24 ppm correspondant aux groupements <sup>t</sup>Bu, qui seront nos références d'intégration. Deux multiplets intégrant pour un proton chacun à 1.71 ppm et 2.02 ppm sont attribuables au proton CH de groupements cyclopropyles. Deux singulets intégrant pour cinq protons chacun sont attribuables aux protons de deux cycles Cp et qui résonnent à 4.12 ppm et 4.15 ppm. Trois multiplets intégrant respectivement pour quatre, deux et deux protons à 4.28 ppm, 4.32 ppm et 4.57 ppm sont représentatifs des protons de cycles Cp substitués. Ces signaux de protons ferrocényles apparaissent dans la gamme de déplacements chimiques attendue.<sup>324</sup> Enfin,

## Chapitre II

quatre singulets intégrant pour un proton chacun à 6.22 ppm, 6.57 ppm, 7.75 ppm et 8.49 ppm sont attribuables aux protons d'une imine  $\alpha,\beta$ -insaturée, confirmant la présence de **12(Z/E)** dans le milieu (Figure 70).<sup>325,326</sup>

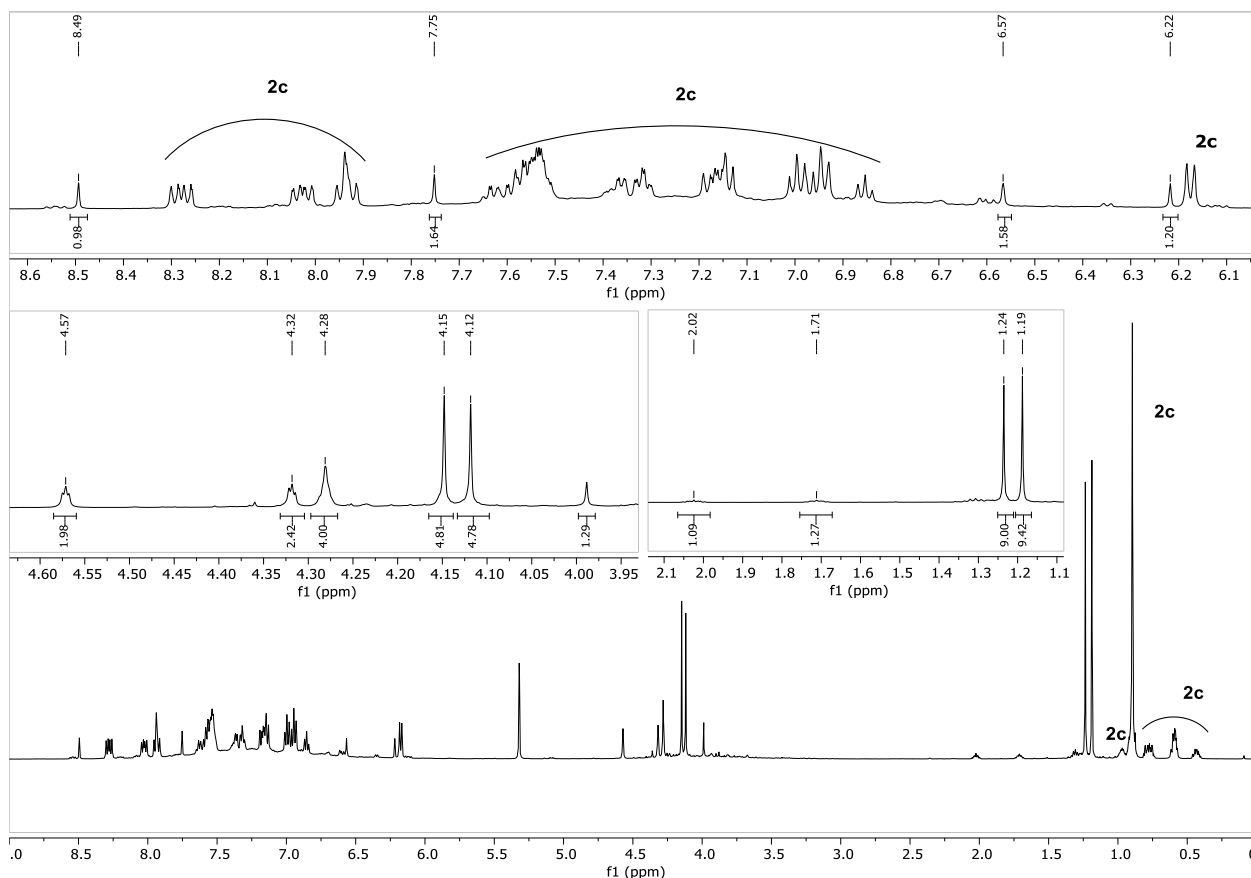


Figure 70 : Spectre RMN <sup>1</sup>H après 5h de réaction à TA entre **2c** et FcCHO

Afin de rationaliser la formation du complexe **5** et de l'imine  $\alpha,\beta$ -insaturée, le mécanisme suivant est proposé : la séquence réactionnelle serait initiée par l'attaque nucléophile du carbanion masqué du groupement aza-allyl de **2c** sur le carbonyle du FcCHO, accompagnée de la coordination de l'oxygène au titane. La rupture des liaisons P-C et O-C résulterait en l'extrusion de l'imine  $\alpha,\beta$ -insaturée avec formation d'une liaison P-O. L'approche d'une nouvelle molécule de FcCHO du phosphore de l'intermédiaire Ti-Ir formé mènerait à un oxaphosphirane par cycloaddition [2+1].<sup>327</sup> L'ouverture du cycle à 3 chaînons de l'oxaphosphirane par rupture de la liaison C-O entraînerait ensuite la rupture de la liaison P-Ir. Après dimérisation, le complexe **5** serait enfin obtenu (Schéma 71).

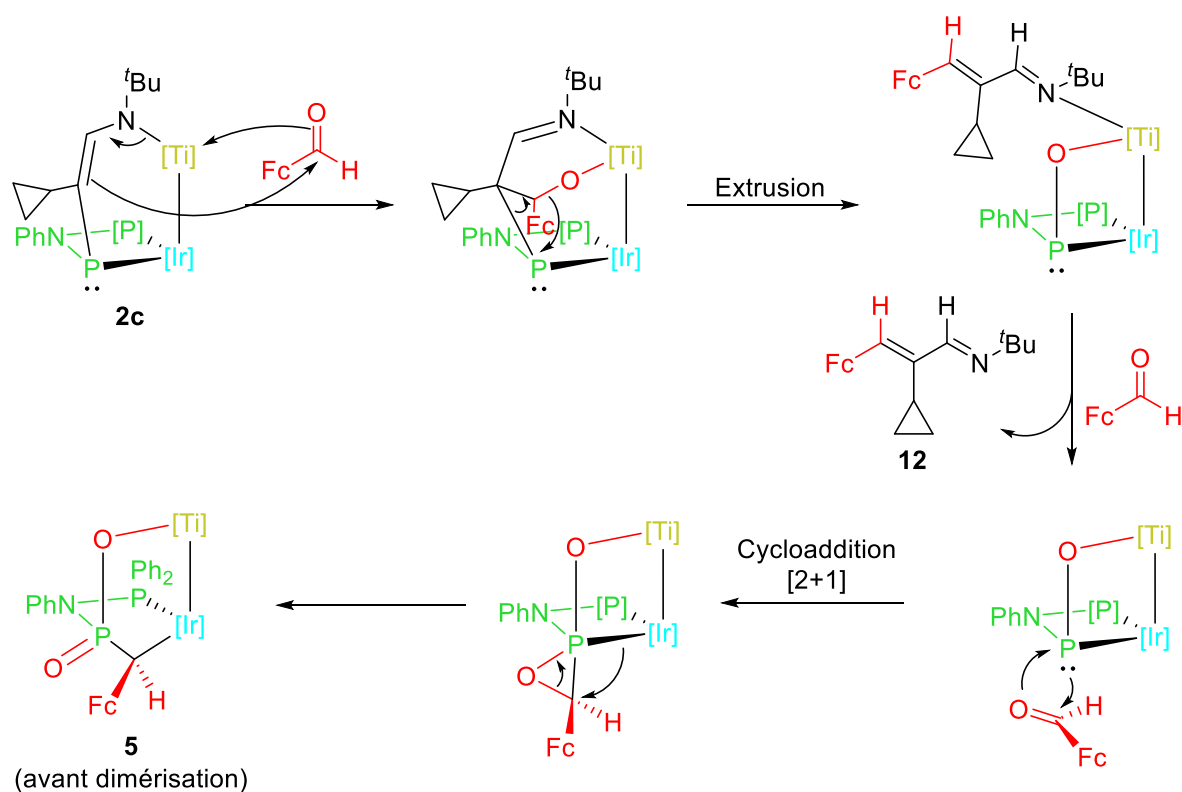
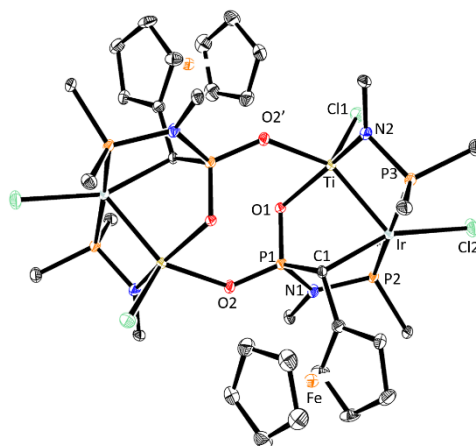


Schéma 71 : Mécanisme proposé pour la formation de 5

Le tableau 9 regroupe les paramètres structuraux du complexe 5. Ce dimère possède un centre d'inversion cristallographique situé au centre du motif de type cyclooctane. Les atomes de titane et d'iridium adoptent une géométrie type bipyramide trigonale distordue. Le motif PNP' de 2c a été modifié en motif PNPC suite à la réaction du carbonyle du ferrocène-carboxaldéhyde avec la liaison iridium-phosphore. Le phosphore a également été oxydé deux fois. La liaison Ti-Ir étant faiblement plus longue (FSR = 0.92) que pour 2c, la perte du fragment azaallyle du titane ne semble pas avoir fortement impacté la nature de la liaison métal-métal. La géométrie imposée par le faible angle de torsion Ti-N2-P3-Ir et la courte liaison N2-P3 ainsi que l'environnement électronique autour de l'iridium semblent être des paramètres déterminants dans la pérennité de la liaison Ti-Ir.



5	
Ti-Ir	2.3781(6)
Ti-N2	1.986(3)
Ti-Cl1	2.2454(10)
Ti-O1	2.017(2)
Ti-O2'	2.065(2)
Ir-P3	2.3264(9)
Ir-P2	2.3362(9)
Ir-C1	2.139(3)
Ir-Cl2	2.3643(8)
P1-C1	1.796(3)
P1-N1	1.691(3)
P2-N1	1.699(3)
P1-O1	1.539(2)
P1-O2	1.517(2)
N2-P3	1.660(3)
P2-Ir-C1	85.16(9)
P2-Ir-P3	173.14(3)
Cl1-Ti-N2	100.40(9)
Ti-Ir-Cl2	123.08(3)
N2-Ti-O1	155.05(11)
O1-P1-O2	112.39(13)
P1-N2-P2	112.52(16)
C1-P1-N1	103.80(15)

Tableau 9 : Paramètres structuraux sélectionnés pour **5**. Longueurs de liaisons en Å, angles en °. Les hydrogènes et phényles ont été omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont données à 50% de probabilité.

#### 2.4.2. Avec des phosphines

L'iridium de **2c** se situe au pied de la hauteur d'une pyramide à base carrée : compléter l'octaèdre par la coordination d'un nouveau ligand aurait pour intérêt d'étudier les propriétés électroniques de ce complexe, plus particulièrement de la liaison

## Chapitre II

métal-métal. Lorsque le complexe **2c** est mis en présence d'une phosphine, nous nous sommes aperçu qu'il est effectivement possible de former au moins une nouvelle liaison Ir-P, entraînant la rupture de la liaison métal-métal avec transfert du chlorure de l'iridium vers le titane. Hormis **8c**, les complexes **6c**, **7c** et **9c** ont pu être isolés, avec respectivement 78%, 44% et 74% de rendement (Schéma 72). Les complexes **6c**, **8c** et **9c** ont été caractérisés par diffraction des rayons X. Indépendamment des traitements effectués, le signal d'une impureté inconnue dans les spectres RMN de **8c** n'a jamais pu être retiré et ce complexe n'a pas pu être isolé sous forme pure.

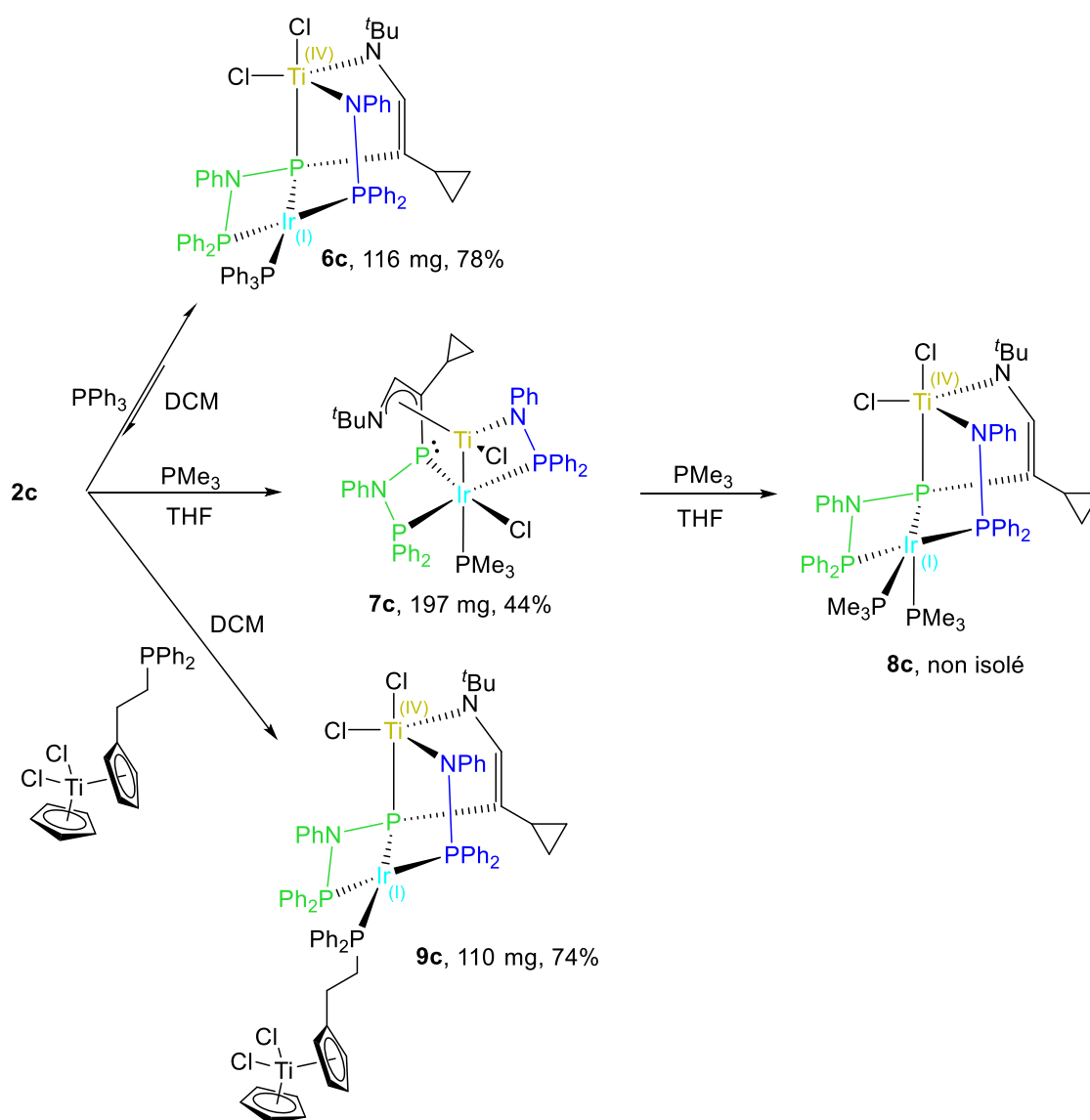


Schéma 72 : Synthèse de **6c**, **7c**, **8c** et **9c**

Les spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de ces complexes ont notamment révélé que **6c** est en équilibre avec **2c** au-dessus de  $-20^\circ\text{C}$  avec environ 10% de  $\text{PPh}_3$  dissociée (Figure 71). Le transfert de chlorure entre les deux centres métalliques est donc réversible moyennant la décoordination de la phosphine de l'iridium. L'observation de l'évolution de **2c** en **8c** par ajouts successifs de  $\text{PMe}_3$  est détaillée en section expérimentale (section 4.4.3).

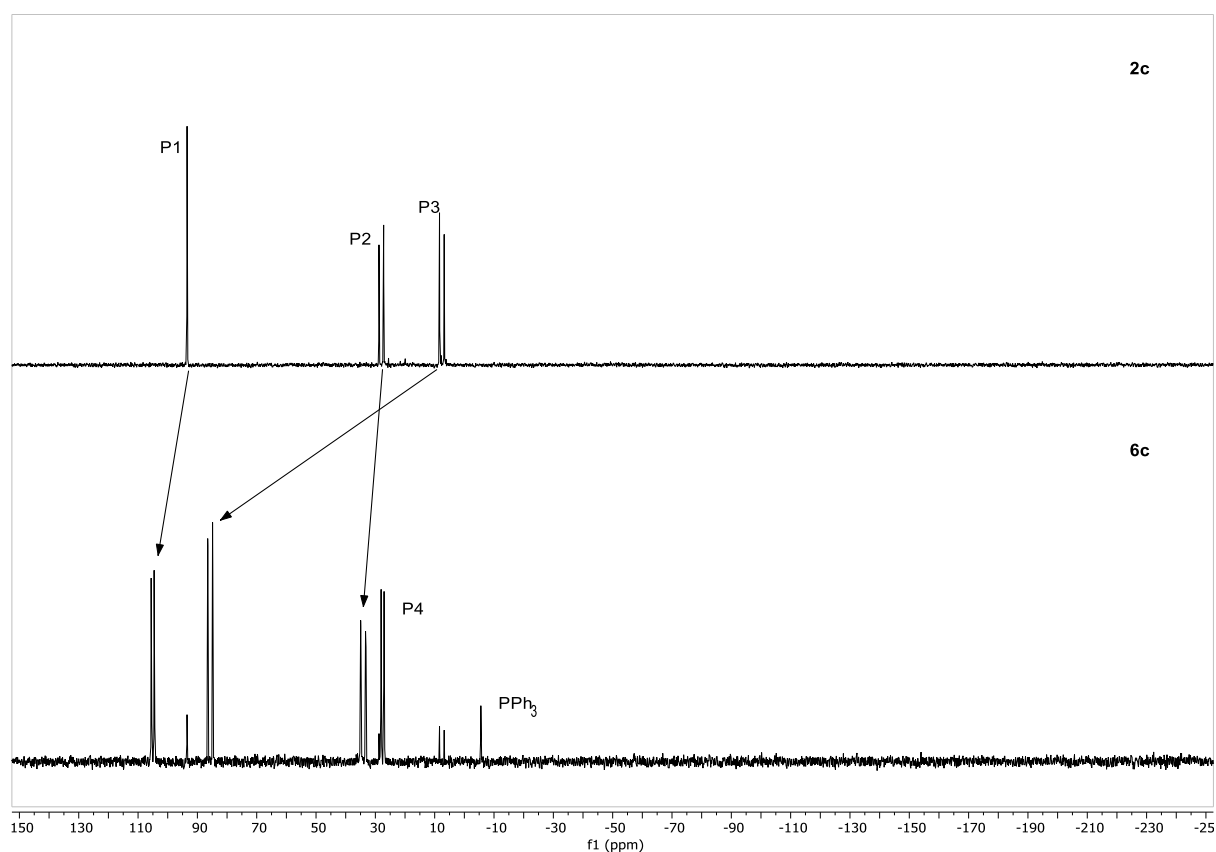
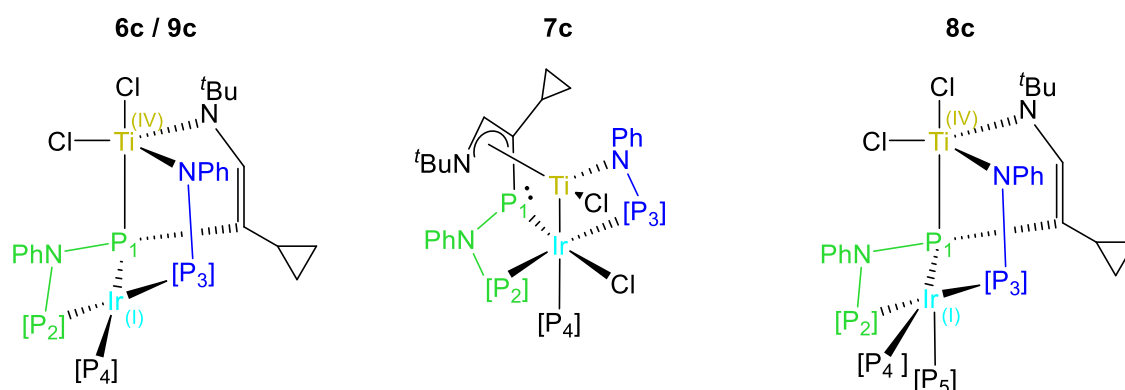


Figure 71 : Comparaison des spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  de **2c** et **6c**,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz, 298K

Les données spectroscopiques ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ) des composés **6c**, **7c**, **8c** et **9c** sont regroupées dans le tableau 10. Une information particulièrement importante ressort de la comparaison des constantes de couplage  $^2J_{\text{P1P4}}$  : cette faible constante de couplage pour **7c** (67 Hz) indique un mode de coordination *cis*- du phosphore et de  $\text{PMe}_3$  contrairement à un mode de coordination *trans*- pour **6c** et **9c**. D'autre part le signal correspondant à P1 est particulièrement blindé pour **7c** (surtout comparé à **8c**), ce qui suggère une structure différente pour ce complexe ; l'hypothèse la plus plausible semble être la présence d'une liaison Ti-Ir, et donc l'absence d'un phosphore pontant, dans **7c**.



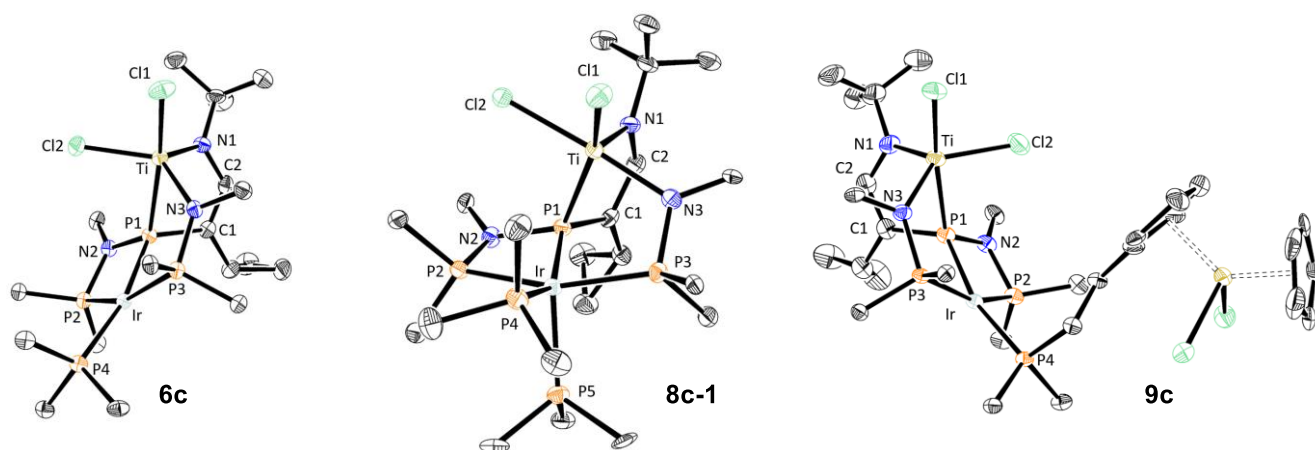


	<b>6c</b>	<b>7c</b>	<b>8c<sup>a</sup></b>	<b>9c</b>
$\delta_{P1}$	104.5	58.5	158.6	111.4
$\delta_{P2}$	33.0	25.0	34.3	35.9
$\delta_{P3}$	86.6	-9.8	11.9	80.4
$\delta_{P4}$	27.4	-45.5	-60.5	21.5
$\delta_{P5}$	/	/	-48.0	/
$^2J_{P1P2}$	36	9	12	34
$^2J_{P1P4}$	204	67	185	207
$^2J_{P2P3}$	333	310	313	333
$^2J_{P2P4}$	22	19	13	23
$^2J_{P3P4}$	15	24	25	12

Tableau 10 : Paramètres RMN sélectionnés pour **6c**, **7c**, **8c** et **9c**. Valeurs de  $\delta$  en ppm, valeurs de  $J$  en Hz. a : paramètres *in-situ*.

Des monocristaux des complexes **6c**, **8c** et **9c** ont été obtenus par diffusion de vapeur de pentane à  $-20^\circ\text{C}$  dans une solution concentrée (**6c** et **9c** : DCM) ou à partir d'un tube RMN (**8c** : THF) et ont été analysés par DRX. Certains de leurs paramètres structuraux sont regroupés dans le tableau 11. Un désordre important étant présent sur le groupement titanocényl de **9c**, celui-ci ne sera pas discuté. La géométrie de ces complexes est déterminée par la sphère de coordination autour de l'iridium. En fonction du nombre  $n$  de phosphines ajoutées le titane adopte une géométrie bipyramidale trigonale déformée, tandis que l'iridium adopte une géométrie pseudo-plan carré ( $n = 1$ ) ou pyramidale à base carrée ( $n = 2$ ). Ces molécules cristallisent encore une fois sous la forme d'un unique diastéréoisomère, rejoignant nos observations en solution. Deux énantiomères du même diastéréoisomère sont présents dans la maille cristalline de **8c**, seul **8c-1** sera discuté. Plusieurs autres diastéroisomères seraient envisageables en théorie, or en pratique un seul est obtenu, illustrant la sélectivité remarquable des réactions mises en jeu (réarrangements et équilibres de coordination).

## Chapitre II



	<b>6c</b>	<b>8c-1</b>	<b>9c</b>
Ti-Ir	3.967	3.1394(15)	3.924
Ti-P1	2.5213(11)	2.396(2)	2.5169(14)
Ti-Cl1	2.3415(11)	2.412(2)	2.3557(14)
Ti-Cl2	2.3087(11)	2.368(2)	2.3112(14)
Ti-N1	1.932(3)	2.043(7)	1.934(4)
Ti-N3	1.969(3)	2.015(7)	1.966(3)
Ir-P1	2.2739(9)	2.297(2)	2.2647(11)
Ir-P2	2.2722(9)	2.346(2)	2.2845(10)
Ir-P3	2.2851(9)	2.323(2)	2.2626(10)
Ir-P4	2.3214(9)	2.355(2)	2.3041(10)
Ir-P5	/	2.389(2)	/
N3-P3	1.713(3)	1.666(7)	1.717(3)
Cl1-Ti-N1	111.33(9)	129.1(2)	110.21(13)
Cl1-Ti-P1	168.34(4)	152.78(10)	169.55(5)
Cl1-Ti-N3	130.55(9)	177.0(2)	131.60(11)
P1-Ir-P4	167.37(3)	148.21(8)	164.95(4)
P2-Ir-P4	101.07(3)	98.92(7)	102.42(4)
P1-Ir-P5	/	115.93(7)	/
P4-Ir-P5	/	94.28(8)	/
Ir-P1-C1	126.07(12)	139.6(3)	126.56(15)
Ti-P1-Ir	111.55(4)	83.93(8)	110.17(4)
P2-N2-P1-Ir	-3.88(13)	11.6(3)	4.41(16)
Ti-N3-P3-Ir	28.4(2)	11.8(4)	-24.8(3)

Tableau 11 : Paramètres structuraux sélectionnés pour **6c**, **8c-1** et **9c**. Longueurs de liaisons en Å, angles en °. Les hydrogènes et phényles ont été omis pour des raisons de clarté. Les ellipsoïdes sont données à 50% de probabilité.

A l'exception de Ti-P1, les liaisons ligands-métal sont les plus longues pour **8c-1**. Cette plus faible distance doit être imputable à des effets électroniques dès lors que deux phosphines sont coordonnées à l'iridium, permettant une meilleure donation de P1 vers Ti.

## Chapitre II

Une conséquence de cette faible longueur de liaison est l'élongation des liaisons Ti-N1 et Ti-Cl de **8c-1** comparé à **6c** et **9c**. On remarque également une contraction de la liaison N3-P3 et une distance entre Ti et Ir bien plus courte (et donc une interaction Ti-Ir plus forte) pour **8c-1** que pour **6c** et **9c**. L'élongation de la liaison P1-Ir diminue la contrainte de cycle IrPNP et se traduit par un plus grand angle de torsion P2-N2-P1-Ir pour **8c-1** que pour **6c** et **9c**. Enfin, l'angle de torsion Ti-N3-P3-Ir semble être un bon indicateur de l'encombrement stérique apporté à l'iridium dès lors qu'il tend à diminuer (en valeurs absolues) dans l'ordre **6c** > **9c** > **8c-1**.

### 3. Conclusion

Par réarrangement nucléophile, grâce au caractère ambiphile du phosphore du ligand BIPP, de nouveaux complexes de titane(IV)-phosphore post-métallocène (NPN') ont été obtenus via un mécanisme appuyé d'études cinétique et DFT. Cette réaction de réarrangement peut également être perçue comme une synthèse template de nouveaux ligands NPN' dont l'accès serait autrement plus compliqué.

Nous avons pu déterminer qu'un groupement iminophosphorane labile et réactif est à l'origine de la complexation de métaux du groupe 9. Après un nouveau réarrangement de notre ligand, nous avons présenté de rares cas de complexes hétérobimétalliques (NPP') à liaisons multiples Ti-Ir et Ti-Rh. L'étude de leur réactivité a montré que notre complexe Ti-Ir a la capacité de réaliser deux désoxygénations successives en présence de ferrocèncarboxaldéhyde, vraisemblablement via un mécanisme coopératif impliquant Ti, Ir et P. Par réaction avec des ligands phosphines tertiaires, nous avons pu atteindre de nouvelles molécules hétérobinucléaires après rupture de la liaison métal-métal, démontrant la robustesse du ligand NPP'.

Les deux réarrangements successifs subis par le ligand BIPP (NPN  $\rightarrow$  NPN'  $\rightarrow$  NPP') ont mené à chaque fois à un unique complexe en solution ou à l'état solide. Dans ce chapitre, nous avons donc décrit la synthèse diastéréosélective de complexes hétérobimétalliques par réarrangements en cascade d'un ligand BIPP coordonné à un atome de titane.

## 4. Experimental section

### 4.1. Materials and methods

All reactions were carried out under Ar using conventional Schlenk flask techniques or in an Ar glovebox. The synthesis of P<sub>4</sub> and the BIPP ligand were realized according to the reported procedure.<sup>241</sup> Toluene, Et<sub>2</sub>O, pentane, DCM and THF were dried using an MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were dried by passage through a short column of activated neutral alumina (Brockman grade II) and stored over activated 3Å molecular sieves in the glovebox, either at room temperature (d<sub>8</sub>-toluene, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) or at -18°C. Alumina and molecular sieves were activated by heating for at least 6 hours above 230°C under vacuum. Diatomaceous earth (dicalite) was dried in an oven at 100 °C. All other reagents were either synthesized according to reported procedures or commercially available and used as received. NMR spectra (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P) were recorded on Bruker AV500 spectrometer. NMR spectroscopy chemical shifts are quoted in parts per million (δ) relative to TMS (for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (for <sup>31</sup>P). For <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra, values were determined by using solvent residual signals (e.g. CDHCl<sub>2</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) as internal standards.<sup>228</sup> The <sup>31</sup>P NMR spectra were referenced according to IUPAC recommendations (Absolute referencing). The measurements and elemental analyses were made at the PACSMUB-WPCM technological platform. X-ray diffraction analyses: crystals of all compound were selected and mounted on a mylar loop with oil on a Bruker APEX-II CCD' or a 'Bruker D8 venture Photon 100' diffractometer. Crystal were kept at 115 K or 100 K during data collection. Using Olex2,<sup>328</sup> the structures were solved with the ShelXT<sup>329</sup> structure solution program using Direct Methods and refined with the XL<sup>330</sup> refinement package using Least Squares minimization.

### 4.2. Synthesis of NPN' complexes

Compound **1a** was characterized by Dr Adrien Normand. Ring nomenclature: the positions of carbon and hydrogen atoms in the aromatic rings were labelled according to the example shown below (Figure 72). For compounds **1b-d** where Ph1 group does not exist, the nomenclature still counts from 2 to 7.

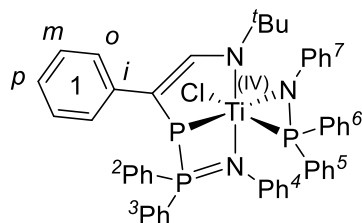
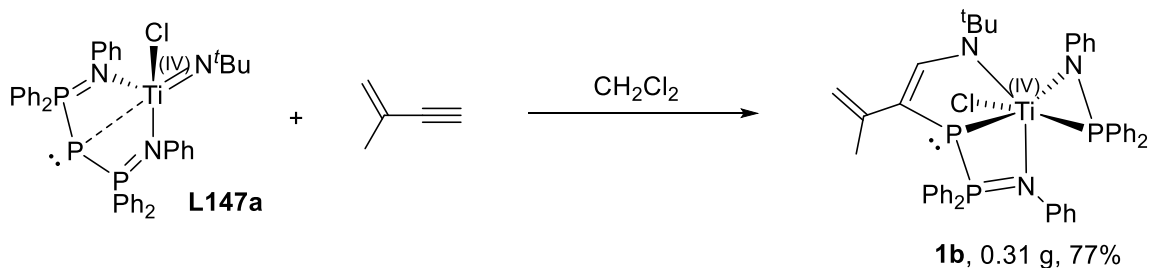


Figure 72: Nomenclature of the aromatic rings in compounds **1a-d**

## Chapitre II

### 4.2.1. Compound **1b**



In an Ar glovebox, complex **L147a** (415 mg, 0.05 mmol) and valylene (210 mg, 3.18 mmol) were dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The reaction mixture was stirred for 7 days, filtered over a borosilicate fibre filter, then evaporated to dryness. The solid residue was triturated in 10 mL of pentane and the suspension was filtered over a sintered glass frit. The resulting solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding complex **1b** as a green-brown powder (308 mg, 77%). Elemental analysis was performed on a batch containing 10mol% of pentane, silicone grease and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , respectively (as per  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, see Figure 31).

**Elemental Analysis:** calculated for  $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.1}(\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.1}(\text{C}_2\text{H}_6\text{SiO})_{0.1}$ : C, 66.50; H, 5.73; N, 5.08. Found: C, 65.47; H, 5.89; N, 5.13.

**UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mm cell):**  $\lambda_1 = 271$  nm (shoulder,  $\varepsilon = 23184 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_2 = 355$  nm (shoulder,  $\varepsilon = 9048 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_3 = 515$  nm (shoulder,  $\varepsilon = 2139 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**IR (ATR):** 3049 (b, w), 2958 (b, w), 1586 (b, m), 1538 (m), 1481 (m), 1432 (m), 1389 (w), 1360 (m), 1297 (b, m), 1234 (b, m), 1172 (m), 1166 (b, m), 1101 (m), 1071 (m), 1026 (m), 997 (m), 975 (m), 943 (m), 920 (m), 909 (m), 899 (m), 870 (b, m), 805 (m), 776 (m), 759 (s), 741 (b, s), 718 (m), 691 (b, s), 657 (m), 636 (b, s), 613 (m), 592 (m), 568 (m), 517 (m), 505 (s), 475 (b, m), 429 (b, m), 419 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta = 7.72$ -7.63 (m, 4H, *o*-PPh overlapping with *o*-PPh), 7.60 (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 11.8$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 5.7$  Hz, 1H, CHN), 7.53-7.42 (m, 6H, *o*-PPh overlapping with *o*-PPh, *p*-PPh and *p*-PPh), 7.40-7.24 (m, 10H, *m*-PPh overlapping with *m*-PPh, *o*-NPh<sup>4</sup>, *m*-PPh, *m*-PPh, *p*-PPh and *p*-PPh), 7.34 (m, 2H, *o*-NPh<sup>4</sup>), 7.18 (m, 2H, *m*-NPh<sup>4</sup>), 6.97 (m, 1H, *p*-NPh<sup>4</sup>), 6.88-6.82 (m, 3H, *m*-NPh<sup>7</sup> overlapping with *p*-NPh<sup>7</sup>), 6.55 (m, 2H, *o*-NPh<sup>7</sup>), 4.53 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 4.03 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 1.52 (s, 3H,  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 1.44 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  of N<sup>t</sup>Bu).

**$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.34 / 7.18 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 7.18 / 7.34 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 7.18 / 6.97 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *p*-NPh<sup>4</sup>), 6.97 / 7.18 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 6.88-6.82 / 6.55 (*m*-NPh<sup>7</sup> and/or *p*-NPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 6.55 / 6.88-6.82 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *m*-NPh<sup>7</sup> and/or *p*-NPh<sup>7</sup>).

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.60 / 144.1 (CHN /  $\text{CH}_2\text{CCH}_3$ ), 7.60 / 114.7 (CHN / PCCHN), 7.60 / 63.4 (CHN / C of N<sup>t</sup>Bu), 7.34 / 150.5 (*o*-PPh<sup>4</sup> / *i*-NPh<sup>4</sup>), 7.34 / 123.8 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *p*-NPh<sup>4</sup>), 7.18 / 150.5 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *i*-PPh<sup>4</sup>), 7.18 / 121.1 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 6.97 / 150.5 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *i*-NPh<sup>4</sup>), 6.97 / 129.3-128.5 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 6.97

## Chapitre II

/ 122.1 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 6.88-6.82 / 152.4 (*m*-NPh<sup>7</sup> / *i*-NPh<sup>7</sup>), 6.88-6.82 / 127.1 (*m*-NPh<sup>7</sup> and/or *p*-PPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 6.55 / 152.4 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *i*-NPh<sup>7</sup>), 6.55 / 127.1 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 6.55 / 123.7 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *p*-NPh<sup>7</sup>), 4.53 / 144.1 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 4.53 / 114.7 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / PCCHN), 4.53 / 20.9 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 4.03 / 114.7 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / PCCHN), 4.03 / 20.9 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.52 / 144.1 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.52 / 114.7 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / PCCHN), 1.52 / 110.2 (CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub> / CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 1.44 / 63.4 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / C of N<sup>t</sup>Bu), 1.44 / 29.3 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):** δ = 157.5 (app t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> ≈ <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> ≈ 10.6 Hz, CHN) 152.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *i*-NPh<sup>7</sup>), 150.5 (m, *i*-NPh<sup>4</sup>), 144.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 133.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.6 Hz, *o*-PPh), 133.7-133.5 (m, *o*-PPh overlapping with *o*-PPh), 132.9 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *o*-PPh), 132.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 7.8 Hz, *i*-PPh), 132.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh), 132.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, *p*-PPh), 132.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 6.0 Hz, *i*-PPh), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, *p*-PPh), 130.1 (m, *p*-PPh), 129.3-128.5 (m, 2 *i*-PPh overlapping with *m*-NPh<sup>7</sup> and 3 *m*-PPh), 128.3 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.1 Hz, *m*-NPh<sup>4</sup>), 128.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 1.7 Hz, *m*-PPh), 127.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.7 Hz, *o*-NPh<sup>7</sup>), 123.8 (s, *p*-NPh<sup>4</sup>), 123.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *p*-NPh<sup>7</sup>), 122.1 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, *o*-NPh<sup>4</sup>), 114.7 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 33.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, PCCHN), 110.2 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>), 63.4 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 29.3 (s, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 20.9 (s, CH<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):** δ = 20.1 (dd, PPh<sub>2</sub>, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 336 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.2 Hz), -22.6 (bs, TiPPh<sub>2</sub>, ν<sub>1/2</sub> ≈ 34 Hz), -67.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 336 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.3 Hz, PPh<sub>2</sub>).

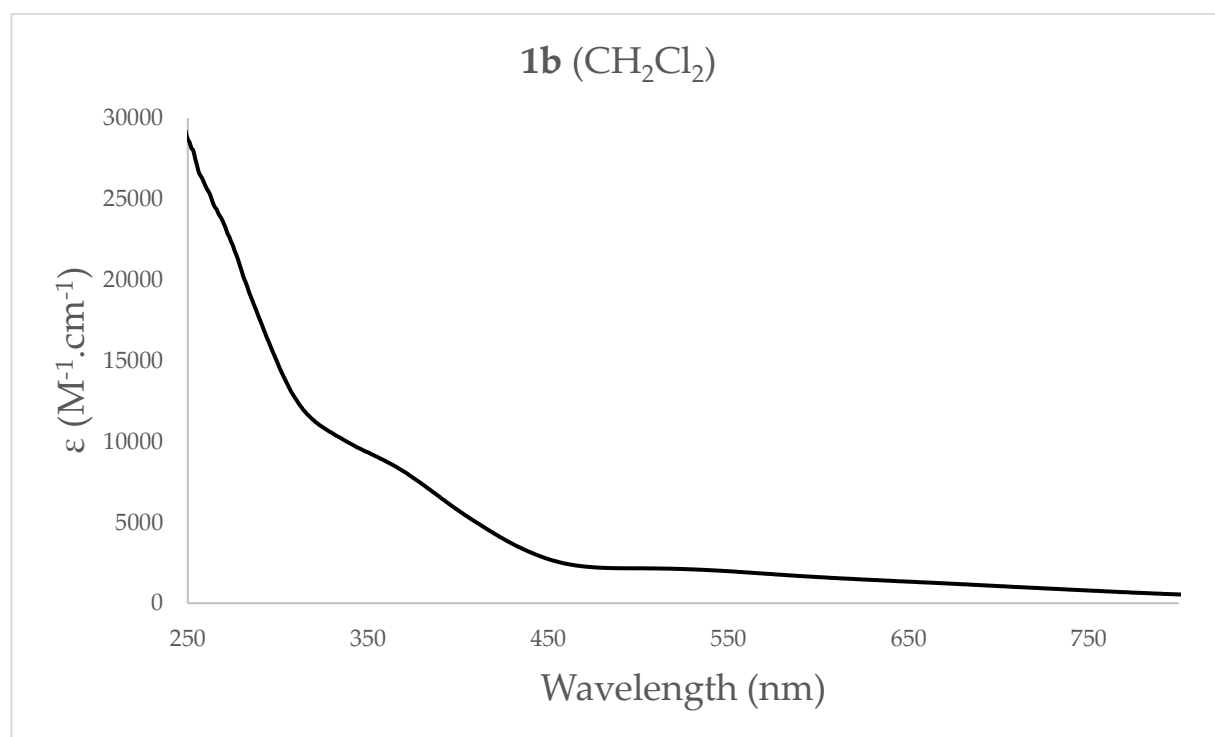


Figure 73: UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 mm cell)

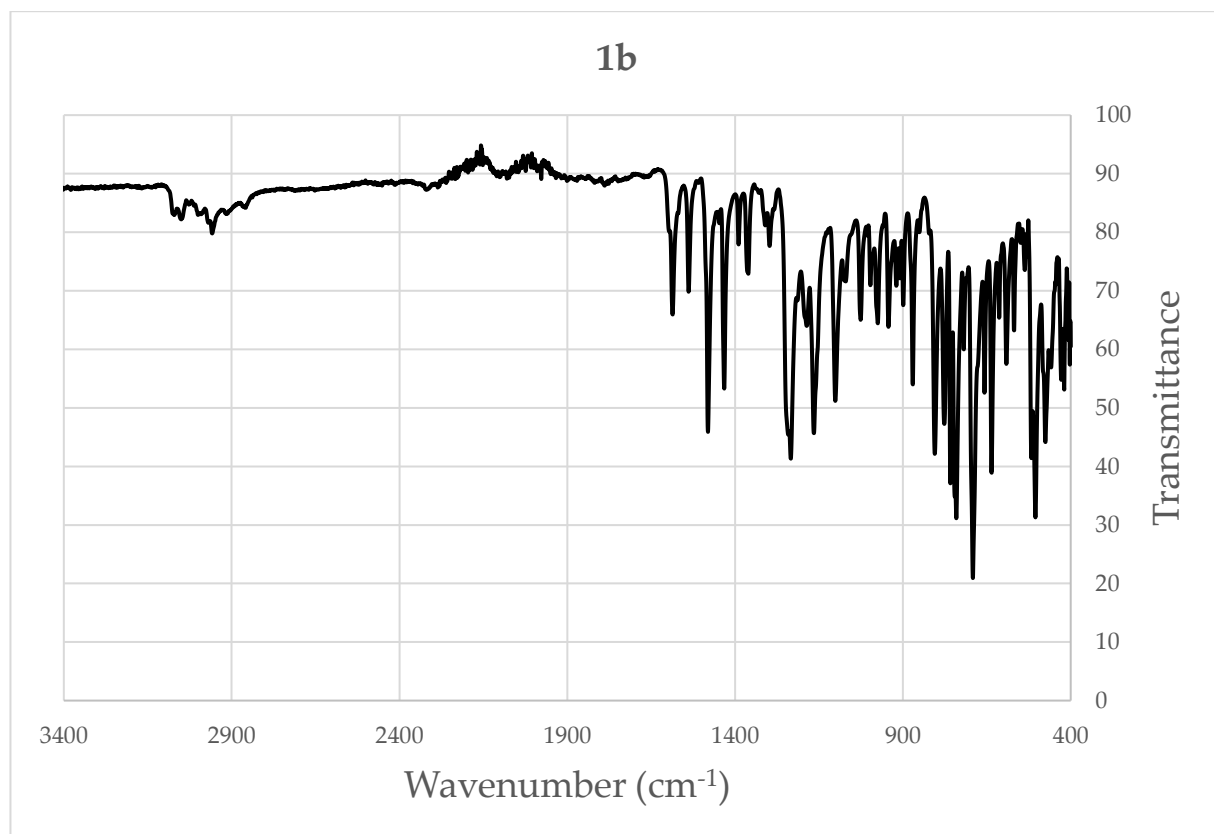


Figure 74: IR (ATR)

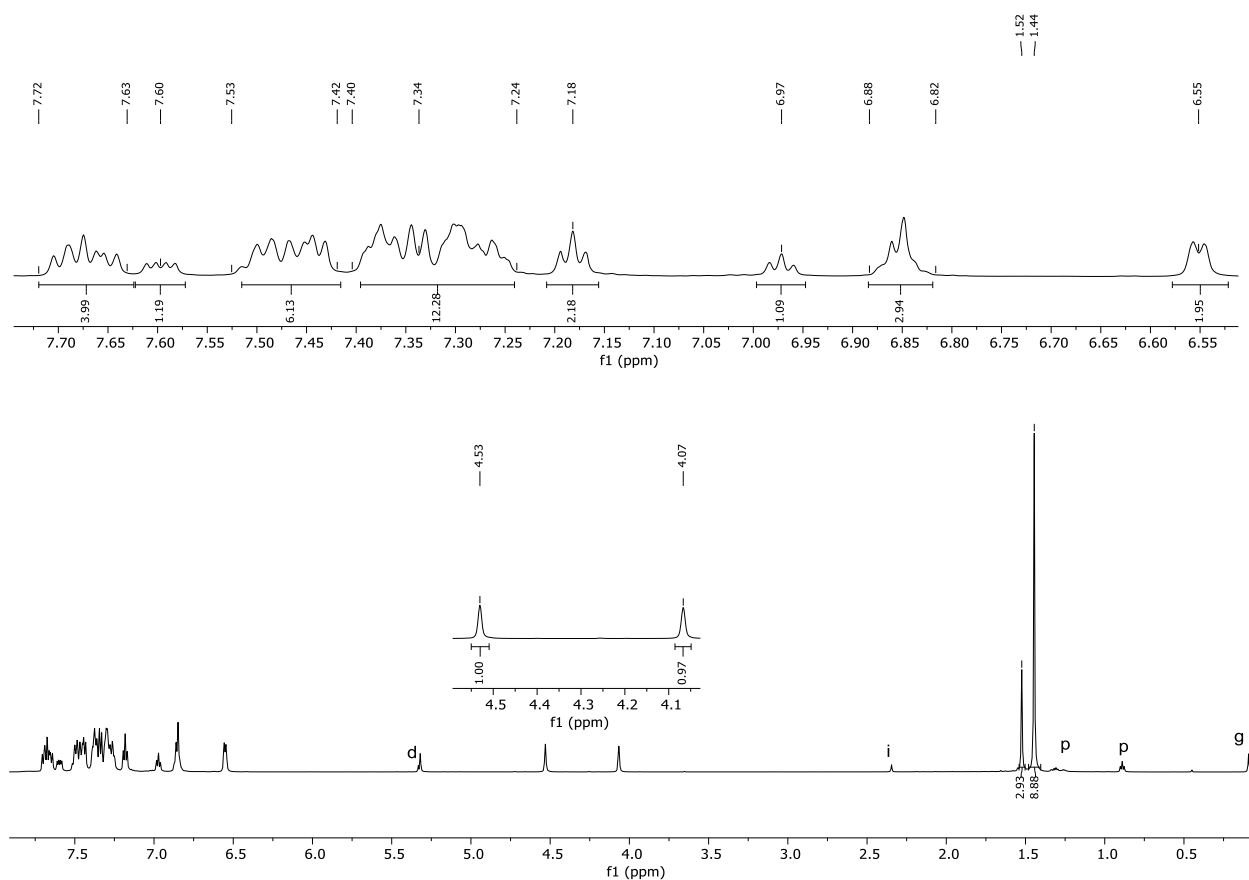


Figure 75:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane, d: dichloromethane, g: grease)



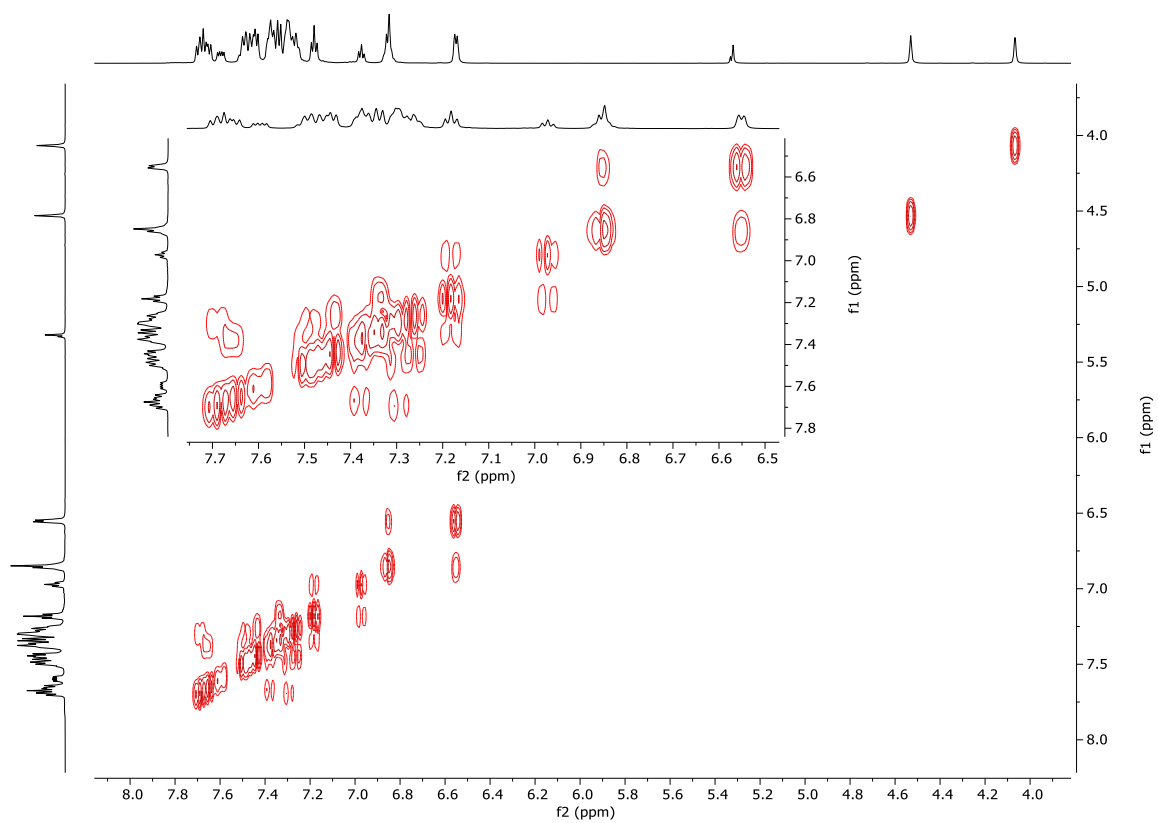


Figure 76:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(aromatic region)

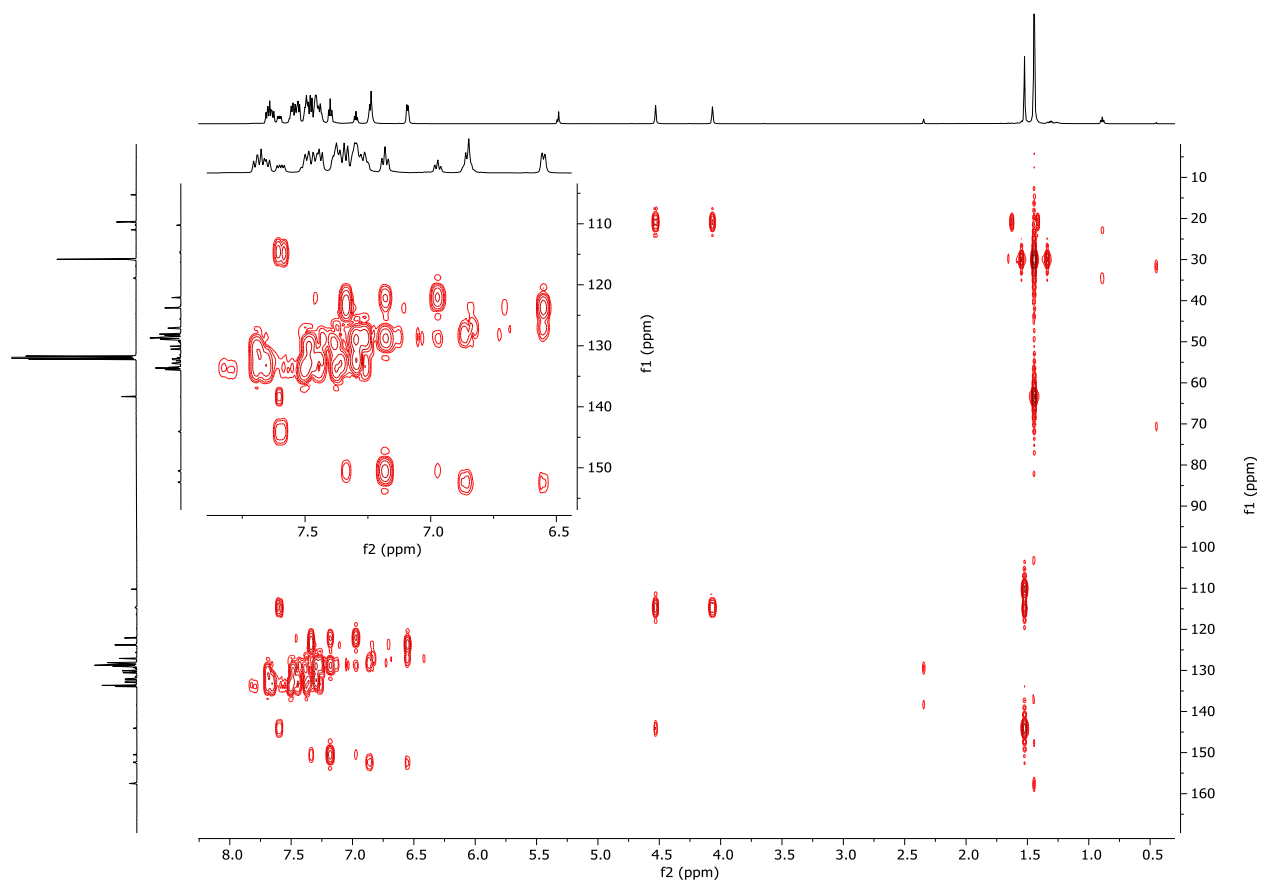


Figure 77:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

## Chapitre II

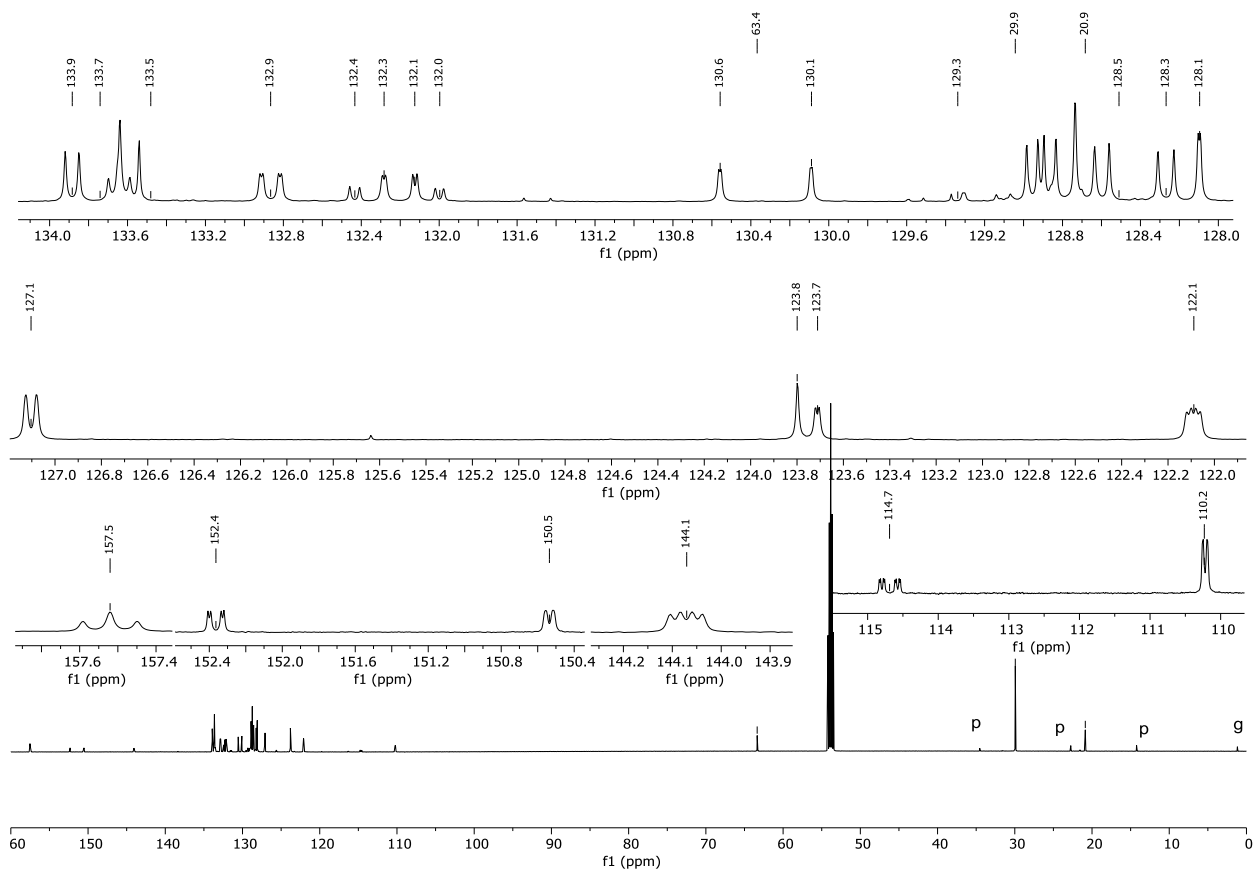


Figure 78:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane; i: impurity; g: grease)

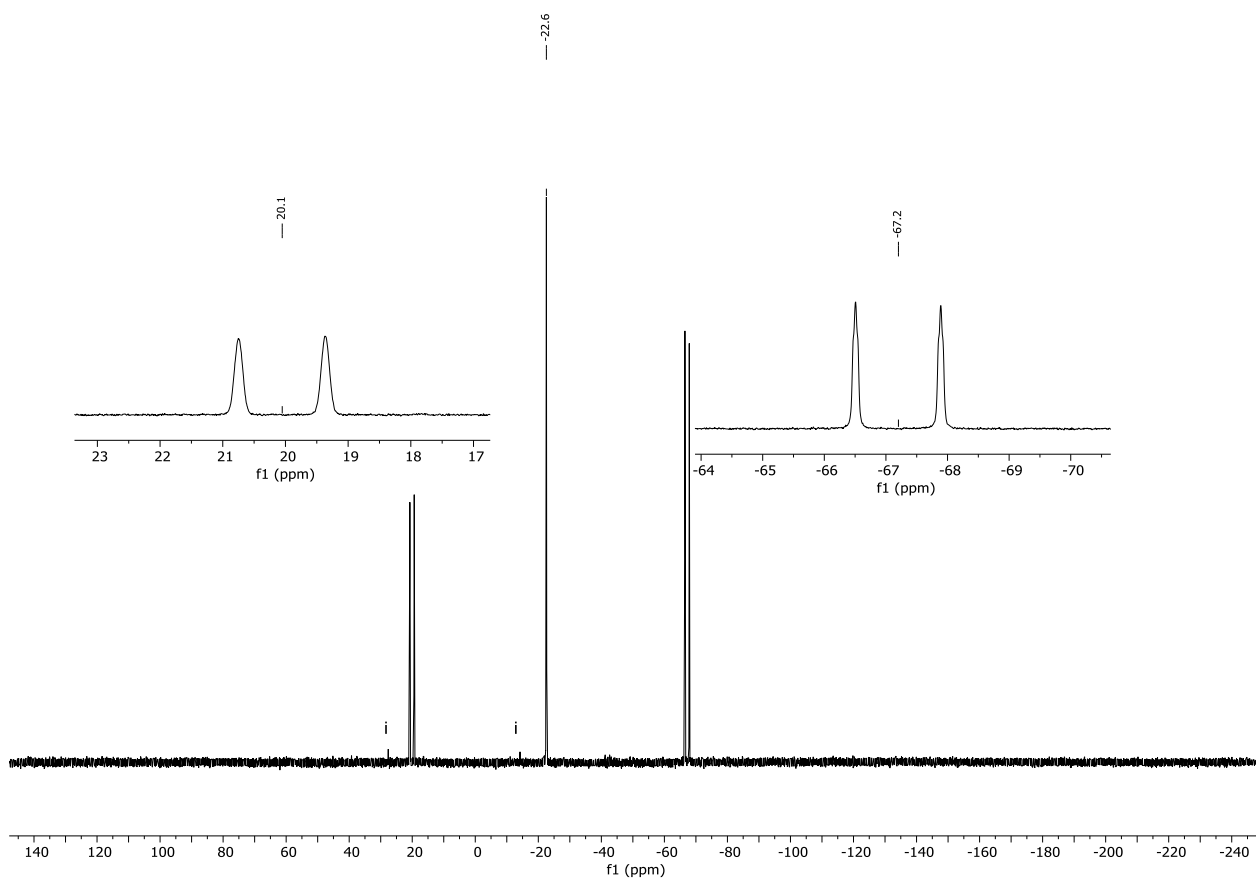


Figure 79:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(i: impurity)

## Chapitre II

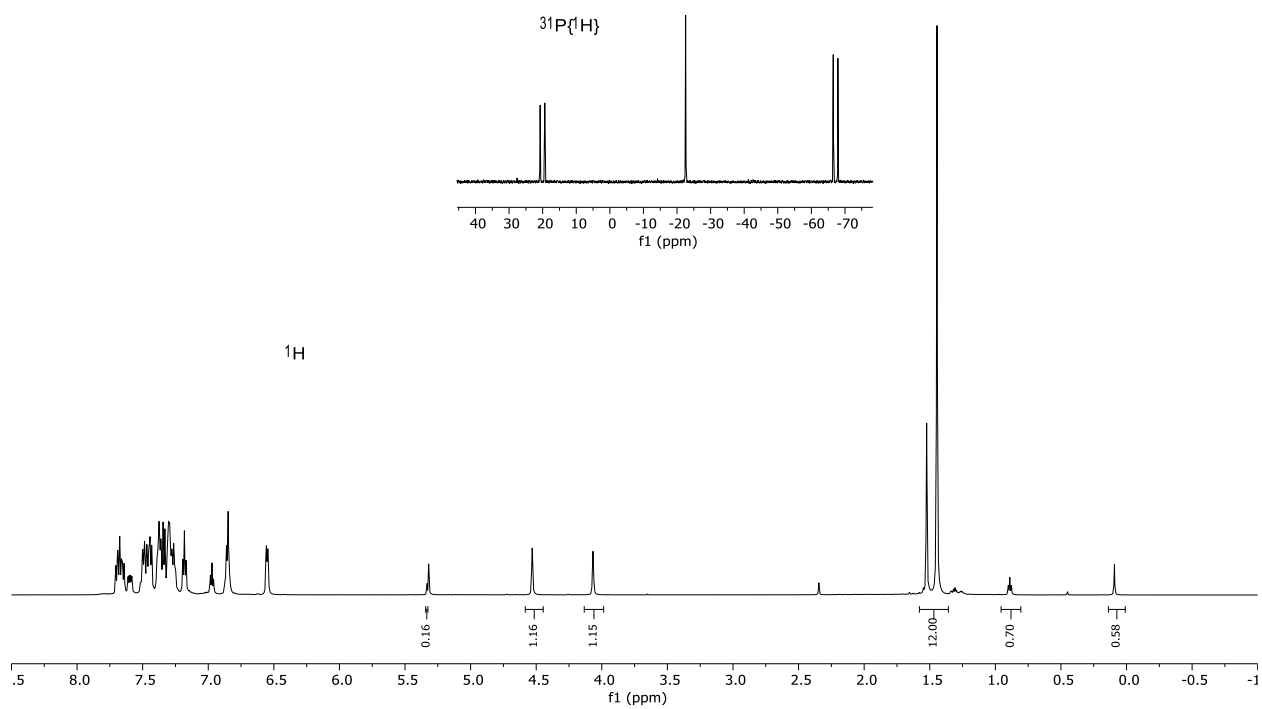
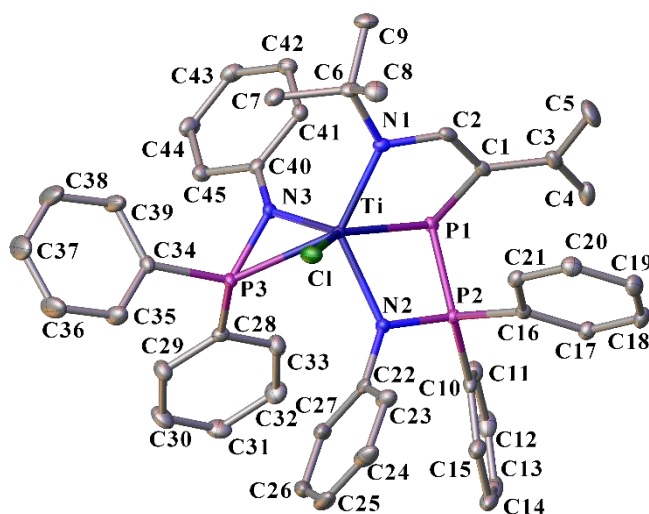


Figure 80:  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K), batch used for elemental analysis.

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single dark black prism-shaped crystals of **1b** were recrystallised from a mixture of pentane and dichloromethane by slow evaporation. A suitable crystal  $0.33 \times 0.26 \times 0.15 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop with oil on an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 100.0 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and by using **Olex2** (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015) using Least Squares minimisation.

**Crystal Data.**  $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}$ ,  $M_r = 804.10$ , monoclinic,  $P2_1/n$  (No. 14),  $a = 12.7090(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.753(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.4019(11) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 113.014(2)^\circ$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $V = 4170.0(6) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 100.0 \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.419$ , 93648 reflections measured, 9589 unique ( $R_{int} = 0.0377$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0748 (all data) and  $R_1$  was 0.0304 ( $I > 2(I)$ ).

Compound	<b>1b</b>
Formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}$
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.281
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.419
Formula Weight	804.10
Colour	dark black
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.33 \times 0.26 \times 0.15$
$T/\text{K}$	100.0
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/n$
$a/\text{Å}$	12.7090(11)
$b/\text{Å}$	24.753(2)
$c/\text{Å}$	14.4019(11)
$\alpha^\circ$	90
$\beta^\circ$	113.014(2)
$\gamma^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	4170.0(6)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{Å}$	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta_{min}^\circ$	2.451
$\theta_{max}^\circ$	27.529
Measured Refl.	93648
Independent Refl.	9589
Reflections with $I > 2(I)$	8196
$R_{int}$	0.0377
Parameters	482
Restraints	0
Largest Peak	0.382
Deepest Hole	-0.316
GooF	1.036
$wR_2$ (all data)	0.0748
$wR_2$	0.0705
$R_1$ (all data)	0.0401
$R_1$	0.0304

## Chapitre II

A dark black prism-shaped crystal with dimensions 0.33×0.26×0.15 mm<sup>3</sup> was mounted on a mylar loop with oil. Data were collected using an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 100.0$  K.

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans' using MoK $\alpha$  radiation. The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) The maximum resolution that was achieved was  $2\theta = 27.529^\circ$  (0.77 Å).

The diffraction pattern was indexed The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) and the unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013) on 9731 reflections, 10% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013). The final completeness is 99.90 % out to  $27.529^\circ$  in  $\omega$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker,2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0591 before and 0.0542 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.9202. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is 0.419 mm<sup>-1</sup> at this wavelength ( $\lambda = 0.711\text{Å}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.595 and 0.647.

The structure was solved and the space group  $P2_1/n$  (# 14) determined by the ShelXT (Sheldrick, 2015) structure solution program using Intrinsic Phasing and refined by Least Squares using version 2018/3 of ShelXL (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model.

**Table 4.2.1.a:** Bond Lengths in Å for **1b**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cl	Ti	2.3555(4)	C12	C13	1.382(3)
Ti	N1	1.9992(12)	C13	C14	1.388(3)
Ti	P1	2.5987(5)	C14	C15	1.390(2)
Ti	N2	2.0774(12)	C16	C17	1.397(2)
Ti	N3	1.9739(12)	C16	C21	1.398(2)
Ti	P3	2.5450(5)	C17	C18	1.388(2)
C1	P1	1.8223(14)	C18	C19	1.389(2)
C1	C2	1.355(2)	C19	C20	1.388(2)
C1	C3	1.468(2)	C20	C21	1.387(2)
N1	C2	1.3813(19)	C22	C23	1.392(2)
N1	C6	1.5094(18)	C22	C27	1.390(2)
P1	P2	2.1340(5)	C23	C24	1.392(2)
N2	P2	1.6261(12)	C24	C25	1.377(3)
N2	C22	1.4367(18)	C25	C26	1.378(3)
P2	C10	1.8114(14)	C26	C27	1.397(2)
P2	C16	1.8035(14)	C28	C29	1.392(2)
C3	C4	1.337(2)	C28	C33	1.398(2)
C3	C5	1.510(2)	C29	C30	1.389(2)
N3	P3	1.6690(12)	C30	C31	1.384(2)
N3	C40	1.4142(18)	C31	C32	1.386(2)
P3	C28	1.8225(14)	C32	C33	1.387(2)
P3	C34	1.8127(14)	C34	C35	1.391(2)
C6	C7	1.531(2)	C34	C39	1.388(2)
C6	C8	1.533(2)	C35	C36	1.387(2)
C6	C9	1.540(2)	C36	C37	1.378(3)
C10	C11	1.395(2)	C37	C38	1.377(3)
C10	C15	1.402(2)	C38	C39	1.394(2)
C11	C12	1.394(2)	C40	C41	1.401(2)

Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å
C40	C45	1.400(2)
C41	C42	1.389(2)
C42	C43	1.389(2)

Atom	Atom	Length/Å
C43	C44	1.387(2)
C44	C45	1.391(2)

**Table 4.2.1.b:** Bond Angles in ° for **1b**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl	Ti	P1	147.499(16)
Cl	Ti	P3	93.036(15)
N1	Ti	Cl	94.40(4)
N1	Ti	P1	77.18(4)
N1	Ti	N2	128.25(5)
N1	Ti	P3	140.58(4)
N2	Ti	Cl	87.60(4)
N2	Ti	P1	74.29(3)
N2	Ti	P3	90.68(3)
N3	Ti	Cl	121.11(4)
N3	Ti	N1	104.29(5)
N3	Ti	P1	91.36(4)
N3	Ti	N2	118.52(5)
N3	Ti	P3	40.96(3)
P3	Ti	P1	113.523(15)
C2	C1	P1	113.29(11)
C2	C1	C3	123.69(13)
C3	C1	P1	123.00(11)
C2	N1	Ti	120.67(9)
C2	N1	C6	113.69(11)
C6	N1	Ti	125.08(9)
C1	P1	Ti	93.81(5)
C1	P1	P2	99.89(5)
P2	P1	Ti	77.222(16)
C1	C2	N1	124.25(13)
P2	N2	Ti	106.28(6)
C22	N2	Ti	129.44(9)
C22	N2	P2	123.46(9)
N2	P2	P1	97.85(5)
N2	P2	C10	112.14(6)
N2	P2	C16	113.71(6)
C10	P2	P1	113.82(5)
C16	P2	P1	113.12(5)
C16	P2	C10	106.33(7)
C1	C3	C5	117.14(14)
C4	C3	C1	122.48(14)
C4	C3	C5	120.33(14)
P3	N3	Ti	88.22(5)
C40	N3	Ti	140.82(10)
C40	N3	P3	130.32(10)
N3	P3	Ti	50.83(4)
N3	P3	C28	109.66(6)
N3	P3	C34	112.48(6)
C28	P3	Ti	126.27(5)
C34	P3	Ti	127.39(5)
C34	P3	C28	106.26(7)
N1	C6	C7	109.55(11)
N1	C6	C8	109.46(12)
N1	C6	C9	110.91(12)
C7	C6	C8	110.57(13)

Atom	Atom	Atom	Angle/°
C7	C6	C9	106.97(12)
C8	C6	C9	109.35(12)
C11	C10	P2	120.03(12)
C11	C10	C15	119.71(14)
C15	C10	P2	120.24(11)
C12	C11	C10	119.78(15)
C13	C12	C11	120.21(16)
C12	C13	C14	120.40(15)
C13	C14	C15	120.02(16)
C14	C15	C10	119.85(15)
C17	C16	P2	121.00(11)
C17	C16	C21	119.63(13)
C21	C16	P2	118.71(11)
C18	C17	C16	119.83(14)
C17	C18	C19	120.28(14)
C20	C19	C18	120.11(14)
C21	C20	C19	120.02(14)
C20	C21	C16	120.12(13)
C23	C22	N2	120.38(13)
C27	C22	N2	120.18(14)
C27	C22	C23	119.43(14)
C24	C23	C22	120.20(16)
C25	C24	C23	120.41(17)
C24	C25	C26	119.62(16)
C25	C26	C27	120.84(17)
C22	C27	C26	119.49(17)
C29	C28	P3	123.68(11)
C29	C28	C33	119.00(13)
C33	C28	P3	116.95(11)
C30	C29	C28	120.17(14)
C31	C30	C29	120.58(15)
C30	C31	C32	119.55(14)
C31	C32	C33	120.30(15)
C32	C33	C28	120.39(14)
C35	C34	P3	116.70(11)
C39	C34	P3	124.24(12)
C39	C34	C35	118.95(14)
C36	C35	C34	120.73(15)
C37	C36	C35	119.93(16)
C38	C37	C36	119.86(16)
C37	C38	C39	120.61(17)
C34	C39	C38	119.86(15)
C41	C40	N3	119.11(13)
C45	C40	N3	122.26(13)
C45	C40	C41	118.62(13)
C42	C41	C40	120.51(13)
C41	C42	C43	120.60(14)
C44	C43	C42	119.11(14)
C43	C44	C45	120.94(14)
C44	C45	C40	120.21(14)

## Chapitre II

**Table 4.2.1.c:** Torsion Angles in ° for **1b**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
Ti	N1	C2	C1	24.07(19)
Ti	N1	C6	C7	-22.25(16)
Ti	N1	C6	C8	99.15(13)
Ti	N1	C6	C9	-140.10(11)
Ti	N2	P2	P1	-19.61(6)
Ti	N2	P2	C10	-139.36(6)
Ti	N2	P2	C16	99.97(7)
Ti	N2	C22	C23	-85.95(16)
Ti	N2	C22	C27	93.19(16)
Ti	N3	P3	C28	-121.28(6)
Ti	N3	P3	C34	120.70(6)
Ti	N3	C40	C41	-8.8(2)
Ti	N3	C40	C45	171.68(11)
Ti	P3	C28	C29	165.66(11)
Ti	P3	C28	C33	-7.18(14)
Ti	P3	C34	C35	-107.45(12)
Ti	P3	C34	C39	68.68(16)
P1	C1	C2	N1	6.05(19)
P1	C1	C3	C4	-0.8(2)
P1	C1	C3	C5	-178.12(12)
P1	P2	C10	C11	6.10(13)
P1	P2	C10	C15	-172.29(10)
P1	P2	C16	C17	-96.30(12)
P1	P2	C16	C21	74.35(12)
C2	C1	P1	Ti	-22.68(11)
C2	C1	P1	P2	-100.36(11)
C2	C1	C3	C4	-179.04(15)
C2	C1	C3	C5	3.6(2)
C2	N1	C6	C7	166.34(12)
C2	N1	C6	C8	-72.26(15)
C2	N1	C6	C9	48.49(16)
N2	P2	C10	C11	116.02(12)
N2	P2	C10	C15	-62.37(13)
N2	P2	C16	C17	153.23(11)
N2	P2	C16	C21	-36.13(13)
N2	C22	C23	C24	178.01(13)
N2	C22	C27	C26	-178.18(14)
P2	N2	C22	C23	82.20(16)
P2	N2	C22	C27	-98.66(15)
P2	C10	C11	C12	-179.64(12)
P2	C10	C15	C14	178.77(12)
P2	C16	C17	C18	170.91(12)
P2	C16	C21	C20	-171.53(11)
C3	C1	P1	Ti	158.90(11)
C3	C1	P1	P2	81.23(12)
C3	C1	C2	N1	-175.54(13)
N3	P3	C28	C29	-139.07(13)
N3	P3	C28	C33	48.08(13)
N3	P3	C34	C35	-164.48(12)
N3	P3	C34	C39	11.64(17)
N3	C40	C41	C42	-177.90(13)
N3	C40	C45	C44	178.03(13)
P3	N3	C40	C41	-176.42(10)
P3	N3	C40	C45	4.1(2)
P3	C28	C29	C30	-171.35(13)
P3	C28	C33	C32	171.83(12)
P3	C34	C35	C36	179.38(14)
P3	C34	C39	C38	-178.44(16)
C6	N1	C2	C1	-164.10(13)

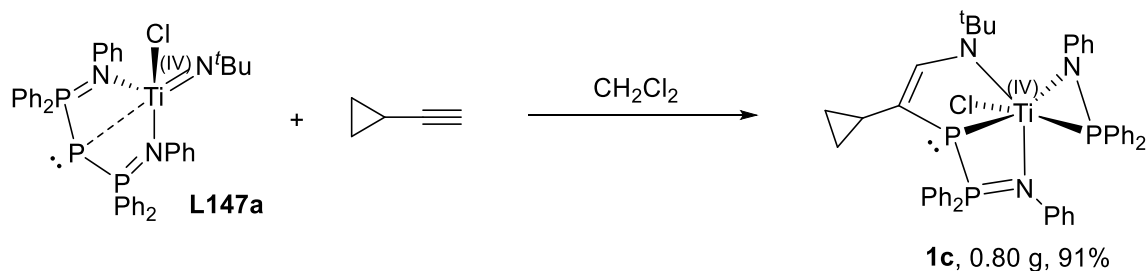
## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C10	P2	C16	C17	29.34(13)
C10	P2	C16	C21	-160.01(11)
C10	C11	C12	C13	0.7(2)
C11	C10	C15	C14	0.4(2)
C11	C12	C13	C14	0.8(2)
C12	C13	C14	C15	-1.7(2)
C13	C14	C15	C10	1.1(2)
C15	C10	C11	C12	-1.2(2)
C16	P2	C10	C11	-119.12(12)
C16	P2	C10	C15	62.49(13)
C16	C17	C18	C19	0.0(2)
C17	C16	C21	C20	-0.8(2)
C17	C18	C19	C20	0.0(2)
C18	C19	C20	C21	-0.4(2)
C19	C20	C21	C16	0.8(2)
C21	C16	C17	C18	0.4(2)
C22	N2	P2	P1	169.90(11)
C22	N2	P2	C10	50.15(14)
C22	N2	P2	C16	-70.52(13)
C22	C23	C24	C25	0.3(2)
C23	C22	C27	C26	1.0(2)
C23	C24	C25	C26	0.8(3)
C24	C25	C26	C27	-0.9(3)
C25	C26	C27	C22	0.1(2)
C27	C22	C23	C24	-1.1(2)
C28	P3	C34	C35	75.51(13)
C28	P3	C34	C39	-108.36(15)
C28	C29	C30	C31	-0.2(3)
C29	C28	C33	C32	-1.4(2)
C29	C30	C31	C32	-0.9(3)
C30	C31	C32	C33	0.9(3)
C31	C32	C33	C28	0.3(3)
C33	C28	C29	C30	1.4(2)
C34	P3	C28	C29	-17.25(15)
C34	P3	C28	C33	169.90(12)
C34	C35	C36	C37	-1.5(3)
C35	C34	C39	C38	-2.4(3)
C35	C36	C37	C38	-0.6(3)
C36	C37	C38	C39	1.2(4)
C37	C38	C39	C34	0.3(3)
C39	C34	C35	C36	3.0(3)
C40	N3	P3	Ti	172.21(15)
C40	N3	P3	C28	50.93(14)
C40	N3	P3	C34	-67.09(14)
C40	C41	C42	C43	-0.6(2)
C41	C40	C45	C44	-1.5(2)
C41	C42	C43	C44	-0.6(2)
C42	C43	C44	C45	0.8(2)
C43	C44	C45	C40	0.3(2)
C45	C40	C41	C42	1.6(2)



## Chapitre II

### 4.2.2. Compound 1c



In an Ar glovebox, complex **L147a** (1 g, 1.2 mmol, 1 eq) and cyclopropylacetylene (405 mg, 6 mmol, 5 eq) were mixed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The reaction mixture was stirred for eleven days, filtered over a borosilicate fibre filter, then evaporated to dryness. The solid residue was triturated in 20 mL of pentane and the suspension was filtered over a sintered glass frit. The resulting solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding complex **1c** as a brown powder (800 mg, 91%). Elemental analysis was performed on a batch of compound containing 10 mol% of pentane and 30 mol% of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , respectively (Figure 88).

**Elemental Analysis:** calculated for  $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.1}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)_{0.3}$ : C, 65.74; H, 5.64; N, 5.02. Found: C, 65.91; H, 6.01; N, 5.07.

**UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mm cell):**  $\lambda_1 = 275$  nm (shoulder,  $\epsilon = 19154 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_2 = 360$  nm (shoulder,  $\epsilon = 8275 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_3 = 490$  nm (shoulder,  $\epsilon = 2071 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**IR (ATR):** 3049 (b, w), 2968 (b, w), 1586 (b, m), 1481 (b, s), 1446 (m), 1433 (m), 1391 (w), 1362 (m), 1280 (m), 1253 (m), 1237 (m), 1208 (m), 1196 (b, m), 1155 (b, m), 1096 (b, m), 1038 (b, m), 1026 (b, m), 1017 (m), 997 (m), 967 (b, m), 924 (m), 902 (m), 889 (m), 844 (b, m), 827 (m), 747 (b, s), 737 (b, s), 708 (m), 690 (b, s), 636 (b, s), 610 (s), 585 (b, m), 559 (m), 547 (m), 527 (m), 515 (m), 494 (m), 492 (s), 483 (b, s), 463 (b, s), 436 (b, m), 423 (b, m), 404 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta = 7.65$  (m, 2H, *o*-PPh), 7.58 (m, 2H, *o*-PPh overlapping with *o*-NPh<sup>4</sup>), 7.55 (m, 2H, *o*-NPh<sup>4</sup> overlapping with *o*-PPh), 7.52-7.46 (m, 4H, *p*-PPh overlapping with *o*-PPh and CHN), 7.43-7.35 (m, 6H, *o*-PPh overlapping with *m*-PPh and two *p*-PPh), 7.31-7.26 (m, 3H, *p*-PPh overlapping with *m*-PPh), 7.21 (m, 2H, *m*-NPh<sup>4</sup>), 7.16 (m, 2H, *m*-PPh overlapping with *m*-PPh), 7.13 (m, 2H, *m*-PPh overlapping with *m*-PPh), 6.97 (m, 1H, *p*-NPh<sup>4</sup>), 6.86 (m, 2H, *m*-NPh<sup>7</sup>), 6.79 (m, 1H, *p*-NPh<sup>7</sup>), 6.73 (m, 2H, *o*-NPh<sup>7</sup>), 1.18 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  of N<sup>t</sup>Bu), 0.96 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.54 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.44 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.23 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.02 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.58 / 7.31-7.26 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.55 / 7.21 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 7.31-7.26 / 7.58 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.21 / 7.55 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 7.21 / 6.97 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *p*-NPh<sup>4</sup>), 6.97 / 7.21 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 0.54 / 0.23 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.23 / 0.54 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.65 / 132.7 (*o*-PPh / *i*-PPh), 7.58 / 134.2 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.58 / 130.6 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.55 / 150.6 (*o*-NPh<sup>4</sup>

## Chapitre II

/ *i*-NPh<sup>4</sup>), 7.55 / 123.3 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *p*-NPh<sup>4</sup>), 7.52-7.46 / 116.2 (CHN / PCCHN), 7.52-7.46 / 63.1 (CHN / C of N<sup>t</sup>Bu), 7.52-7.46 / 17.0 (CHN / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 7.31-7.26 / 132.3 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.21 / 150.6 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *i*-NPh<sup>4</sup>), 7.21 / 122.7 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 7.13 / 132.3 (*m*-PPh / *i*-PPh), 6.97 / 122.7 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 6.86 / 151.1 (*m*-NPh<sup>7</sup> / *i*-PPh<sup>7</sup>), 6.86 / 127.8 (*m*-NPh<sup>7</sup> / *m*-NPh<sup>7</sup>), 6.79 / 126.4 (*p*-NPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 6.73 / 151.1 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *i*-NPh<sup>7</sup>), 6.73 / 126.4 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 6.73 / 122.3 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *p*-NPh<sup>7</sup>), 1.18 / 152.4 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CHN), 1.18 / 63.1 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / C of N<sup>t</sup>Bu), 1.18 / 30.0 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.54 / 116.1 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PCCHN), 0.54 / 17.0 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.23 / 116.1 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PCCHN), 0.23 / 17.0 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 152.4 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 16.0 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 13.2 Hz, CHN), 151.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.6 Hz, *i*-NPh<sup>7</sup>), 150.6 (m, *i*-NPh<sup>4</sup>), 134.2 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 15.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, *o*-PPh), 133.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 7.2 Hz, *o*-PPh), 133.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, *o*-PPh), 133.1 (app t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> ≈ <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> ≈ 8.3 Hz, *o*-PPh), 132.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 10.0 Hz, *i*-PPh), 132.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 13.3 Hz, *i*-PPh), 132.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3.3 Hz, *m*-PPh), 130.8 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 61.6 Hz, *i*-PPh overlapping with *p*-PPh), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.7 Hz, *p*-PPh overlapping with *i*-PPh), 130.2 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 68.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.8 Hz, *i*-PPh overlapping with *p*-PPh), 130.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, *p*-PPh overlapping with *i*-PPh), 128.9-128.5 (m, three *m*-PPh overlapping with two *p*-PPh and *m*-NPh<sup>4</sup>), 127.8 (s, *m*-NPh<sup>7</sup>), 126.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.0 Hz, *o*-NPh<sup>7</sup>), 123.3 (s, *p*-NPh<sup>4</sup>), 122.7 (m, *o*-NPh<sup>4</sup>), 122.3 (m, *p*-NPh<sup>7</sup>), 116.2 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 44.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.4 Hz, PCCHN), 63.1 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 30.0 (s, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 17.0 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 8.6 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 8.4 (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 18.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 356 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PP</sub> = 7.3 Hz, PPPh<sub>2</sub>), -27.2 (bs, TiPPPh<sub>2</sub>, ν<sub>1/2</sub> ≈ 35 Hz), -63.0 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 357 Hz, PPPh<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 6.5 Hz).

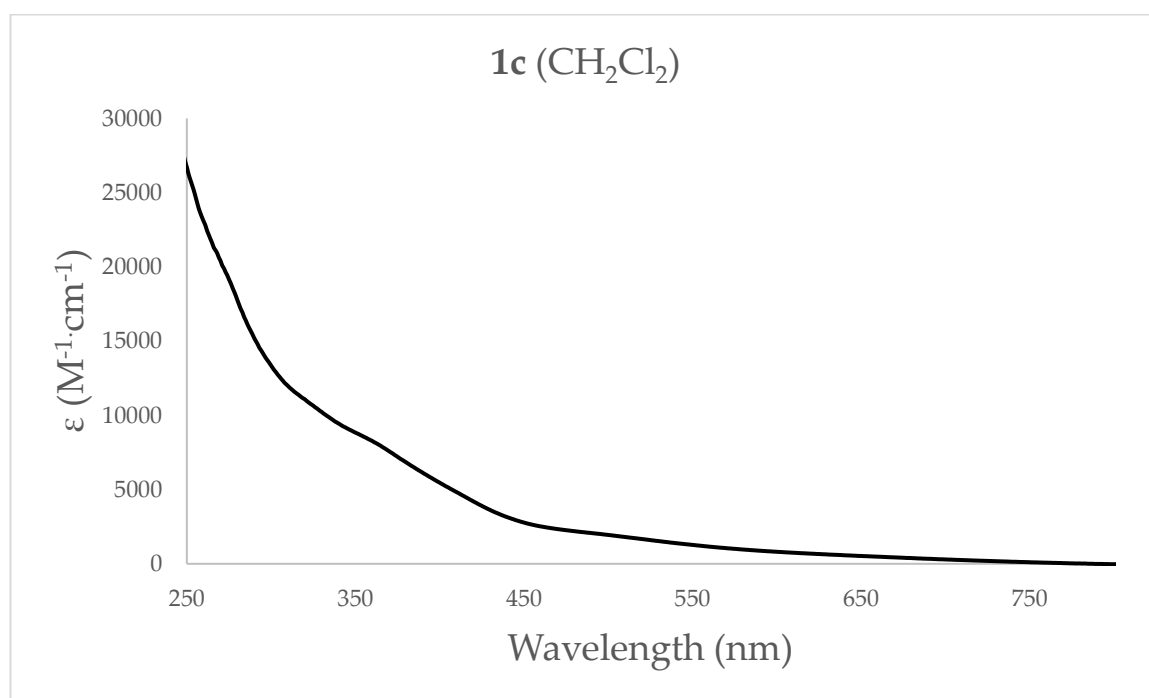


Figure 81: UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 mm cell)

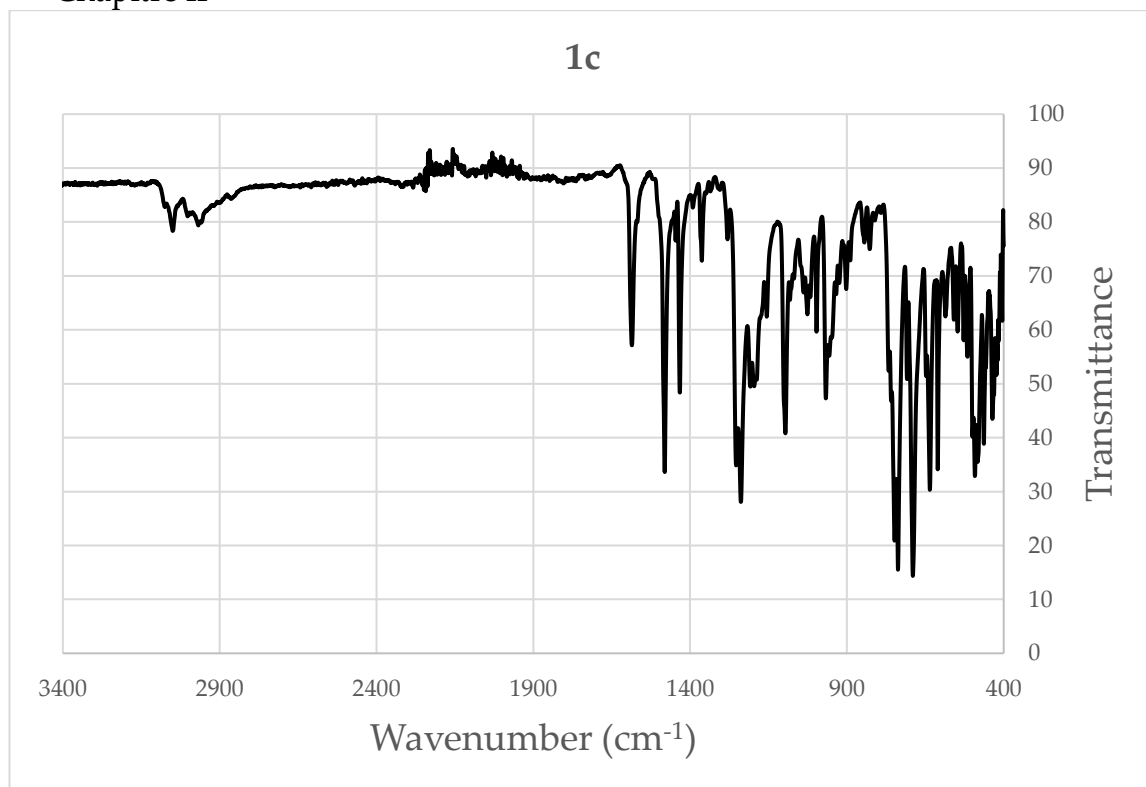


Figure 82: IR (ATR)

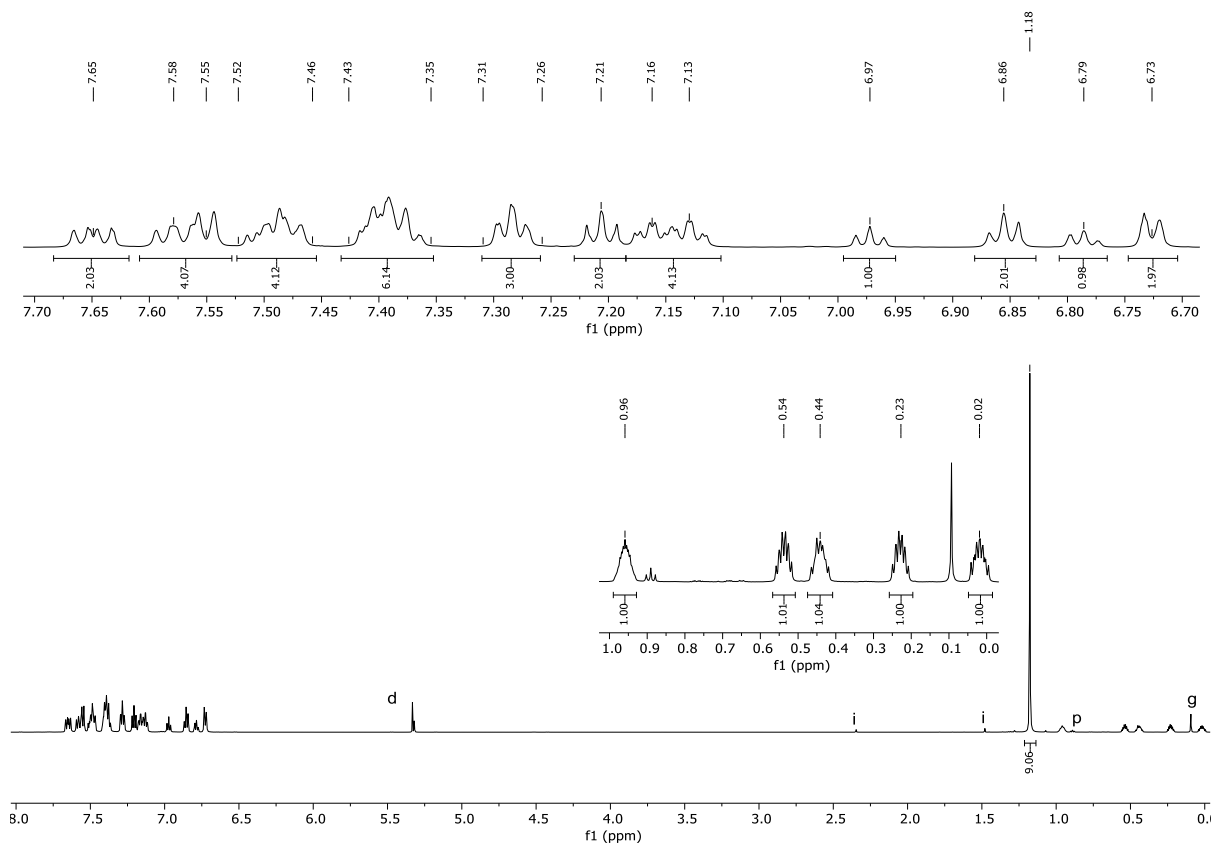


Figure 83:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane, d: dichloromethane, i: impurity, g: grease)

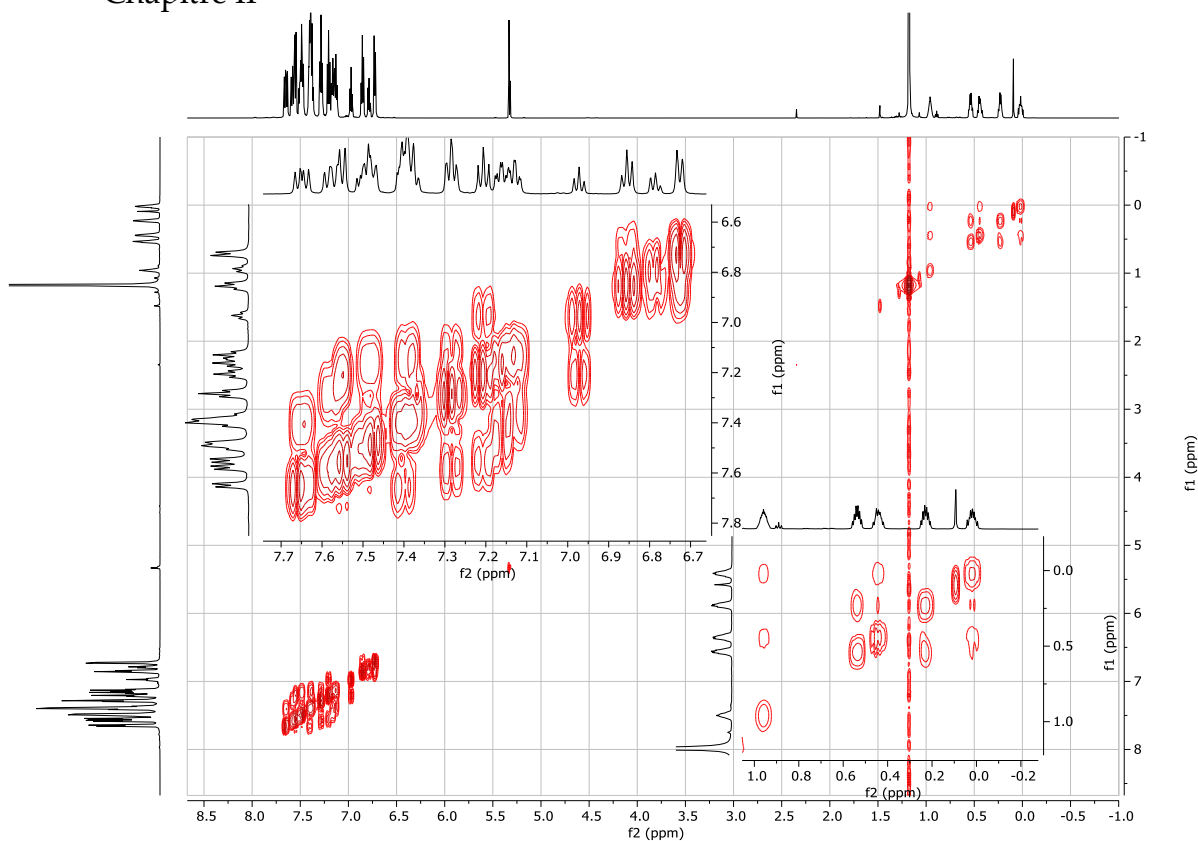


Figure 84:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

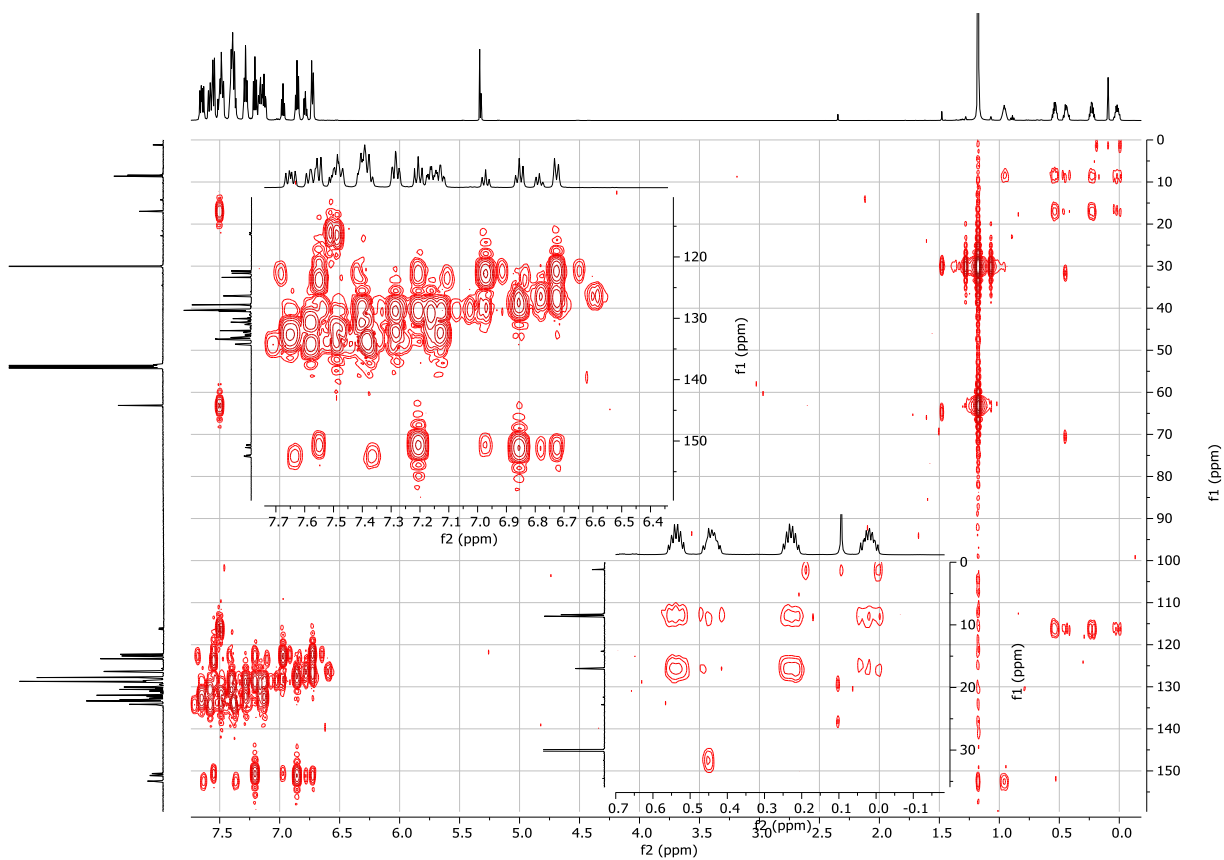
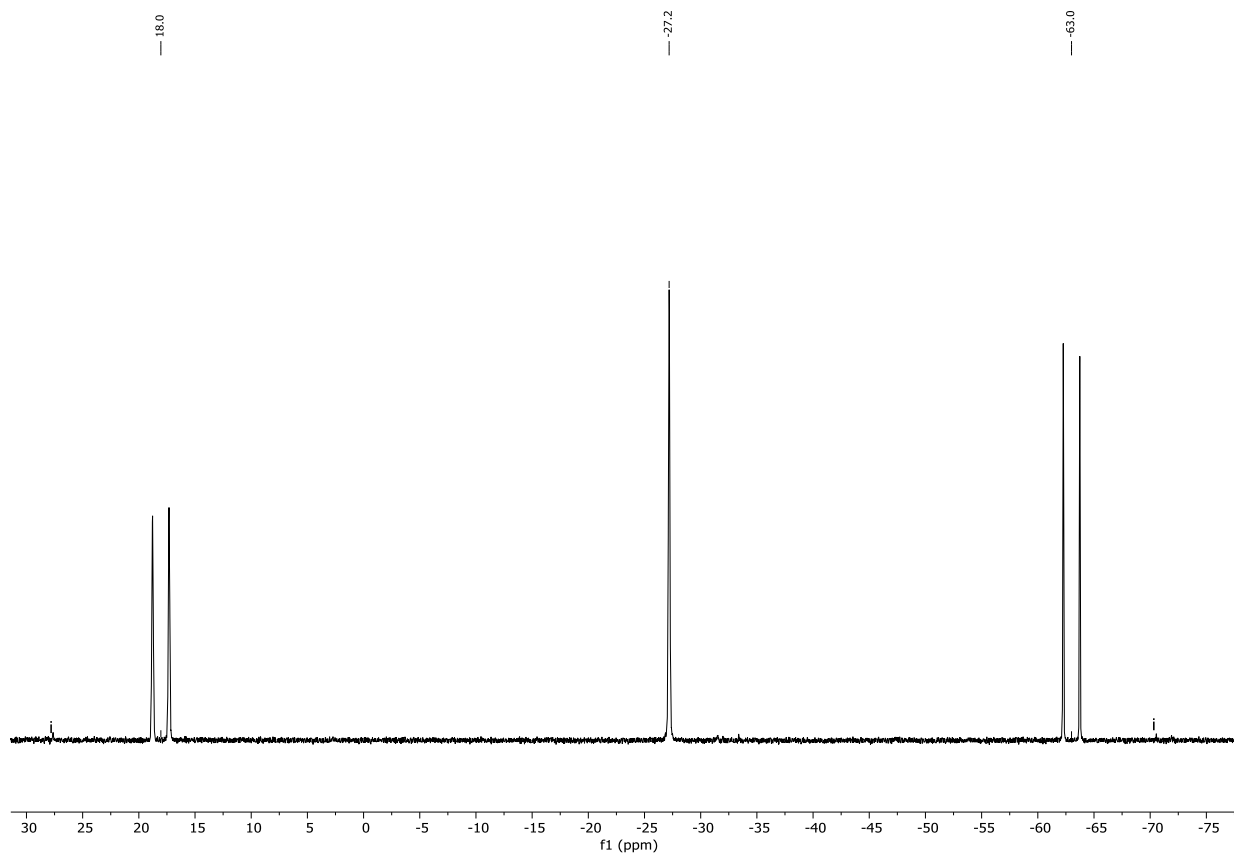
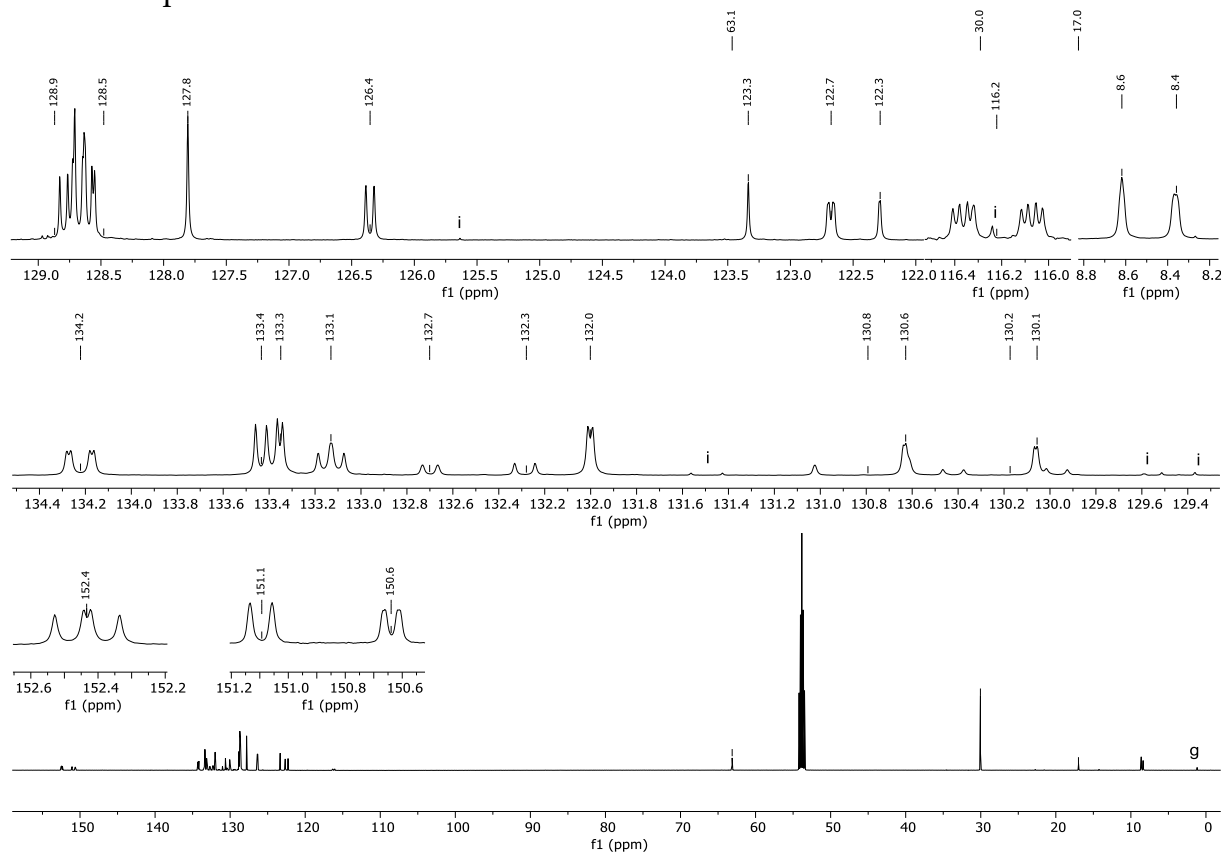


Figure 85:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

## Chapitre II



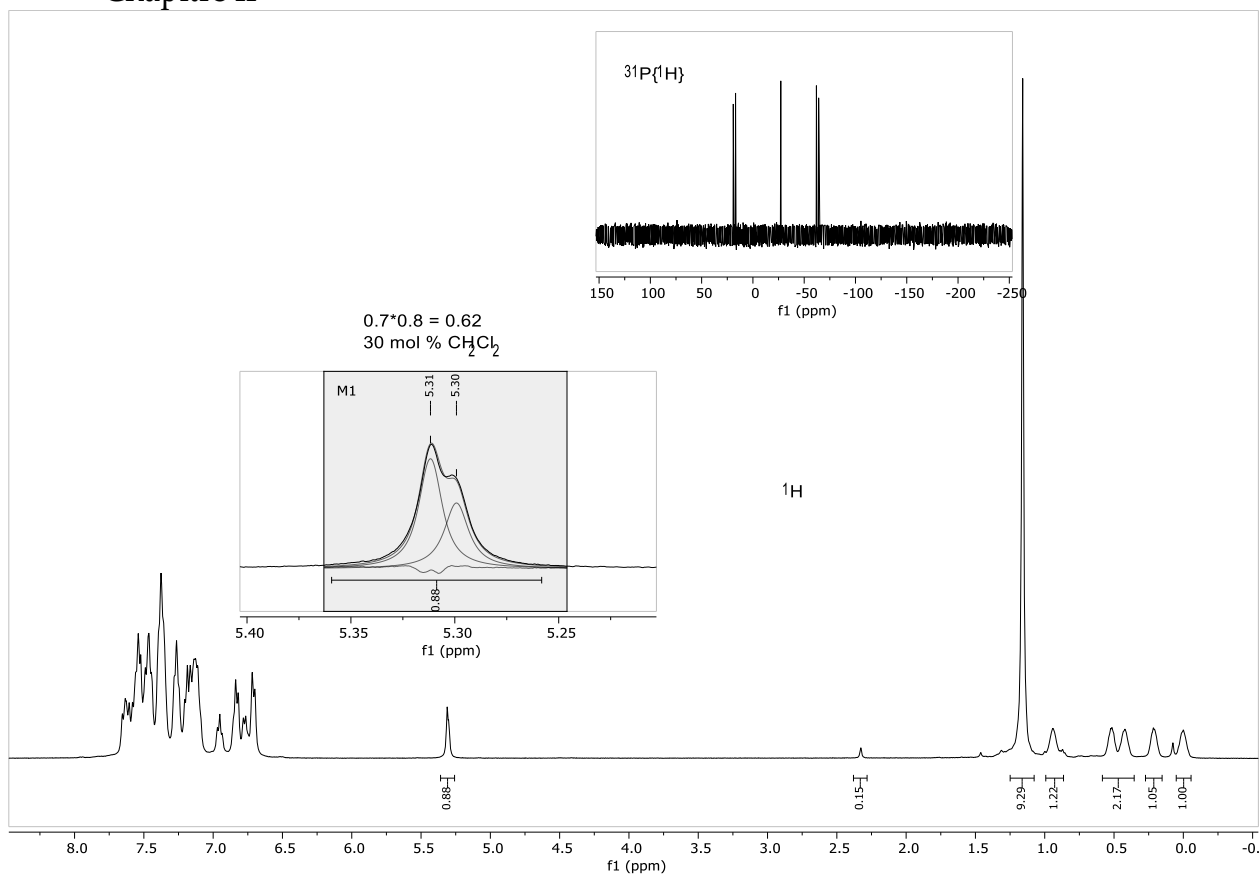
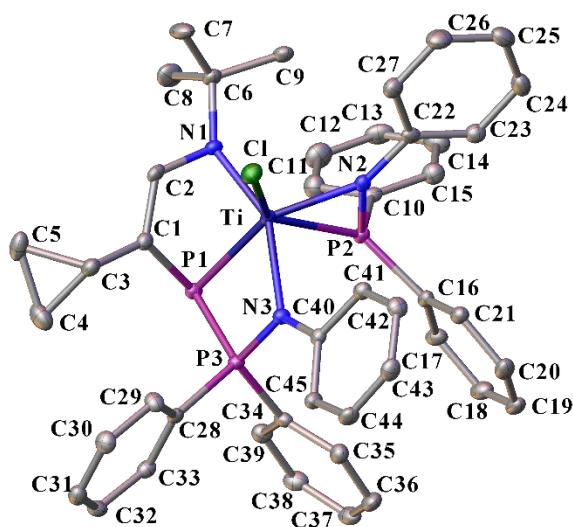


Figure 88: <sup>1</sup>H (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) and <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K) of the batch used for elemental analysis (signal deconvolution was used to estimate the CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> content).

## Chapitre II

### Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single dark green prism-shaped crystals of **1c** were recrystallised from a mixture of pentane and dichloromethane by slow evaporation. A suitable crystal  $0.19 \times 0.15 \times 0.11 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop with oil on an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 100.0 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and by using **Olex2** (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015) using Least Squares minimisation.

**Crystal Data.**  $\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}$ ,  $M_r = 804.10$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 11.7078(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.9681(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.4572(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 93.981(2)^\circ$ ,  $\beta = 103.967(2)^\circ$ ,  $\gamma = 109.386(2)^\circ$ ,  $V = 1956.0(2) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 100.0 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.447$ , 79573 reflections measured, 9019 unique ( $R_{int} = 0.0646$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.1300 (all data) and  $R_1$  was 0.0489 ( $I > 2(I)$ ).

Compound	<b>1c</b>
Formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ti}$
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.365
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.447
Formula Weight	804.10
Colour	dark green
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.19 \times 0.15 \times 0.11$
$T/\text{K}$	100.0
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a/\text{Å}$	11.7078(7)
$b/\text{Å}$	11.9681(8)
$c/\text{Å}$	15.4572(10)
$\alpha^\circ$	93.981(2)
$\beta^\circ$	103.967(2)
$\gamma^\circ$	109.386(2)
$V/\text{Å}^3$	1956.0(2)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta_{min}/^\circ$	2.395
$\theta_{max}/^\circ$	27.572
Measured Refl.	79573
Independent Refl.	9019
Reflections with $I > 2(I)$	7150
$R_{int}$	0.0646
Parameters	481
Restraints	0
Largest Peak	0.761
Deepest Hole	-0.543
GooF	1.075
$wR_2$ (all data)	0.1300
$wR_2$	0.1156
$R_1$ (all data)	0.0699
$R_1$	0.0489

## Chapitre II

A dark green prism-shaped crystal with dimensions 0.19×0.15×0.11 mm<sup>3</sup> was mounted on a mylar loop with oil. Data were collected using an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 100.0$  K.

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans' using MoK $\alpha$  radiation. The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) The maximum resolution that was achieved was  $2\theta = 27.572^\circ$  (0.77 Å).

The diffraction pattern was indexed The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) and the unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013) on 9701 reflections, 12% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013). The final completeness is 99.90 % out to  $27.572^\circ$  in  $\omega$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker,2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0734 before and 0.0658 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.9032. The  $\omega/2$  correction factor is Not present.. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is 0.447 mm<sup>-1</sup> at this wavelength ( $\lambda = 0.711\text{Å}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.508 and 0.563.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using Intrinsic Phasing and refined by Least Squares using version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model.

**Table 4.2.2.a:** Bond Lengths in Å for **1c**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cl	Ti	2.4072(8)	C10	C15	1.393(4)
Ti	N1	1.971(2)	C11	C12	1.392(4)
Ti	P1	2.5369(8)	C12	C13	1.370(5)
Ti	N2	2.023(2)	C13	C14	1.386(4)
Ti	P2	2.4490(8)	C14	C15	1.388(4)
Ti	N3	2.194(2)	C16	C17	1.394(4)
C1	P1	1.819(3)	C16	C21	1.393(4)
C1	C2	1.378(4)	C17	C18	1.398(4)
C1	C3	1.495(4)	C18	C19	1.373(4)
N1	C2	1.373(3)	C19	C20	1.389(4)
N1	C6	1.489(3)	C20	C21	1.398(4)
P1	P3	2.1471(9)	C22	C23	1.396(4)
N2	P2	1.650(2)	C22	C27	1.403(4)
N2	C22	1.419(3)	C23	C24	1.388(4)
P2	C10	1.821(3)	C24	C25	1.390(4)
P2	C16	1.810(3)	C25	C26	1.389(4)
C3	C4	1.492(4)	C26	C27	1.392(4)
C3	C5	1.515(4)	C28	C29	1.396(4)
N3	P3	1.623(2)	C28	C33	1.397(4)
N3	C40	1.425(3)	C29	C30	1.390(4)
P3	C28	1.821(3)	C30	C31	1.385(4)
P3	C34	1.814(3)	C31	C32	1.382(4)
C4	C5	1.505(5)	C32	C33	1.395(4)
C6	C7	1.530(4)	C34	C35	1.401(4)
C6	C8	1.521(4)	C34	C39	1.400(4)
C6	C9	1.522(4)	C35	C36	1.390(4)
C10	C11	1.392(4)	C36	C37	1.384(4)



## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å
C37	C38	1.389(4)
C38	C39	1.393(4)
C40	C41	1.402(4)
C40	C45	1.408(3)

Atom	Atom	Length/Å
C41	C42	1.392(4)
C42	C43	1.389(4)
C43	C44	1.386(4)
C44	C45	1.389(4)

**Table 4.2.2.b:** Bond Angles in ° for **1c**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl	Ti	P1	130.93(3)
Cl	Ti	P2	137.48(3)
N1	Ti	Cl	94.55(7)
N1	Ti	P1	80.49(7)
N1	Ti	N2	102.68(9)
N1	Ti	P2	103.84(7)
N1	Ti	N3	152.79(9)
N2	Ti	Cl	96.97(7)
N2	Ti	P1	131.90(7)
N2	Ti	P2	41.97(6)
N2	Ti	N3	103.93(8)
P2	Ti	P1	90.22(3)
N3	Ti	Cl	87.82(6)
N3	Ti	P1	77.59(6)
N3	Ti	P2	92.24(6)
C2	C1	P1	115.1(2)
C2	C1	C3	119.0(2)
C3	C1	P1	125.67(19)
C2	N1	Ti	91.23(15)
C2	N1	C6	117.5(2)
C6	N1	Ti	145.60(17)
C1	P1	Ti	68.44(8)
C1	P1	P3	99.59(9)
P3	P1	Ti	78.05(3)
N1	C2	C1	121.3(2)
P2	N2	Ti	82.96(9)
C22	N2	Ti	145.32(18)
C22	N2	P2	131.18(18)
N2	P2	Ti	55.08(8)
N2	P2	C10	115.06(11)
N2	P2	C16	114.55(12)
C10	P2	Ti	125.94(9)
C16	P2	Ti	128.92(9)
C16	P2	C10	104.24(12)
C1	C3	C5	119.3(2)
C4	C3	C1	120.2(2)
C4	C3	C5	60.1(2)
P3	N3	Ti	100.87(10)
C40	N3	Ti	130.99(16)
C40	N3	P3	128.14(17)
N3	P3	P1	103.39(8)
N3	P3	C28	115.17(11)
N3	P3	C34	114.70(12)
C28	P3	P1	114.63(9)
C34	P3	P1	104.80(9)
C34	P3	C28	104.00(11)
C3	C4	C5	60.71(19)
C4	C5	C3	59.22(19)
N1	C6	C7	110.4(2)
N1	C6	C8	108.0(2)

Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	C6	C9	109.2(2)
C8	C6	C7	110.4(2)
C8	C6	C9	109.8(2)
C9	C6	C7	109.1(2)
C11	C10	P2	117.2(2)
C11	C10	C15	119.2(2)
C15	C10	P2	123.6(2)
C10	C11	C12	120.1(3)
C13	C12	C11	120.3(3)
C12	C13	C14	120.2(3)
C13	C14	C15	120.0(3)
C14	C15	C10	120.1(3)
C17	C16	P2	118.6(2)
C21	C16	P2	121.7(2)
C21	C16	C17	119.3(2)
C16	C17	C18	120.3(3)
C19	C18	C17	120.1(3)
C18	C19	C20	120.2(3)
C19	C20	C21	120.2(3)
C16	C21	C20	119.9(3)
C23	C22	N2	122.3(2)
C23	C22	C27	118.5(2)
C27	C22	N2	119.2(2)
C24	C23	C22	120.9(3)
C23	C24	C25	120.6(3)
C26	C25	C24	118.8(3)
C25	C26	C27	121.2(3)
C26	C27	C22	120.0(3)
C29	C28	P3	120.94(19)
C29	C28	C33	119.5(2)
C33	C28	P3	119.47(19)
C30	C29	C28	119.7(2)
C31	C30	C29	120.5(2)
C32	C31	C30	120.2(2)
C31	C32	C33	119.8(2)
C32	C33	C28	120.2(2)
C35	C34	P3	120.5(2)
C39	C34	P3	120.3(2)
C39	C34	C35	119.1(2)
C36	C35	C34	120.1(3)
C37	C36	C35	120.4(3)
C36	C37	C38	120.0(3)
C37	C38	C39	120.1(3)
C38	C39	C34	120.2(3)
C41	C40	N3	118.8(2)
C41	C40	C45	117.3(2)
C45	C40	N3	123.9(2)
C42	C41	C40	121.0(2)
C43	C42	C41	121.1(3)
C44	C43	C42	118.4(2)

Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C43	C44	C45	121.2(2)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C44	C45	C40	121.0(2)

**Table 4.2.2.c:** Torsion Angles in ° for **1c**.

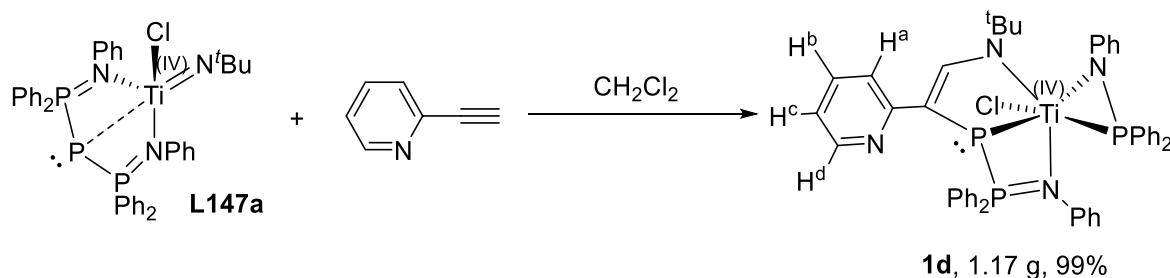
Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
Ti	N1	C2	C1	-41.8(3)
Ti	N1	C6	C7	-94.4(3)
Ti	N1	C6	C8	144.8(3)
Ti	N1	C6	C9	25.5(4)
Ti	N2	P2	C10	117.63(11)
Ti	N2	P2	C16	-121.57(10)
Ti	N2	C22	C23	179.1(2)
Ti	N2	C22	C27	-1.7(4)
Ti	P2	C10	C11	-38.6(3)
Ti	P2	C10	C15	141.6(2)
Ti	P2	C16	C17	127.34(18)
Ti	P2	C16	C21	-46.0(3)
Ti	N3	P3	P1	-2.95(9)
Ti	N3	P3	C28	-128.77(11)
Ti	N3	P3	C34	110.54(11)
Ti	N3	C40	C41	-10.7(3)
Ti	N3	C40	C45	169.28(19)
C1	C3	C4	C5	-108.5(3)
C1	C3	C5	C4	110.1(3)
P1	C1	C2	N1	-20.7(3)
P1	C1	C3	C4	-41.9(4)
P1	C1	C3	C5	-112.3(3)
P1	P3	C28	C29	-99.6(2)
P1	P3	C28	C33	76.7(2)
P1	P3	C34	C35	152.48(19)
P1	P3	C34	C39	-31.6(2)
C2	C1	P1	Ti	54.72(18)
C2	C1	P1	P3	127.70(19)
C2	C1	C3	C4	132.0(3)
C2	C1	C3	C5	61.6(4)
C2	N1	C6	C7	49.2(3)
C2	N1	C6	C8	-71.6(3)
C2	N1	C6	C9	169.1(2)
N2	P2	C10	C11	-102.4(2)
N2	P2	C10	C15	77.8(3)
N2	P2	C16	C17	-168.8(2)
N2	P2	C16	C21	17.9(3)
N2	C22	C23	C24	178.0(2)
N2	C22	C27	C26	-177.9(2)
P2	N2	C22	C23	-12.9(4)
P2	N2	C22	C27	166.3(2)
P2	C10	C11	C12	179.2(2)
P2	C10	C15	C14	-178.7(2)
P2	C16	C17	C18	-174.7(2)
P2	C16	C21	C20	174.2(2)
C3	C1	P1	Ti	-131.1(2)
C3	C1	P1	P3	-58.1(2)
C3	C1	C2	N1	164.7(2)
N3	P3	C28	C29	20.2(3)
N3	P3	C28	C33	-163.53(19)
N3	P3	C34	C35	39.8(2)
N3	P3	C34	C39	-144.2(2)
N3	C40	C41	C42	177.1(2)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
N3	C40	C45	C44	-177.1(2)
P3	N3	C40	C41	170.58(19)
P3	N3	C40	C45	-9.4(4)
P3	C28	C29	C30	177.5(2)
P3	C28	C33	C32	-176.7(2)
P3	C34	C35	C36	174.4(2)
P3	C34	C39	C38	-175.5(2)
C6	N1	C2	C1	157.8(2)
C10	P2	C16	C17	-42.2(2)
C10	P2	C16	C21	144.5(2)
C10	C11	C12	C13	0.3(5)
C11	C10	C15	C14	1.6(4)
C11	C12	C13	C14	-0.1(5)
C12	C13	C14	C15	0.6(5)
C13	C14	C15	C10	-1.3(4)
C15	C10	C11	C12	-1.1(4)
C16	P2	C10	C11	131.3(2)
C16	P2	C10	C15	-48.5(3)
C16	C17	C18	C19	0.5(4)
C17	C16	C21	C20	1.0(4)
C17	C18	C19	C20	0.6(4)
C18	C19	C20	C21	-0.9(4)
C19	C20	C21	C16	0.1(4)
C21	C16	C17	C18	-1.3(4)
C22	N2	P2	Ti	-173.1(3)
C22	N2	P2	C10	-55.5(3)
C22	N2	P2	C16	65.3(2)
C22	C23	C24	C25	0.5(4)
C23	C22	C27	C26	1.3(4)
C23	C24	C25	C26	0.2(4)
C24	C25	C26	C27	-0.1(4)
C25	C26	C27	C22	-0.7(4)
C27	C22	C23	C24	-1.2(4)
C28	P3	C34	C35	-86.9(2)
C28	P3	C34	C39	89.1(2)
C28	C29	C30	C31	-1.0(4)
C29	C28	C33	C32	-0.4(4)
C29	C30	C31	C32	-0.2(4)
C30	C31	C32	C33	1.1(4)
C31	C32	C33	C28	-0.8(4)
C33	C28	C29	C30	1.2(4)
C34	P3	C28	C29	146.6(2)
C34	P3	C28	C33	-37.1(2)
C34	C35	C36	C37	1.0(4)
C35	C34	C39	C38	0.5(4)
C35	C36	C37	C38	0.9(4)
C36	C37	C38	C39	-2.0(4)
C37	C38	C39	C34	1.4(4)
C39	C34	C35	C36	-1.6(4)
C40	N3	P3	P1	176.04(19)
C40	N3	P3	C28	50.2(2)
C40	N3	P3	C34	-70.5(2)
C40	C41	C42	C43	1.0(4)
C41	C40	C45	C44	2.9(4)
C41	C42	C43	C44	1.0(4)
C42	C43	C44	C45	-1.0(4)
C43	C44	C45	C40	-1.0(4)
C45	C40	C41	C42	-2.9(4)

## Chapitre II

### 4.2.3. Compound 1d



In an Ar glovebox, complex **L147a** (1.157 g, 1.4 mmol, 1 eq) and 2-ethynylpyridine (744 mg, 7 mmol, 5 eq) were mixed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL). The reaction mixture was stirred for 10h, filtered over a borosilicate fibre filter, then evaporated to dryness. The solid residue was triturated in 50 mL of pentane and the suspension was filtered over a sintered glass frit. The resulting solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding complex **1d** as a dark brown powder (1.165 g, 99%).

**Elemental Analysis:** calculated for  $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_{12})_{0.1}$ : C, 67.25; H, 5.37; N, 6.60. Found: C, 66.96; H, 5.81; N, 6.78.

**UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mm cell):**  $\lambda_1 = 299$  nm (shoulder,  $\epsilon = 16013 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_2 = 357$  nm (shoulder,  $\epsilon = 12022 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda_3 = 545$  nm (shoulder,  $\epsilon = 2631 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**IR (ATR):** 3049 (w), 2961 (w), 1582 (b, m), 1535 (m), 1482 (m), 1459 (m), 1432 (b, m), 1389 (w), 1364 (m), 1248 (b, m), 1224 (b, m), 1166 (b, m), 1101 (b, m), 1027 (m), 996 (m), 968 (m), 942 (b, m), 878 (m), 806 (m), 798 (m), 786 (m), 773 (m), 756 (m), 738 (b, s), 717 (m), 689 (s), 660 (m), 633 (b, m), 612 (b, m), 568 (b, m), 540 (m), 518 (m), 503 (m), 480 (s), 453 (m), 432 (m), 412 (m), 401 (m).

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta = 8.61$  (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 10.7$  Hz,  $^4J_{\text{PH}} = 5.3$  Hz, 1H, CHN), 8.05 (m, 1H, Py<sup>d</sup>), 7.59 (m, 4H, *o*-PPh overlapping with *o*-PPh), 7.52 (m, 2H, *o*-NPh<sup>7</sup>), 7.48 (m, 2H, *o*-PPh), 7.45-7.31 (m, 8H, two *m*-PPh overlapping with four *p*-PPh), 7.27-7.17 (m, 6H, *m*-NPh<sup>7</sup> overlapping with *o*-PPh and *m*-PPh), 7.13 (m, 1H, Py<sup>b</sup>), 7.07 (m, 2H, *m*-PPh), 7.02-6.96 (m, 2H, *p*-NPh<sup>7</sup> overlapping with Py<sup>a</sup>), 6.85 (m, 2H, *m*-NPh<sup>4</sup>), 6.80 (m, 1H, *p*-NPh<sup>4</sup>), 6.67-6.59 (m, 3H, *o*-NPh<sup>4</sup> overlapping with Py<sup>c</sup>), 1.38 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  of N<sup>t</sup>Bu).

**$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):** due to the overlapping signals in the aromatic region, the COSY spectrum was uninformative.

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.60 / 158.5 (CHN / *i*-Py), 8.60 / 109.5 (CHN / PCCHN), 8.60 / 63.3 (CHN /  $\text{CH}_3$  of N<sup>t</sup>Bu), 8.05 / 158.5 (Py<sup>d</sup> / *i*-Py), 8.05 / 135.2 (Py<sup>d</sup> / Py<sup>b</sup>), 8.05 / 118.5 (Py<sup>d</sup> / Py<sup>c</sup>), 7.59 / 133.7 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.59 / 130.6 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.52 / 150.5 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *i*-NPh<sup>7</sup>), 7.52 / 123.9 (*o*-NPh<sup>7</sup> / *p*-NPh<sup>7</sup>), 7.48 / 129.2-128.5 (*o*-PPh / *m*-PPh or *i*-PPh), 7.45-7.31 / 133.5 (*m*-PPh or *p*-PPh / *o*-PPh), 7.45-7.31 / 132.8 (*m*-PPh or *p*-PPh / *o*-PPh), 7.45-7.31 / 129.2-128.5 (*m*-PPh or *p*-PPh / *m*-PPh or *i*-PPh), 7.27-7.17 / 150.5 (*m*-NPh<sup>7</sup> / *i*-NPh<sup>7</sup>), 7.27-7.17 / 132.8 (*o*-PPh or *m*-PPh / *o*-PPh), 7.13 / 158.5 (Py<sup>b</sup> / *i*-Py), 7.13 / 148.6 (Py<sup>b</sup> / Py<sup>d</sup>), 7.07 / 133.4 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.07 / 128.2 (*m*-PPh / *m*-

## Chapitre II

PPh), 7.02-6.96 / 122.3 (*p*-NPh<sup>7</sup> / *o*-NPh<sup>7</sup>), 7.02-6.96 / 118.5 (Py<sup>a</sup> / Py<sup>c</sup>), 6.85 / 151.7 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *i*-NPh<sup>4</sup>), 6.85 / 128.0 (*m*-NPh<sup>4</sup> / *m*-NPh<sup>4</sup>), 6.80 / 126.4 (*p*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 6.67-6.59 / 148.6 (Py<sup>c</sup> / Py<sup>d</sup>), 6.67-6.59 / 119.4 (Py<sup>c</sup> / Py<sup>a</sup>), 6.67-6.59 / 151.7 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *i*-NPh<sup>4</sup>), 6.67-6.59 / 126.4 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *o*-NPh<sup>4</sup>), 6.67-6.59 / 123.1 (*o*-NPh<sup>4</sup> / *p*-NPh<sup>4</sup>), 1.38 / 63.3 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / C of N<sup>t</sup>Bu), 1.38 / 30.2 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 159.5 (app t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> ≈ <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> ≈ 11.2 Hz, CHN), 158.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, *i*-Py), 151.7 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.9 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.0 Hz, *i*-NPh<sup>7</sup>), 150.5 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 1.7 Hz, *i*-NPh<sup>4</sup>), 148.6 (s, Py<sup>d</sup>), 135.3 (s, Py<sup>b</sup>), 133.7 (m, *o*-PPh), 133.5 (m, *o*-PPh), 133.4 (m, *o*-PPh), 132.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.8 Hz, *o*-PPh), 132.3-132.2 (m, *p*-PPh overlapping with *i*-PPh), 131.8 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.1 Hz, *p*-PPh), 131.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 12.6 Hz, *i*-PPh), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, *p*-PPh), 130.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.0 Hz, *p*-PPh), 129.2-128.5 (m, *m*-NPh<sup>4</sup> overlapping with 3 *m*-PPh and 2 *i*-PPh), 128.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz, *m*-PPh), 128.0 (s, *m*-NPh<sup>7</sup>), 126.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.2 Hz, *o*-NPh<sup>7</sup>), 123.9 (s, *p*-NPh<sup>4</sup>), 123.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 1.6 Hz, *p*-NPh<sup>7</sup>), 122.3 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 6.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *o*-NPh<sup>4</sup>), 119.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.0 Hz, Py<sup>a</sup>), 118.5 (s, Py<sup>c</sup>), 109.5 (ddd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 35.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.5 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.3 Hz, PCCHN), 63.3 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 30.2 (s, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 17.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 347 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 7.2 Hz, PPh<sub>2</sub>), -27.1 (bs, TiPPh<sub>2</sub>, ν<sub>1/2</sub> ≈ 19 Hz), -64.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 347 Hz).

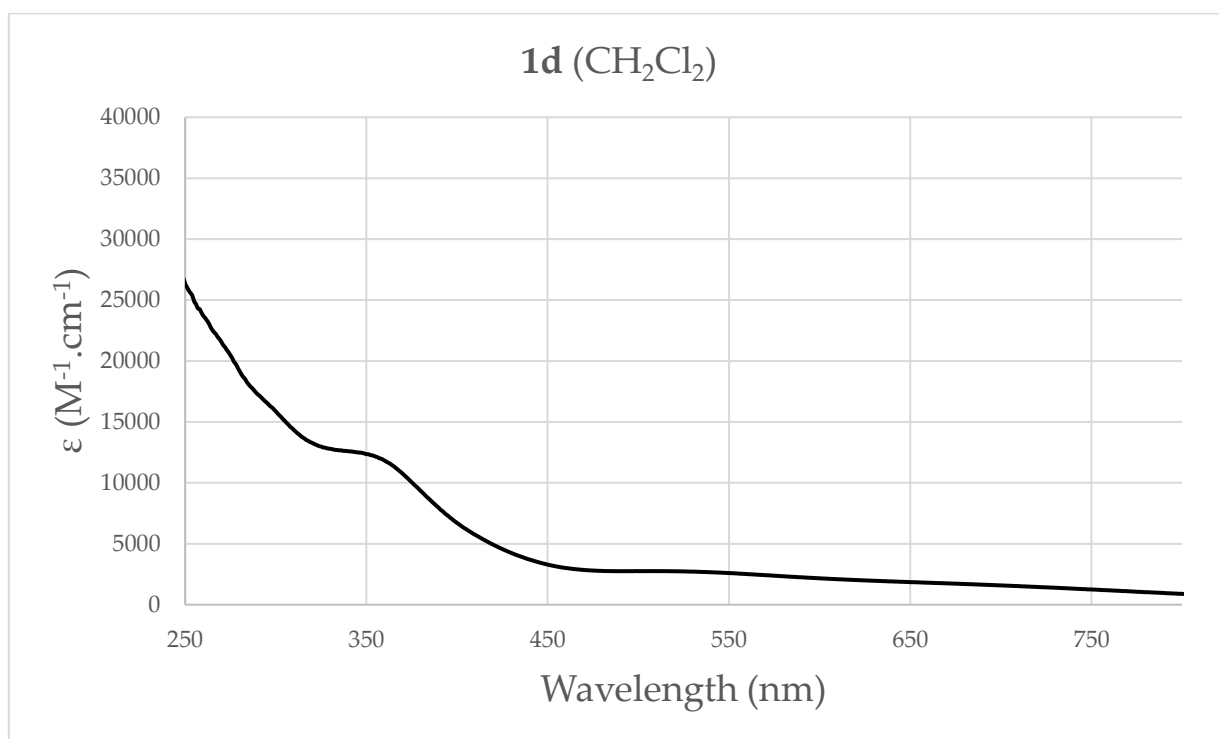


Figure 89: UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.1 mm cell)

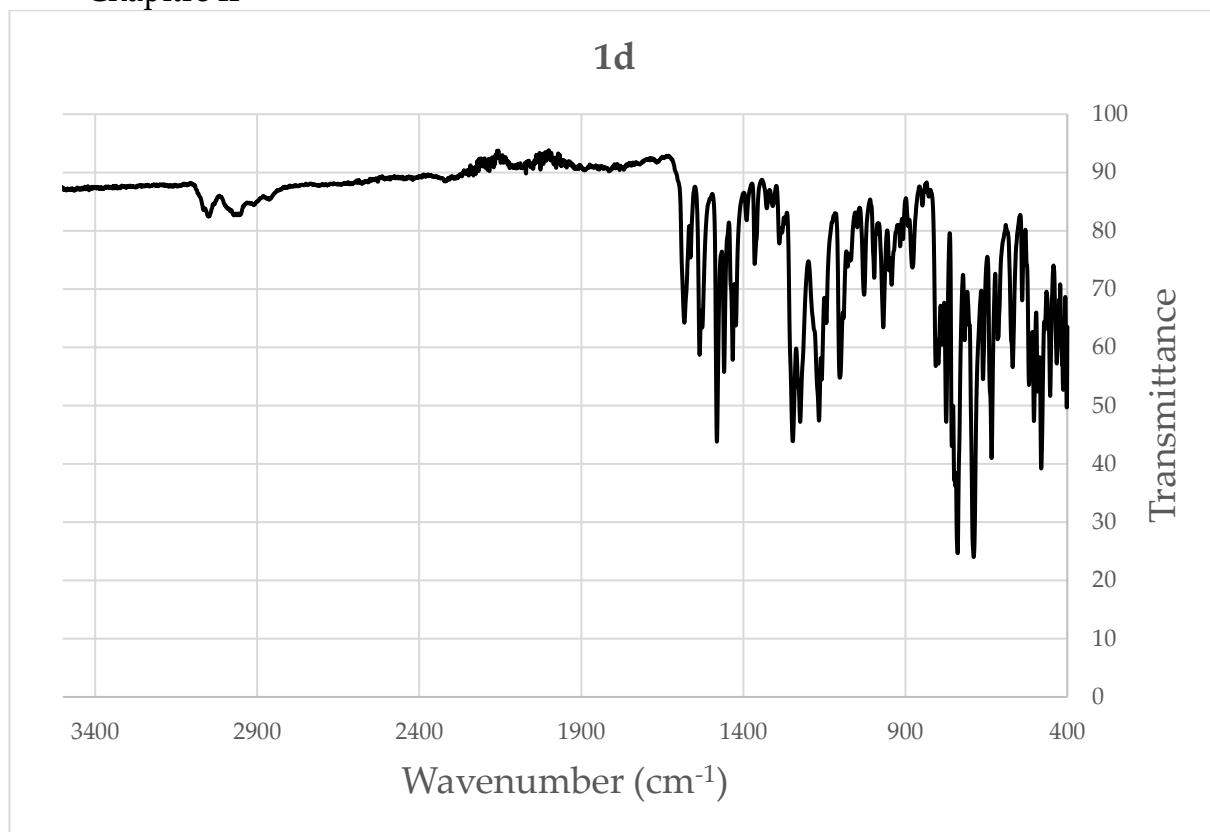


Figure 90: IR (ATR)

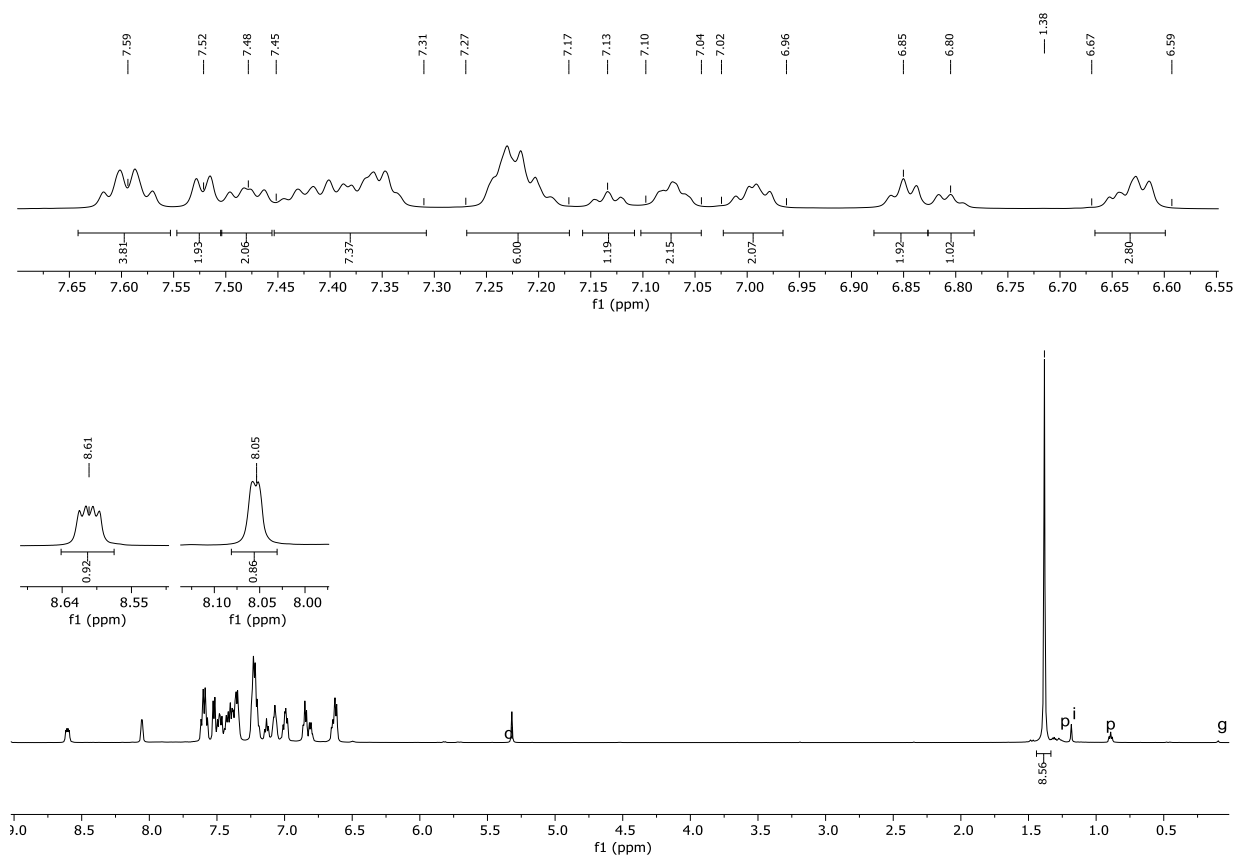


Figure 91:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane, d: dichloromethane)

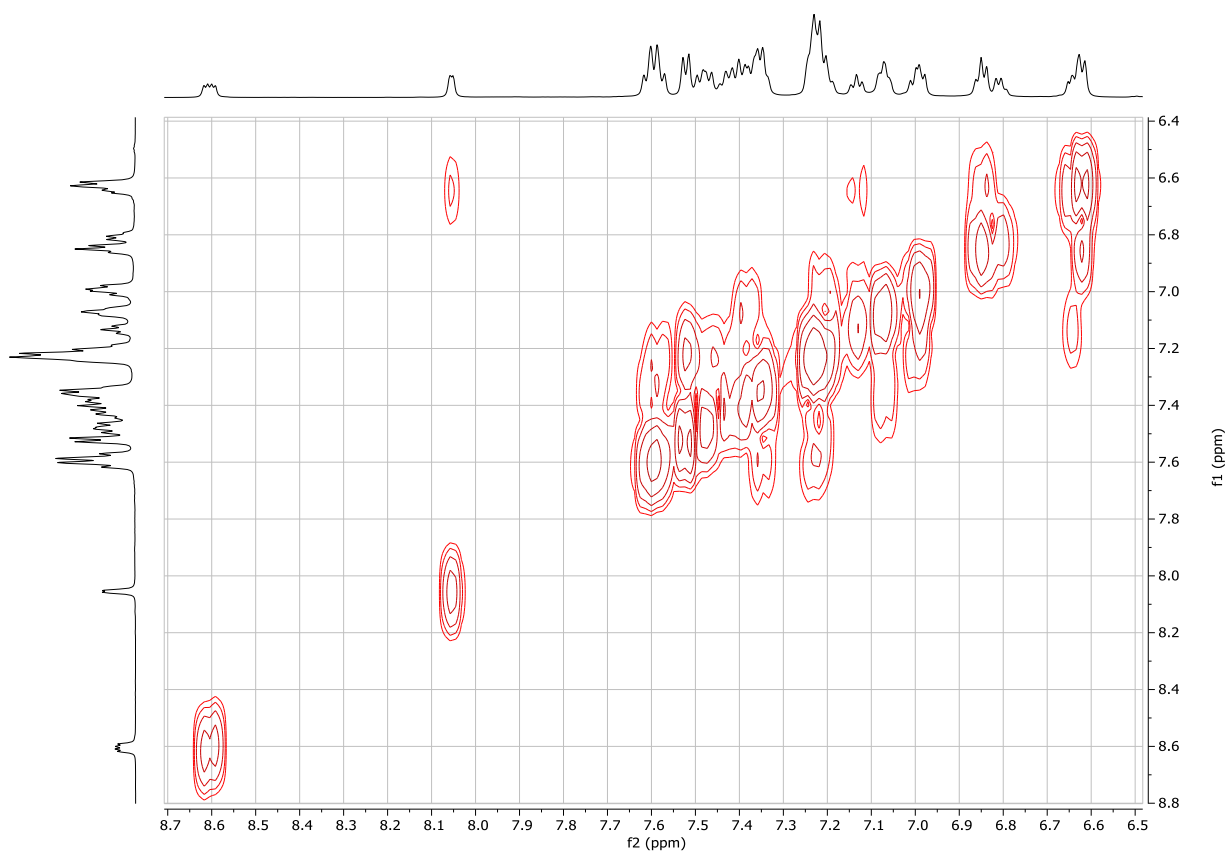


Figure 92:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(aromatic region)

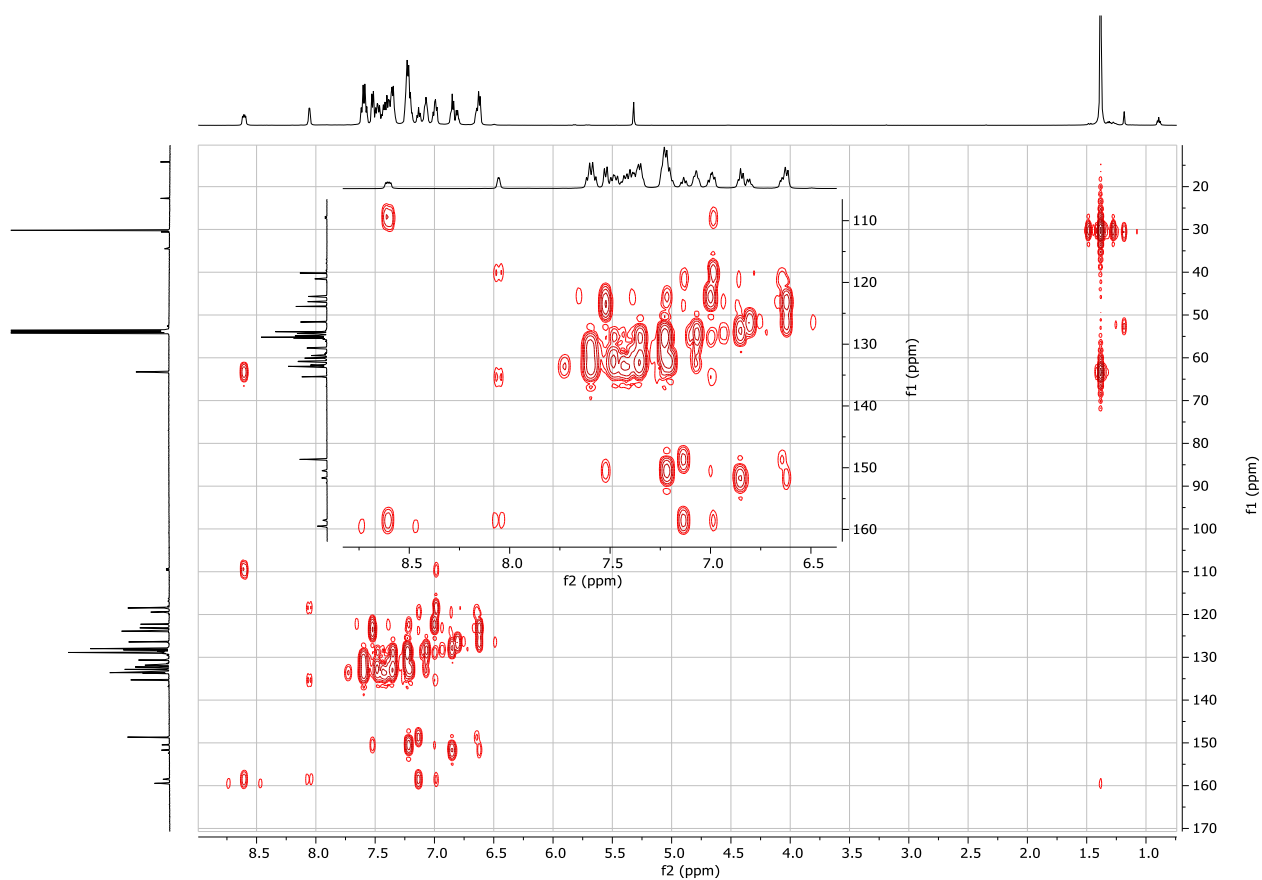


Figure 93:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

## Chapitre II

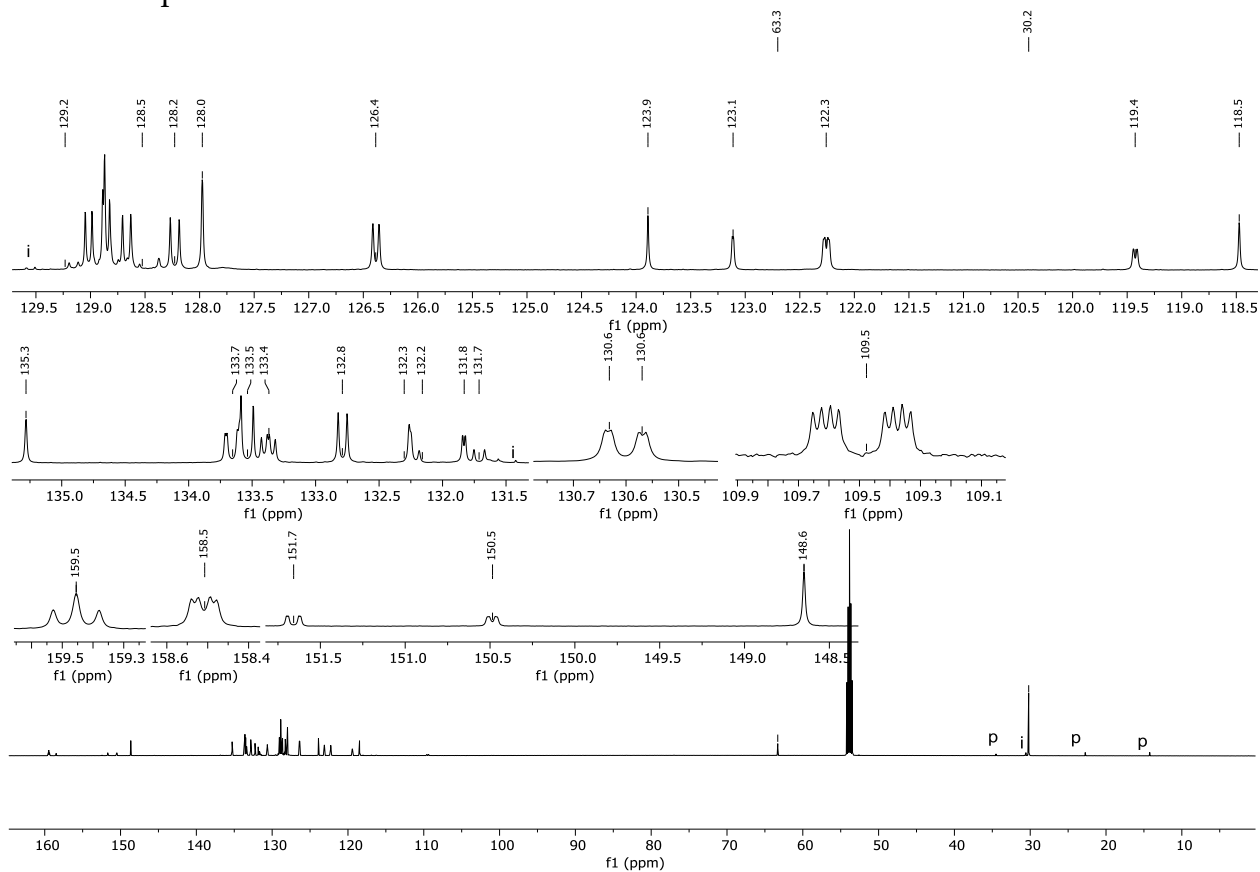


Figure 94:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane; i: impurity; g: grease)

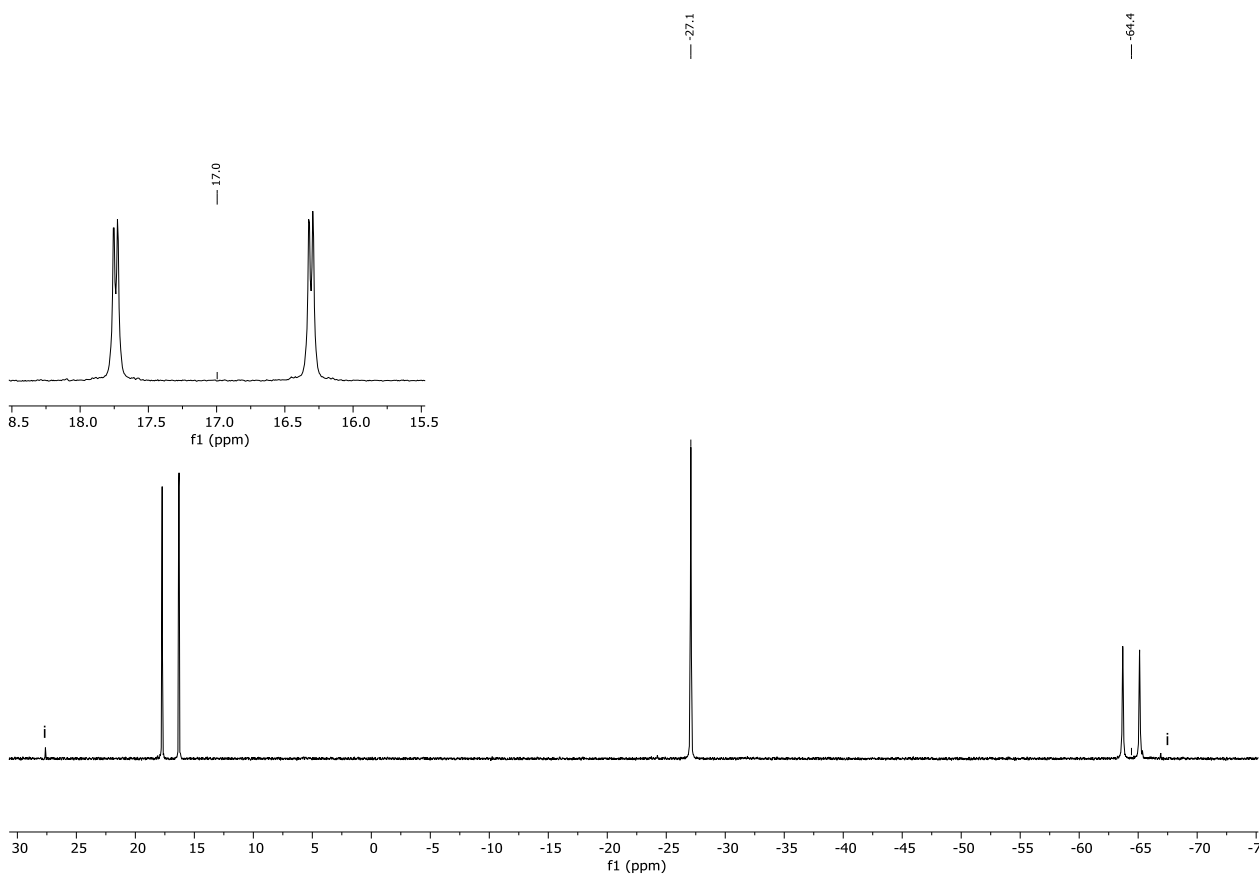


Figure 95:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(i: impurity)



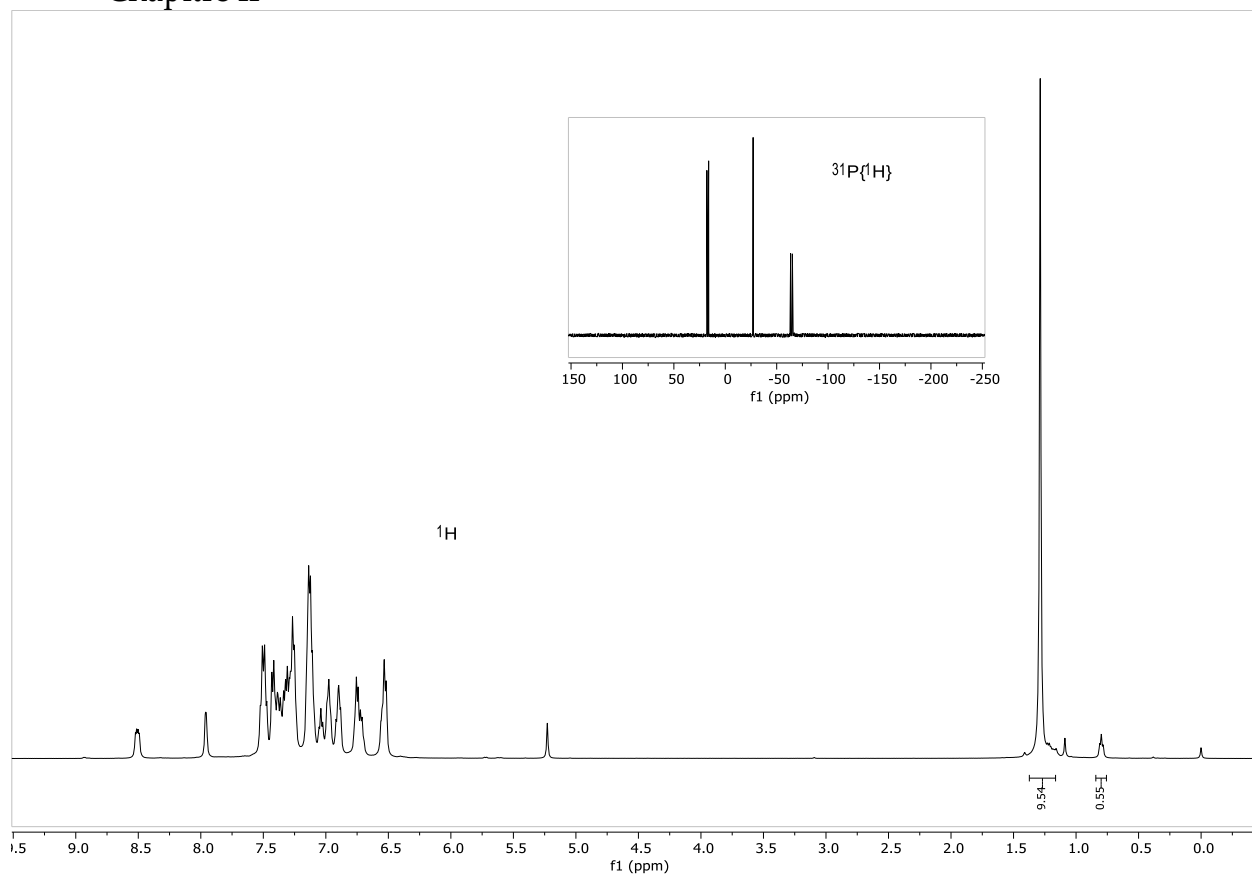
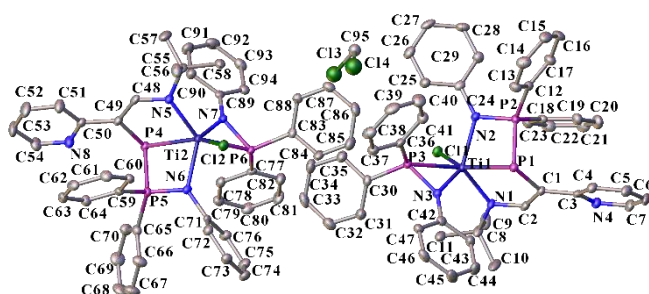


Figure 96:  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) and  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K), batch used for elemental analysis.

## Chapitre II

### Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single dark red prism-shaped crystals of **1d** were recrystallised from a mixture of pentane and tetrahydrofuran by slow evaporation. A suitable crystal  $0.16 \times 0.15 \times 0.12 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop with oil on an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 100.0 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and by using **Olex2** (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015) using Least Squares minimisation.

**Crystal Data.**  $\text{C}_{47.03}\text{H}_{44.07}\text{Cl}_{1.07}\text{N}_4\text{P}_3\text{Ti}$ ,  $M_r = 844.09$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 11.7247(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.5199(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.8121(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65.481(2)^\circ$ ,  $\beta = 84.662(2)^\circ$ ,  $\gamma = 75.559(2)^\circ$ ,  $V = 4196.4(5) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 100.0 \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 2$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.425$ , 158911 reflections measured, 14758 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0907$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0961 (all data) and  $R_1$  was 0.0403 ( $I > 2(I)$ ).

Compound	<b>1d</b>
Formula	$\text{C}_{47.03}\text{H}_{44.07}\text{Cl}_{1.07}\text{N}_4\text{P}_3\text{Ti}$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.336
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.425
Formula Weight	844.09
Colour	dark red
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.16 \times 0.15 \times 0.12$
$T / \text{K}$	100.0
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a / \text{Å}$	11.7247(7)
$b / \text{Å}$	19.5199(12)
$c / \text{Å}$	20.8121(13)
$\alpha / ^\circ$	65.481(2)
$\beta / ^\circ$	84.662(2)
$\gamma / ^\circ$	75.559(2)
$V / \text{Å}^3$	4196.4(5)
$Z$	4
$Z'$	2
Wavelength/ $\text{Å}$	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta_{\text{min}} / ^\circ$	2.365
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	25.000
Measured Refl.	158911
Independent Refl.	14758
Reflections with $I > 2(I)$	11171
$R_{\text{int}}$	0.0907
Parameters	1027
Restraints	0
Largest Peak	0.461
Deepest Hole	-0.424
GooF	1.055
$wR_2$ (all data)	0.0961
$wR_2$	0.0834
$R_1$ (all data)	0.0657
$R_1$	0.0403

## Chapitre II

A dark red prism-shaped crystal with dimensions 0.16×0.15×0.12 mm<sup>3</sup> was mounted on a mylar loop with oil. Data were collected using an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 100.0$  K.

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans' using MoK $\alpha$  radiation. The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) The maximum resolution that was achieved was  $2\theta = 25.000^\circ$  (0.84 Å).

The diffraction pattern was indexed The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) and the unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013) on 9628 reflections, 6% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.40A, after 2013). The final completeness is 99.90 % out to 25.000° in  $2\theta$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0890 before and 0.0756 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.8395. The  $\mu/2$  correction factor is Not present.. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is 0.425 mm<sup>-1</sup> at this wavelength ( $\lambda = 0.711\text{Å}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.280 and 0.333.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using Intrinsic Phasing and refined by Least Squares using version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. The residual electronic density map indicates the presence of a dichloromethane with a low occupancy factor. This molecule was introduced into the model and refined isotropically and shows a converged occupancy factor of 0.07.

**Table 4.2.3.a:** Bond Lengths in Å for **1d**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cl2	Ti2	2.3576(8)	C52	C53	1.376(4)
Ti2	P4	2.5843(8)	C53	C54	1.376(4)
Ti2	N5	2.024(2)	C55	C56	1.531(4)
Ti2	N6	2.068(2)	C55	C57	1.542(4)
Ti2	P6	2.5496(8)	C55	C58	1.525(4)
Ti2	N7	1.964(2)	C59	C60	1.394(4)
P4	P5	2.1288(10)	C59	C64	1.393(4)
P4	C49	1.811(3)	C60	C61	1.389(4)
N5	C48	1.368(3)	C61	C62	1.385(4)
N5	C55	1.512(3)	C62	C63	1.383(4)
P5	N6	1.620(2)	C63	C64	1.389(4)
P5	C59	1.807(3)	C65	C66	1.399(4)
P5	C65	1.808(3)	C65	C70	1.382(4)
N6	C71	1.448(3)	C66	C67	1.384(4)
P6	N7	1.670(2)	C67	C68	1.385(5)
P6	C77	1.825(3)	C68	C69	1.380(5)
P6	C83	1.809(3)	C69	C70	1.389(4)
N7	C89	1.407(3)	C71	C72	1.380(4)
N8	C50	1.347(3)	C71	C76	1.395(4)
N8	C54	1.333(4)	C72	C73	1.391(4)
C48	C49	1.354(4)	C73	C74	1.383(4)
C49	C50	1.466(4)	C74	C75	1.383(4)
C50	C51	1.402(4)	C75	C76	1.389(4)
C51	C52	1.369(4)	C77	C78	1.393(4)

Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C77	C82	1.385(4)	C6	C7	1.379(4)
C78	C79	1.388(4)	C8	C9	1.529(4)
C79	C80	1.387(4)	C8	C10	1.530(4)
C80	C81	1.380(4)	C8	C11	1.531(4)
C81	C82	1.387(4)	C12	C13	1.399(4)
C83	C84	1.393(4)	C12	C17	1.383(4)
C83	C88	1.395(4)	C13	C14	1.380(4)
C84	C85	1.380(4)	C14	C15	1.374(4)
C85	C86	1.384(4)	C15	C16	1.372(4)
C86	C87	1.383(4)	C16	C17	1.395(4)
C87	C88	1.382(4)	C18	C19	1.391(4)
C89	C90	1.396(4)	C18	C23	1.389(4)
C89	C94	1.398(4)	C19	C20	1.389(4)
C90	C91	1.377(4)	C20	C21	1.379(4)
C91	C92	1.390(4)	C21	C22	1.385(4)
C92	C93	1.384(4)	C22	C23	1.396(4)
C93	C94	1.383(4)	C24	C25	1.387(4)
C1	P1	1.809(3)	C24	C29	1.399(4)
C1	C2	1.352(4)	C25	C26	1.394(4)
C1	C3	1.469(4)	C26	C27	1.373(4)
Cl1	Ti1	2.3440(8)	C27	C28	1.378(4)
N1	Ti1	2.009(2)	C28	C29	1.385(4)
N1	C2	1.375(3)	C30	C31	1.386(4)
N1	C8	1.515(3)	C30	C35	1.400(4)
P1	Ti1	2.5904(8)	C31	C32	1.392(4)
P1	P2	2.1376(10)	C32	C33	1.388(4)
Ti1	N2	2.104(2)	C33	C34	1.391(4)
Ti1	N3	1.983(2)	C34	C35	1.374(4)
Ti1	P3	2.5262(8)	C36	C37	1.395(4)
N2	P2	1.630(2)	C36	C41	1.387(4)
N2	C24	1.434(3)	C37	C38	1.393(4)
P2	C12	1.811(3)	C38	C39	1.377(4)
P2	C18	1.806(3)	C39	C40	1.386(4)
C3	C4	1.398(4)	C40	C41	1.388(4)
C3	N4	1.353(3)	C42	C43	1.400(4)
N3	P3	1.663(2)	C42	C47	1.396(4)
N3	C42	1.404(3)	C43	C44	1.382(4)
P3	C30	1.807(3)	C44	C45	1.387(4)
P3	C36	1.824(3)	C45	C46	1.380(4)
C4	C5	1.380(4)	C46	C47	1.385(4)
N4	C7	1.337(4)	Cl3	C95	1.72(4)
C5	C6	1.385(4)	Cl4	C95	1.75(4)

Table 4.2.3.b: Bond Angles in ° for **1d**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl2	Ti2	P4	147.41(3)	N7	Ti2	N5	100.97(9)
Cl2	Ti2	P6	96.24(3)	N7	Ti2	N6	119.97(9)
N5	Ti2	Cl2	94.63(6)	N7	Ti2	P6	40.89(6)
N5	Ti2	P4	77.57(6)	P5	P4	Ti2	76.40(3)
N5	Ti2	N6	129.49(9)	C49	P4	Ti2	95.17(9)
N5	Ti2	P6	139.03(7)	C49	P4	P5	101.29(9)
N6	Ti2	Cl2	88.59(6)	C48	N5	Ti2	121.48(17)
N6	Ti2	P4	73.45(6)	C48	N5	C55	114.1(2)
N6	Ti2	P6	90.20(6)	C55	N5	Ti2	124.35(16)
P6	Ti2	P4	110.46(3)	N6	P5	P4	96.29(8)
N7	Ti2	Cl2	121.19(7)	N6	P5	C59	115.82(12)
N7	Ti2	P4	91.40(6)	N6	P5	C65	112.04(12)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C59	P5	P4	112.05(9)
C59	P5	C65	104.42(12)
C65	P5	P4	116.68(9)
P5	N6	Ti2	104.91(11)
C71	N6	Ti2	131.34(16)
C71	N6	P5	123.38(17)
N7	P6	Ti2	50.36(7)
N7	P6	C77	106.47(11)
N7	P6	C83	110.23(12)
C77	P6	Ti2	124.85(9)
C83	P6	Ti2	126.04(9)
C83	P6	C77	108.49(12)
P6	N7	Ti2	88.74(10)
C89	N7	Ti2	141.49(17)
C89	N7	P6	128.79(17)
C54	N8	C50	117.6(2)
C49	C48	N5	124.8(2)
C48	C49	P4	113.91(19)
C48	C49	C50	125.0(2)
C50	C49	P4	121.08(19)
N8	C50	C49	116.2(2)
N8	C50	C51	120.8(2)
C51	C50	C49	123.0(2)
C52	C51	C50	119.8(3)
C51	C52	C53	119.7(3)
C54	C53	C52	117.2(3)
N8	C54	C53	125.0(3)
N5	C55	C56	109.4(2)
N5	C55	C57	110.8(2)
N5	C55	C58	110.4(2)
C56	C55	C57	110.2(2)
C58	C55	C56	109.6(2)
C58	C55	C57	106.4(2)
C60	C59	P5	121.6(2)
C64	C59	P5	118.3(2)
C64	C59	C60	119.8(2)
C61	C60	C59	119.3(2)
C62	C61	C60	120.7(3)
C63	C62	C61	120.0(2)
C62	C63	C64	119.8(3)
C63	C64	C59	120.3(3)
C66	C65	P5	119.8(2)
C70	C65	P5	120.7(2)
C70	C65	C66	119.5(3)
C67	C66	C65	119.9(3)
C66	C67	C68	120.1(3)
C69	C68	C67	120.1(3)
C68	C69	C70	120.0(3)
C65	C70	C69	120.3(3)
C72	C71	N6	121.2(2)
C72	C71	C76	119.7(2)
C76	C71	N6	119.2(2)
C71	C72	C73	120.2(2)
C74	C73	C72	120.2(3)
C73	C74	C75	119.8(3)
C74	C75	C76	120.1(3)
C75	C76	C71	120.0(3)
C78	C77	P6	116.38(19)
C82	C77	P6	124.9(2)
C82	C77	C78	118.6(2)
C79	C78	C77	121.0(2)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C80	C79	C78	119.9(3)
C81	C80	C79	119.2(3)
C80	C81	C82	120.9(3)
C77	C82	C81	120.4(3)
C84	C83	P6	118.5(2)
C84	C83	C88	118.9(2)
C88	C83	P6	122.18(19)
C85	C84	C83	120.7(3)
C84	C85	C86	119.9(3)
C87	C86	C85	119.9(3)
C88	C87	C86	120.4(3)
C87	C88	C83	120.2(2)
C90	C89	N7	119.1(2)
C90	C89	C94	118.5(2)
C94	C89	N7	122.5(2)
C91	C90	C89	120.6(3)
C90	C91	C92	120.7(3)
C93	C92	C91	119.0(3)
C94	C93	C92	120.7(3)
C93	C94	C89	120.5(3)
C2	C1	P1	114.38(19)
C2	C1	C3	122.4(2)
C3	C1	P1	123.16(19)
C2	N1	Ti1	122.69(17)
C2	N1	C8	113.3(2)
C8	N1	Ti1	124.01(16)
C1	P1	Ti1	95.85(9)
C1	P1	P2	99.32(9)
P2	P1	Ti1	75.73(3)
Cl1	Ti1	P1	149.13(3)
Cl1	Ti1	P3	93.82(3)
N1	Ti1	Cl1	95.05(7)
N1	Ti1	P1	77.63(6)
N1	Ti1	N2	125.99(9)
N1	Ti1	P3	137.19(7)
N2	Ti1	Cl1	87.16(6)
N2	Ti1	P1	74.01(6)
N2	Ti1	P3	96.20(6)
N3	Ti1	Cl1	122.24(7)
N3	Ti1	N1	100.96(9)
N3	Ti1	P1	88.63(6)
N3	Ti1	N2	122.94(9)
N3	Ti1	P3	41.12(6)
P3	Ti1	P1	112.04(3)
C1	C2	N1	124.3(2)
P2	N2	Ti1	102.36(10)
C24	N2	Ti1	132.99(17)
C24	N2	P2	122.86(18)
N2	P2	P1	97.49(8)
N2	P2	C12	111.92(11)
N2	P2	C18	113.02(12)
C12	P2	P1	112.29(9)
C18	P2	P1	112.56(9)
C18	P2	C12	109.23(12)
C4	C3	C1	121.5(2)
N4	C3	C1	117.1(2)
N4	C3	C4	121.4(2)
P3	N3	Ti1	87.25(10)
C42	N3	Ti1	140.13(17)
C42	N3	P3	132.07(18)
N3	P3	Ti1	51.63(8)

Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N3	P3	C30	113.05(12)	C25	C24	C29	118.1(2)
N3	P3	C36	112.53(12)	C29	C24	N2	121.9(2)
C30	P3	Ti1	127.23(9)	C24	C25	C26	120.3(3)
C30	P3	C36	105.51(12)	C27	C26	C25	121.0(3)
C36	P3	Ti1	127.24(9)	C26	C27	C28	119.2(3)
C5	C4	C3	119.6(3)	C27	C28	C29	120.5(3)
C7	N4	C3	117.7(2)	C28	C29	C24	120.8(3)
C4	C5	C6	119.1(3)	C31	C30	P3	124.6(2)
C7	C6	C5	117.9(3)	C31	C30	C35	119.4(2)
N4	C7	C6	124.4(3)	C35	C30	P3	115.7(2)
N1	C8	C9	109.0(2)	C30	C31	C32	119.6(3)
N1	C8	C10	110.9(2)	C33	C32	C31	120.6(3)
N1	C8	C11	109.4(2)	C32	C33	C34	119.6(3)
C9	C8	C10	110.1(3)	C35	C34	C33	119.9(3)
C9	C8	C11	111.6(2)	C34	C35	C30	120.8(3)
C10	C8	C11	105.8(2)	C37	C36	P3	123.5(2)
C13	C12	P2	116.8(2)	C41	C36	P3	117.5(2)
C17	C12	P2	124.5(2)	C41	C36	C37	119.0(3)
C17	C12	C13	118.7(3)	C38	C37	C36	120.2(3)
C14	C13	C12	120.7(3)	C39	C38	C37	120.1(3)
C15	C14	C13	119.8(3)	C38	C39	C40	120.1(3)
C16	C15	C14	120.6(3)	C39	C40	C41	119.9(3)
C15	C16	C17	120.0(3)	C36	C41	C40	120.6(3)
C12	C17	C16	120.2(3)	C43	C42	N3	119.0(2)
C19	C18	P2	121.0(2)	C47	C42	N3	122.6(2)
C23	C18	P2	118.7(2)	C47	C42	C43	118.4(2)
C23	C18	C19	120.0(2)	C44	C43	C42	120.1(3)
C20	C19	C18	120.2(3)	C43	C44	C45	121.2(3)
C21	C20	C19	119.9(3)	C46	C45	C44	118.7(3)
C20	C21	C22	120.3(3)	C45	C46	C47	120.9(3)
C21	C22	C23	120.2(3)	C46	C47	C42	120.5(3)
C18	C23	C22	119.5(3)	C13	C95	C14	114(2)
C25	C24	N2	120.0(2)				

Table 4.2.3.c: Torsion Angles in ° for 1d.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Ti2	P4	C49	C48	19.0(2)
Ti2	P4	C49	C50	-163.4(2)
Ti2	N5	C48	C49	-19.1(4)
Ti2	N5	C55	C56	-98.9(2)
Ti2	N5	C55	C57	139.4(2)
Ti2	N5	C55	C58	21.8(3)
Ti2	N6	C71	C72	88.3(3)
Ti2	N6	C71	C76	-92.8(3)
Ti2	P6	N7	C89	-170.6(3)
Ti2	P6	C77	C78	-0.3(2)
Ti2	P6	C77	C82	-176.7(2)
Ti2	P6	C83	C84	121.51(19)
Ti2	P6	C83	C88	-50.2(3)
Ti2	N7	C89	C90	5.4(4)
Ti2	N7	C89	C94	-175.4(2)
P4	P5	N6	Ti2	27.81(9)
P4	P5	N6	C71	-158.45(19)
P4	P5	C59	C60	-88.3(2)
P4	P5	C59	C64	85.3(2)
P4	P5	C65	C66	176.43(19)
P4	P5	C65	C70	-3.3(3)
P4	C49	C50	N8	-5.3(3)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
P4	C49	C50	C51	172.6(2)
N5	C48	C49	P4	-5.5(4)
N5	C48	C49	C50	177.1(2)
P5	P4	C49	C48	96.2(2)
P5	P4	C49	C50	-86.3(2)
P5	N6	C71	C72	-83.6(3)
P5	N6	C71	C76	95.3(3)
P5	C59	C60	C61	174.8(2)
P5	C59	C64	C63	-174.0(2)
P5	C65	C66	C67	-179.6(2)
P5	C65	C70	C69	-179.6(2)
N6	P5	C59	C60	20.9(3)
N6	P5	C59	C64	-165.6(2)
N6	P5	C65	C66	66.8(2)
N6	P5	C65	C70	-113.0(2)
N6	C71	C72	C73	177.9(2)
N6	C71	C76	C75	-178.1(2)
P6	N7	C89	C90	170.2(2)
P6	N7	C89	C94	-10.7(4)
P6	C77	C78	C79	-176.0(2)
P6	C77	C82	C81	175.4(2)
P6	C83	C84	C85	-174.8(2)
P6	C83	C88	C87	173.3(2)
N7	P6	C77	C78	-53.1(2)
N7	P6	C77	C82	130.5(2)
N7	P6	C83	C84	176.6(2)
N7	P6	C83	C88	4.9(3)
N7	C89	C90	C91	177.1(2)
N7	C89	C94	C93	-178.0(2)
N8	C50	C51	C52	-0.5(5)
C48	N5	C55	C56	77.7(3)
C48	N5	C55	C57	-44.0(3)
C48	N5	C55	C58	-161.6(2)
C48	C49	C50	N8	172.0(3)
C48	C49	C50	C51	-10.1(4)
C49	C50	C51	C52	-178.2(3)
C50	N8	C54	C53	-1.6(5)
C50	C51	C52	C53	-0.7(5)
C51	C52	C53	C54	0.8(5)
C52	C53	C54	N8	0.4(5)
C54	N8	C50	C49	179.5(3)
C54	N8	C50	C51	1.6(4)
C55	N5	C48	C49	164.2(2)
C59	P5	N6	Ti2	-90.41(13)
C59	P5	N6	C71	83.3(2)
C59	P5	C65	C66	-59.3(2)
C59	P5	C65	C70	120.9(2)
C59	C60	C61	C62	-1.4(4)
C60	C59	C64	C63	-0.4(4)
C60	C61	C62	C63	0.3(4)
C61	C62	C63	C64	0.6(4)
C62	C63	C64	C59	-0.6(4)
C64	C59	C60	C61	1.4(4)
C65	P5	N6	Ti2	149.95(11)
C65	P5	N6	C71	-36.3(2)
C65	P5	C59	C60	144.6(2)
C65	P5	C59	C64	-41.9(2)
C65	C66	C67	C68	-1.2(5)
C66	C65	C70	C69	0.7(4)
C66	C67	C68	C69	1.3(5)
C67	C68	C69	C70	-0.5(5)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C68	C69	C70	C65	-0.5(5)
C70	C65	C66	C67	0.2(4)
C71	C72	C73	C74	0.4(4)
C72	C71	C76	C75	0.8(4)
C72	C73	C74	C75	0.3(4)
C73	C74	C75	C76	-0.5(4)
C74	C75	C76	C71	-0.1(4)
C76	C71	C72	C73	-0.9(4)
C77	P6	N7	Ti2	121.93(10)
C77	P6	N7	C89	-48.6(2)
C77	P6	C83	C84	-67.2(2)
C77	P6	C83	C88	121.1(2)
C77	C78	C79	C80	0.1(4)
C78	C77	C82	C81	-0.9(4)
C78	C79	C80	C81	-0.6(4)
C79	C80	C81	C82	0.4(5)
C80	C81	C82	C77	0.4(5)
C82	C77	C78	C79	0.6(4)
C83	P6	N7	Ti2	-120.59(10)
C83	P6	N7	C89	68.8(2)
C83	P6	C77	C78	-171.7(2)
C83	P6	C77	C82	11.9(3)
C83	C84	C85	C86	1.9(4)
C84	C83	C88	C87	1.7(4)
C84	C85	C86	C87	0.3(4)
C85	C86	C87	C88	-1.4(4)
C86	C87	C88	C83	0.5(4)
C88	C83	C84	C85	-2.9(4)
C89	C90	C91	C92	1.2(4)
C90	C89	C94	C93	1.2(4)
C90	C91	C92	C93	0.6(4)
C91	C92	C93	C94	-1.4(4)
C92	C93	C94	C89	0.5(4)
C94	C89	C90	C91	-2.0(4)
C1	C3	C4	C5	-179.8(3)
C1	C3	N4	C7	179.2(2)
P1	C1	C2	N1	0.5(4)
P1	C1	C3	C4	19.1(4)
P1	C1	C3	N4	-161.1(2)
P1	P2	C12	C13	-40.8(2)
P1	P2	C12	C17	139.7(2)
P1	P2	C18	C19	-74.6(2)
P1	P2	C18	C23	98.5(2)
Ti1	N1	C2	C1	20.1(4)
Ti1	N1	C8	C9	98.3(2)
Ti1	N1	C8	C10	-140.4(2)
Ti1	N1	C8	C11	-24.1(3)
Ti1	N2	P2	P1	-29.68(9)
Ti1	N2	P2	C12	-147.41(11)
Ti1	N2	P2	C18	88.76(13)
Ti1	N2	C24	C25	34.8(4)
Ti1	N2	C24	C29	-144.8(2)
Ti1	N3	P3	C30	120.12(11)
Ti1	N3	P3	C36	-120.48(11)
Ti1	N3	C42	C43	-9.3(4)
Ti1	N3	C42	C47	170.0(2)
Ti1	P3	C30	C31	58.4(3)
Ti1	P3	C30	C35	-115.85(19)
Ti1	P3	C36	C37	-159.77(19)
Ti1	P3	C36	C41	21.9(3)
C2	C1	P1	Ti1	-13.6(2)



## Chapitre II

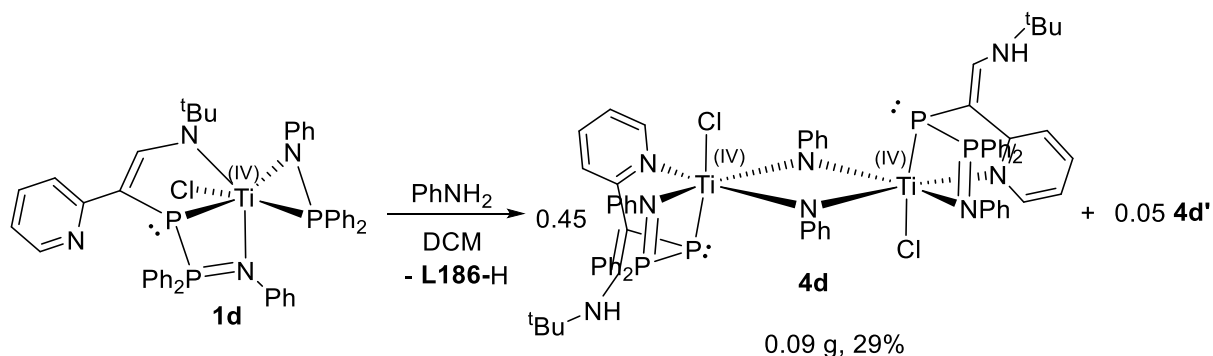
Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C2	C1	P1	P2	-90.0(2)
C2	C1	C3	C4	-159.3(3)
C2	C1	C3	N4	20.4(4)
C2	N1	C8	C9	-79.9(3)
C2	N1	C8	C10	41.4(3)
C2	N1	C8	C11	157.8(2)
N2	P2	C12	C13	67.7(2)
N2	P2	C12	C17	-111.8(2)
N2	P2	C18	C19	176.1(2)
N2	P2	C18	C23	-10.8(3)
N2	C24	C25	C26	178.4(2)
N2	C24	C29	C28	-177.1(2)
P2	N2	C24	C25	-163.3(2)
P2	N2	C24	C29	17.0(3)
P2	C12	C13	C14	-179.2(2)
P2	C12	C17	C16	-179.3(2)
P2	C18	C19	C20	174.1(2)
P2	C18	C23	C22	-174.0(2)
C3	C1	P1	Ti1	167.8(2)
C3	C1	P1	P2	91.4(2)
C3	C1	C2	N1	179.1(2)
C3	C4	C5	C6	1.1(4)
C3	N4	C7	C6	0.0(4)
N3	P3	C30	C31	0.0(3)
N3	P3	C30	C35	-174.3(2)
N3	P3	C36	C37	-101.7(2)
N3	P3	C36	C41	79.9(2)
N3	C42	C43	C44	-179.0(3)
N3	C42	C47	C46	-179.1(2)
P3	N3	C42	C43	-177.9(2)
P3	N3	C42	C47	1.4(4)
P3	C30	C31	C32	-174.0(2)
P3	C30	C35	C34	175.7(2)
P3	C36	C37	C38	179.6(2)
P3	C36	C41	C40	-179.7(2)
C4	C3	N4	C7	-1.0(4)
C4	C5	C6	C7	-2.0(4)
N4	C3	C4	C5	0.5(4)
C5	C6	C7	N4	1.5(5)
C8	N1	C2	C1	-161.7(3)
C12	P2	C18	C19	50.8(3)
C12	P2	C18	C23	-136.1(2)
C12	C13	C14	C15	-1.8(4)
C13	C12	C17	C16	1.2(4)
C13	C14	C15	C16	1.6(5)
C14	C15	C16	C17	0.0(5)
C15	C16	C17	C12	-1.4(4)
C17	C12	C13	C14	0.4(4)
C18	P2	C12	C13	-166.4(2)
C18	P2	C12	C17	14.1(3)
C18	C19	C20	C21	-0.9(5)
C19	C18	C23	C22	-0.8(4)
C19	C20	C21	C22	0.4(5)
C20	C21	C22	C23	-0.1(5)
C21	C22	C23	C18	0.3(4)
C23	C18	C19	C20	1.1(4)
C24	N2	P2	P1	163.78(18)
C24	N2	P2	C12	46.1(2)
C24	N2	P2	C18	-77.8(2)
C24	C25	C26	C27	-0.6(4)
C25	C24	C29	C28	3.3(4)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C25	C26	C27	C28	1.9(4)
C26	C27	C28	C29	-0.6(4)
C27	C28	C29	C24	-2.0(4)
C29	C24	C25	C26	-2.0(4)
C30	P3	C36	C37	22.0(3)
C30	P3	C36	C41	-156.4(2)
C30	C31	C32	C33	-1.1(4)
C31	C30	C35	C34	1.1(4)
C31	C32	C33	C34	1.0(4)
C32	C33	C34	C35	0.1(5)
C33	C34	C35	C30	-1.1(4)
C35	C30	C31	C32	0.1(4)
C36	P3	C30	C31	-123.3(2)
C36	P3	C30	C35	62.4(2)
C36	C37	C38	C39	0.6(4)
C37	C36	C41	C40	1.8(4)
C37	C38	C39	C40	1.1(5)
C38	C39	C40	C41	-1.3(5)
C39	C40	C41	C36	-0.2(5)
C41	C36	C37	C38	-2.0(4)
C42	N3	P3	Ti1	172.7(3)
C42	N3	P3	C30	-67.2(3)
C42	N3	P3	C36	52.2(3)
C42	C43	C44	C45	-2.0(5)
C43	C42	C47	C46	0.3(4)
C43	C44	C45	C46	0.3(5)
C44	C45	C46	C47	1.7(4)
C45	C46	C47	C42	-2.0(4)
C47	C42	C43	C44	1.7(4)

## Chapitre II

### 4.2.4. Compound **4d+4d'**



In an Ar glovebox, complex **1d** (201 mg, 0.24 mmol, 1 eq) and freshly distilled dry aniline (27 mg, 0.29 mmol, 1.2 eq) were mixed in toluene. The reaction mixture was stirred for 1 day at rt, filtered over a sintered glass frit and the red/orange solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding complexes **4d** and **4d'** as a mixture of diastereoisomers as an orange solid (90 mg, 29%).

**Elemental Analysis:** calculated for C<sub>70</sub>H<sub>70</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>8</sub>P<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub> : C, 63.99; H, 5.37; N, 8.53. Found: C, 63.84; H, 5.61; N, 8.19.

**IR (ATR):** 3313 (b, w), 3049 (b, m), 2963 (b, m), 1580 (b, s), 1546 (m), 1473 (s), 1433 (b, m), 1389 (w), 1370 (b, m), 1309 (b, m), 1249 (m), 1234 (s), 1213 (b, s), 1164 (b, m), 1099 (m), 1066 (b, m), 1026 (m), 1000 (b, m), 974 (b, m), 921 (b, m), 904 (m), 895 (m), 881 (b, m), 842 (m), 791 (s), 758 (b, s), 740 (s), 732 (s), 712 (m), 691 (b, s), 634 (b, m), 622 (s), 614 (m), 568 (b, s), 511 (b, s), 495 (b, s), 466 (b, s), 453 (b, s), 434 (s), 421 (b, s), 412 (b, s), 408 (b, s), 405 (b, s) cm<sup>-1</sup>.

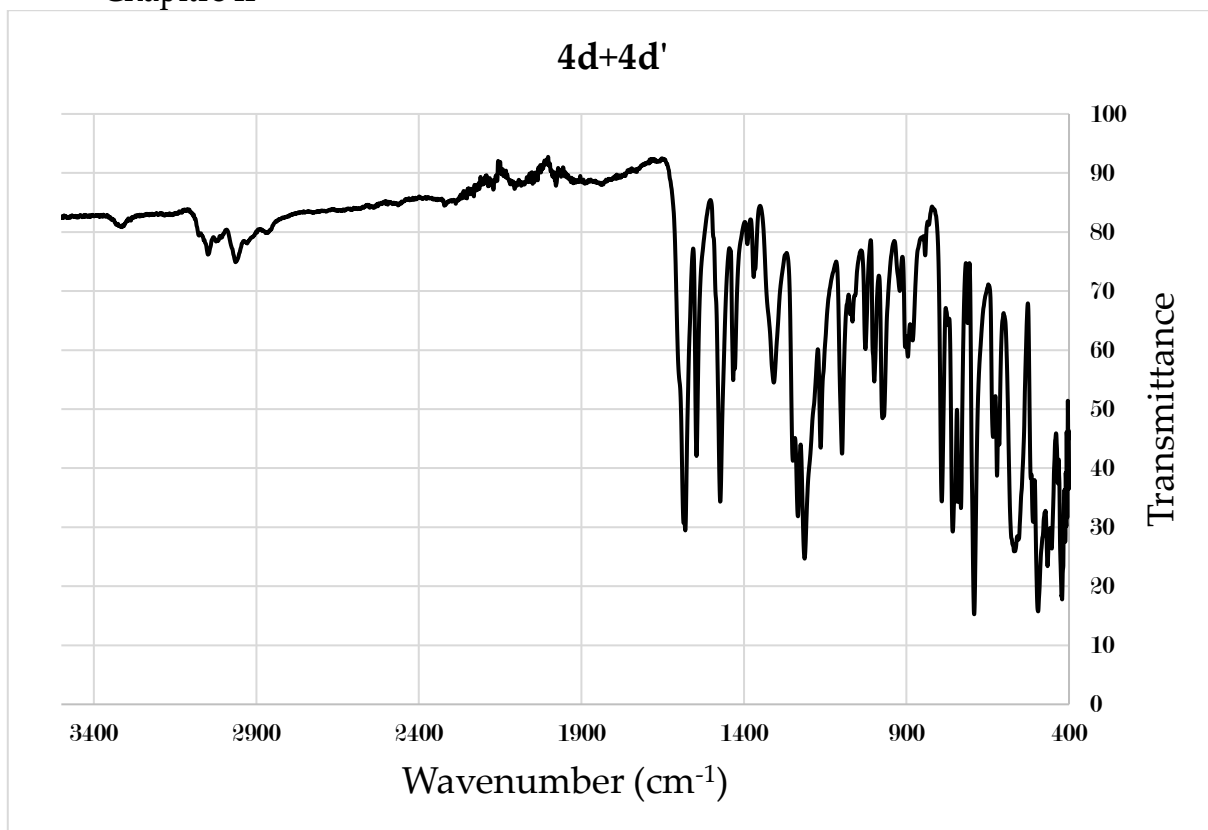
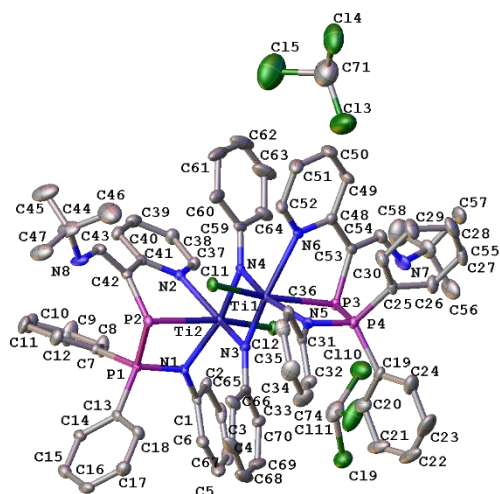


Figure 97: IR (ATR)

## Chapitre II

### Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single clear light red prism crystals of **4d** recrystallised from a mixture of pentane and chloroform by slow evaporation. A suitable crystal with dimensions  $0.30 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker Kappa Apex II diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 115 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the ShelXT (Sheldrick, 2015) solution program using the Intrinsic Phasing solution method and by using Olex2 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{Cl}_{14}\text{N}_8\text{P}_4\text{Ti}_2$ ,  $M_r = 1791.39$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 14.6347(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.7336(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.3430(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.002(4)^\circ$ ,  $\beta = 87.951(4)^\circ$ ,  $\gamma = 87.941(4)^\circ$ ,  $V = 4160.0(4) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 115 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.765$ , 36107 reflections measured, 36107 unique ( $R_{\text{int}} = .$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.2629 (all data) and  $R_1$  was 0.0809 ( $I \geq 2 \sigma(I)$ ).

Compound	<b>4d</b>
Formula	$\text{C}_{74}\text{H}_{74}\text{Cl}_{14}\text{N}_8\text{P}_4\text{Ti}_2$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.430
$\mu / \text{mm}^{-1}$	0.765
Formula Weight	1791.39
Colour	clear light red
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.30 \times 0.25 \times 0.25$
$T / \text{K}$	115
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a / \text{ \AA}$	14.6347(9)
$b / \text{ \AA}$	14.7336(9)
$c / \text{ \AA}$	19.3430(11)
$\alpha / ^\circ$	87.002(4)
$\beta / ^\circ$	87.951(4)
$\gamma / ^\circ$	87.941(4)
$V / \text{ \AA}^3$	4160.0(4)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{ \AA}$	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha_1$
$\theta_{\text{min}} / ^\circ$	1.055
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	27.636
Measured Refl's.	36107
Indep't Refl's	36107
Refl's $I \geq 2 \sigma(I)$	25278
$R_{\text{int}}$	.
Parameters	926
Restraints	72
Largest Peak	1.583
Deepest Hole	-1.561
GooF	1.053
$wR_2$ (all data)	0.2629
$wR_2$	0.2359
$R_1$ (all data)	0.1203
$R_1$	0.0809

## Chapitre II

A clear light red prism-shaped crystal with dimensions  $0.30 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker Kappa Apex II diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 115 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\varphi$  and  $\omega$  scans using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\varphi = 27.636^\circ$  (0.77 Å).

The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The unit cell was refined using DENZO (Otwinowski & Minor, 1997) on 9983 reflections, 28% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using DENZO (Otwinowski & Minor, 1997). The final completeness is 99.70 % out to  $27.636^\circ$  in  $\varphi$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0663 before and 0.0572 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.9016. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $0.765 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.301 and 0.333.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the ShelXT (Sheldrick, 2015) structure solution program using using the Intrinsic Phasing solution method and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Several crystals examined proved to have multiple domains. The final crystal, while still a multiple, could be described having primarily two domains and was treated as such. Orientation matrices for the two domains were determined using the Cell\_now (Bruker, 2008) and the data were processed further using Twinabs (Bruker, 2008). HKLF 5 was employed, BASF specifies the fractional volume contributions of the various twin components. The crystal was refined as a non-merohedral twin with a minor twin component of 0.2648(10).

**Table 4.2.4.a:** Bond Lengths in Å for **4d**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ti2	Cl2	2.3877(17)	P4	N5	1.623(5)
Ti2	P2	2.5723(18)	P4	C19	1.814(7)
Ti2	N2	2.300(5)	P4	C25	1.799(7)
Ti2	N1	2.169(5)	Cl9	C74	1.750(9)
Ti2	N3	1.938(5)	Cl12	C73	1.746(8)
Ti2	N4	1.937(5)	Cl14	C73	1.761(9)
Ti1	Cl1	2.3876(17)	Cl10	C74	1.767(10)
Ti1	P3	2.5568(18)	Cl13	C73	1.765(8)
Ti1	N3	1.917(5)	Cl11	C74	1.745(9)
Ti1	N4	1.937(5)	Cl8	C72	1.773(15)
Ti1	N6	2.316(5)	C71	Cl4	1.708(14)
Ti1	N5	2.155(5)	C71	Cl3	1.730(14)
P1	P2	2.157(2)	C71	Cl5	1.789(14)
P1	N1	1.623(5)	Cl7	C72	1.786(14)
P1	C7	1.807(6)	Cl6	C72	1.721(15)
P1	C13	1.815(6)	N2	C41	1.356(8)
P3	P4	2.148(2)	N2	C37	1.346(8)
P3	C53	1.825(6)	N1	C1	1.430(7)
P2	C42	1.821(7)	N3	C65	1.403(8)
			N4	C59	1.401(8)

Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
N6	C48	1.351(8)	C12	C11	1.395(10)
N6	C52	1.359(8)	C26	C25	1.408(9)
N5	C31	1.435(8)	C26	C27	1.380(10)
N8	C43	1.365(9)	C51	C50	1.394(11)
N8	C44	1.490(9)	C25	C30	1.390(9)
N7	C54	1.346(9)	C55	C57	1.511(11)
N7	C55	1.465(9)	C55	C56	1.538(12)
C7	C12	1.394(9)	C55	C58	1.520(12)
C7	C8	1.386(9)	C35	C34	1.379(11)
C53	C48	1.457(9)	C3	C4	1.379(12)
C53	C54	1.365(9)	C5	C4	1.386(11)
C13	C18	1.389(9)	C70	C69	1.389(10)
C13	C14	1.396(9)	C10	C11	1.375(10)
C41	C40	1.408(9)	C10	C9	1.369(11)
C41	C42	1.459(9)	C49	C50	1.361(10)
C48	C49	1.414(9)	C20	C21	1.397(11)
C31	C36	1.389(8)	C66	C67	1.396(10)
C31	C32	1.387(9)	C34	C33	1.385(11)
C15	C16	1.383(10)	C30	C29	1.394(10)
C15	C14	1.385(9)	C59	C64	1.407(10)
C18	C17	1.382(10)	C59	C60	1.390(10)
C16	C17	1.387(10)	C28	C29	1.397(11)
C1	C6	1.381(9)	C28	C27	1.381(12)
C1	C2	1.389(9)	C67	C68	1.375(13)
C52	C51	1.371(10)	C8	C9	1.389(10)
C40	C39	1.377(10)	C44	C47	1.512(12)
C39	C38	1.382(10)	C44	C45	1.473(13)
C36	C35	1.392(9)	C44	C46	1.539(14)
C6	C5	1.388(9)	C68	C69	1.361(13)
C43	C42	1.355(9)	C64	C63	1.392(11)
C2	C3	1.392(9)	C24	C23	1.383(13)
C65	C70	1.399(9)	C60	C61	1.406(12)
C65	C66	1.394(9)	C21	C22	1.363(14)
C32	C33	1.395(10)	C22	C23	1.352(15)
C37	C38	1.379(9)	C61	C62	1.392(16)
C19	C20	1.385(10)	C63	C62	1.336(15)
C19	C24	1.385(10)			

Table 4.2.4.b: Bond Angles in ° for 4d.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl2	Ti2	P2	162.22(7)	N3	Ti1	N4	83.5(2)
N2	Ti2	Cl2	93.58(13)	N3	Ti1	N6	163.4(2)
N2	Ti2	P2	77.75(13)	N3	Ti1	N5	101.3(2)
N1	Ti2	Cl2	88.45(13)	N4	Ti1	C11	101.29(16)
N1	Ti2	P2	75.36(13)	N4	Ti1	P3	90.12(15)
N1	Ti2	N2	84.24(18)	N4	Ti1	N6	86.0(2)
N3	Ti2	Cl2	102.92(16)	N4	Ti1	N5	165.1(2)
N3	Ti2	P2	88.53(16)	N6	Ti1	C11	92.33(14)
N3	Ti2	N2	161.3(2)	N6	Ti1	P3	77.41(14)
N3	Ti2	N1	104.8(2)	N5	Ti1	C11	91.50(14)
N4	Ti2	Cl2	99.39(16)	N5	Ti1	P3	75.93(14)
N4	Ti2	P2	95.43(15)	N5	Ti1	N6	85.90(19)
N4	Ti2	N2	85.6(2)	N1	P1	P2	99.96(18)
N4	Ti2	N1	167.6(2)	N1	P1	C7	115.7(3)
N4	Ti2	N3	83.0(2)	N1	P1	C13	114.0(3)
C11	Ti1	P3	164.16(7)	C7	P1	P2	112.5(2)
N3	Ti1	Cl1	102.26(16)	C7	P1	C13	104.4(3)
N3	Ti1	P3	89.81(16)	C13	P1	P2	110.6(2)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
P4	P3	Ti1	78.71(7)
C53	P3	Ti1	98.0(2)
C53	P3	P4	99.4(2)
P1	P2	Ti2	78.97(6)
C42	P2	Ti2	96.6(2)
C42	P2	P1	99.3(2)
N5	P4	P3	100.38(19)
N5	P4	C19	112.2(3)
N5	P4	C25	115.8(3)
C19	P4	P3	111.8(2)
C25	P4	P3	111.8(2)
C25	P4	C19	105.0(3)
C14	C71	C13	112.5(8)
C14	C71	C15	107.7(7)
C13	C71	C15	111.6(8)
C41	N2	Ti2	122.2(4)
C37	N2	Ti2	118.9(4)
C37	N2	C41	118.9(5)
P1	N1	Ti2	104.9(2)
C1	N1	Ti2	130.0(4)
C1	N1	P1	125.1(4)
Ti1	N3	Ti2	97.1(2)
C65	N3	Ti2	130.3(4)
C65	N3	Ti1	132.5(4)
Ti2	N4	Ti1	96.4(2)
C59	N4	Ti2	131.6(4)
C59	N4	Ti1	131.8(4)
C48	N6	Ti1	122.3(4)
C48	N6	C52	118.3(5)
C52	N6	Ti1	119.2(4)
P4	N5	Ti1	104.3(2)
C31	N5	Ti1	133.3(4)
C31	N5	P4	122.4(4)
C43	N8	C44	122.3(6)
C54	N7	C55	125.1(6)
C12	C7	P1	118.5(5)
C8	C7	P1	122.0(5)
C8	C7	C12	119.5(6)
C48	C53	P3	121.1(5)
C54	C53	P3	116.6(5)
C54	C53	C48	122.2(6)
C18	C13	P1	117.3(5)
C18	C13	C14	118.7(6)
C14	C13	P1	123.8(5)
N2	C41	C40	120.1(6)
N2	C41	C42	117.3(5)
C40	C41	C42	122.5(6)
N6	C48	C53	117.6(6)
N6	C48	C49	119.8(6)
C49	C48	C53	122.6(6)
C36	C31	N5	119.9(6)
C32	C31	N5	121.3(5)
C32	C31	C36	118.7(6)
C16	C15	C14	119.9(6)
C17	C18	C13	120.9(6)
C15	C16	C17	120.2(7)
C15	C14	C13	120.5(6)
C6	C1	N1	121.5(5)
C6	C1	C2	118.4(6)
C2	C1	N1	119.9(6)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
N6	C52	C51	124.0(6)
C39	C40	C41	120.1(6)
C40	C39	C38	119.2(6)
C31	C36	C35	120.9(6)
C1	C6	C5	121.4(7)
C42	C43	N8	125.8(6)
C1	C2	C3	120.3(7)
C70	C65	N3	120.1(6)
C66	C65	N3	120.8(6)
C66	C65	C70	119.1(6)
N7	C54	C53	125.4(6)
C41	C42	P2	120.7(4)
C43	C42	P2	118.7(5)
C43	C42	C41	120.3(6)
C31	C32	C33	120.6(6)
N2	C37	C38	123.2(6)
C20	C19	P4	117.8(5)
C20	C19	C24	118.9(7)
C24	C19	P4	123.1(6)
C7	C12	C11	119.6(6)
C27	C26	C25	120.2(7)
C52	C51	C50	117.7(6)
C37	C38	C39	118.5(6)
C26	C25	P4	118.6(5)
C30	C25	P4	122.0(5)
C30	C25	C26	119.1(6)
C18	C17	C16	119.7(7)
N7	C55	C57	109.7(6)
N7	C55	C56	105.8(6)
N7	C55	C58	110.3(7)
C57	C55	C56	110.7(6)
C57	C55	C58	110.6(8)
C58	C55	C56	109.7(7)
C34	C35	C36	119.7(6)
C4	C3	C2	120.9(7)
C4	C5	C6	120.0(7)
C69	C70	C65	119.3(7)
C9	C10	C11	120.1(7)
C50	C49	C48	120.8(7)
C19	C20	C21	120.1(8)
C65	C66	C67	119.8(7)
C35	C34	C33	120.2(7)
C25	C30	C29	120.2(7)
C3	C4	C5	119.0(6)
C49	C50	C51	119.3(7)
N4	C59	C64	119.9(6)
C60	C59	N4	121.3(7)
C60	C59	C64	118.9(7)
C27	C28	C29	119.6(7)
C10	C11	C12	120.2(6)
C30	C29	C28	120.1(7)
C26	C27	C28	120.7(7)
C68	C67	C66	120.5(8)
C7	C8	C9	119.8(6)
N8	C44	C47	105.9(7)
N8	C44	C46	109.3(7)
C47	C44	C46	110.2(8)
C45	C44	N8	111.7(8)
C45	C44	C47	110.0(8)
C45	C44	C46	109.6(8)



## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C69	C68	C67	119.7(7)	C59	C60	C61	119.2(9)
C34	C33	C32	119.7(7)	C22	C21	C20	119.4(9)
C19	C74	Cl10	109.1(4)	C10	C9	C8	120.7(7)
Cl11	C74	Cl9	110.9(5)	C23	C22	C21	121.1(8)
Cl11	C74	Cl10	110.4(5)	C62	C61	C60	120.1(9)
C68	C69	C70	121.6(8)	C62	C63	C64	120.4(10)
C63	C64	C59	120.5(8)	C63	C62	C61	120.9(8)
Cl12	C73	Cl14	110.1(4)	C22	C23	C24	120.3(9)
Cl12	C73	Cl13	110.9(4)	Cl8	C72	Cl7	108.9(7)
Cl14	C73	Cl13	109.9(4)	Cl6	C72	Cl8	109.8(8)
C23	C24	C19	120.2(9)	Cl6	C72	Cl7	110.6(8)

**Table 4.2.4.c:** Torsion Angles in ° for **4d**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Ti2	P2	C42	C41	24.8(5)
Ti2	P2	C42	C43	-148.8(5)
Ti2	N2	C41	C40	-178.9(4)
Ti2	N2	C41	C42	-1.1(7)
Ti2	N2	C37	C38	-179.5(5)
Ti2	N1	C1	C6	107.2(6)
Ti2	N1	C1	C2	-68.9(7)
Ti2	N3	C65	C70	50.9(8)
Ti2	N3	C65	C66	-128.3(6)
Ti2	N4	C59	C64	-65.7(8)
Ti2	N4	C59	C60	115.2(6)
Ti1	P3	C53	C48	16.9(5)
Ti1	P3	C53	C54	-159.9(5)
Ti1	N3	C65	C70	-132.6(6)
Ti1	N3	C65	C66	48.2(9)
Ti1	N4	C59	C64	109.2(7)
Ti1	N4	C59	C60	-69.9(8)
Ti1	N6	C48	C53	-9.7(8)
Ti1	N6	C48	C49	171.8(5)
Ti1	N6	C52	C51	-174.0(5)
Ti1	N5	C31	C36	-65.3(8)
Ti1	N5	C31	C32	113.2(6)
P1	P2	C42	C41	-55.1(5)
P1	P2	C42	C43	131.4(5)
P1	N1	C1	C6	-73.8(7)
P1	N1	C1	C2	110.1(6)
P1	C7	C12	C11	-178.6(6)
P1	C7	C8	C9	178.8(7)
P1	C13	C18	C17	175.1(5)
P1	C13	C14	C15	-174.3(5)
P3	P4	N5	Ti1	-7.8(2)
P3	P4	N5	C31	170.6(4)
P3	P4	C19	C20	-38.8(6)
P3	P4	C19	C24	146.9(6)
P3	P4	C25	C26	-65.2(6)
P3	P4	C25	C30	108.6(6)
P3	C53	C48	N6	-7.4(8)
P3	C53	C48	C49	171.0(5)
P3	C53	C54	N7	-9.8(10)
P2	P1	N1	Ti2	-8.6(2)
P2	P1	N1	C1	172.2(5)
P2	P1	C7	C12	-53.4(6)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
P2	P1	C7	C8	125.2(6)
P2	P1	C13	C18	-47.9(5)
P2	P1	C13	C14	127.7(5)
P4	P3	C53	C48	-62.9(5)
P4	P3	C53	C54	120.3(5)
P4	N5	C31	C36	117.0(6)
P4	N5	C31	C32	-64.6(7)
P4	C19	C20	C21	-173.2(6)
P4	C19	C24	C23	174.6(7)
P4	C25	C30	C29	-174.7(6)
N2	C41	C40	C39	-2.2(9)
N2	C41	C42	P2	-19.0(7)
N2	C41	C42	C43	154.5(6)
N2	C37	C38	C39	-1.0(10)
N1	P1	C7	C12	-167.4(5)
N1	P1	C7	C8	11.3(7)
N1	P1	C13	C18	63.8(5)
N1	P1	C13	C14	-120.6(5)
N1	C1	C6	C5	-174.9(6)
N1	C1	C2	C3	175.3(6)
N3	C65	C70	C69	-176.9(6)
N3	C65	C66	C67	177.1(6)
N4	C59	C64	C63	-179.0(7)
N4	C59	C60	C61	179.2(6)
N6	C48	C49	C50	3.0(11)
N6	C52	C51	C50	1.2(11)
N5	P4	C19	C20	73.2(6)
N5	P4	C19	C24	-101.1(6)
N5	P4	C25	C26	-179.4(5)
N5	P4	C25	C30	-5.5(7)
N5	C31	C36	C35	179.5(6)
N5	C31	C32	C33	179.4(7)
N8	C43	C42	P2	-13.6(10)
N8	C43	C42	C41	172.8(6)
C7	P1	N1	Ti2	112.4(3)
C7	P1	N1	C1	-66.8(6)
C7	P1	C13	C18	-169.1(5)
C7	P1	C13	C14	6.5(6)
C7	C12	C11	C10	-1.0(12)
C7	C8	C9	C10	0.7(14)
C53	C48	C49	C50	-175.4(7)
C13	P1	N1	Ti2	-126.5(3)
C13	P1	N1	C1	54.3(6)
C13	P1	C7	C12	66.5(6)
C13	P1	C7	C8	-114.8(6)
C13	C18	C17	C16	0.0(10)
C41	N2	C37	C38	0.7(9)
C41	C40	C39	C38	1.9(10)
C48	N6	C52	C51	1.7(10)
C48	C53	C54	N7	173.4(6)
C48	C49	C50	C51	-0.1(12)
C31	C36	C35	C34	1.5(10)
C31	C32	C33	C34	0.7(12)
C15	C16	C17	C18	0.3(10)
C18	C13	C14	C15	1.3(9)
C16	C15	C14	C13	-1.0(10)
C14	C13	C18	C17	-0.8(9)
C14	C15	C16	C17	0.2(10)
C1	C6	C5	C4	-0.5(10)
C1	C2	C3	C4	-0.2(10)
C52	N6	C48	C53	174.7(6)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C52	N6	C48	C49	-3.7(9)
C52	C51	C50	C49	-2.0(11)
C40	C41	C42	P2	158.8(5)
C40	C41	C42	C43	-27.7(9)
C40	C39	C38	C37	-0.3(10)
C36	C31	C32	C33	-2.1(10)
C36	C35	C34	C33	-2.9(12)
C6	C1	C2	C3	-1.0(9)
C6	C5	C4	C3	-0.6(10)
C43	N8	C44	C47	171.2(7)
C43	N8	C44	C45	51.5(11)
C43	N8	C44	C46	-70.0(10)
C2	C1	C6	C5	1.3(10)
C2	C3	C4	C5	1.0(10)
C65	C70	C69	C68	-0.8(11)
C65	C66	C67	C68	0.3(11)
C54	N7	C55	C57	54.8(10)
C54	N7	C55	C56	174.3(7)
C54	N7	C55	C58	-67.3(10)
C54	C53	C48	N6	169.3(6)
C54	C53	C48	C49	-12.4(10)
C42	C41	C40	C39	-180.0(6)
C32	C31	C36	C35	1.0(10)
C37	N2	C41	C40	0.9(9)
C37	N2	C41	C42	178.8(5)
C19	P4	N5	Ti1	-126.6(3)
C19	P4	N5	C31	51.7(6)
C19	P4	C25	C26	56.2(6)
C19	P4	C25	C30	-129.9(6)
C19	C20	C21	C22	-2.2(11)
C19	C24	C23	C22	-1.2(14)
C12	C7	C8	C9	-2.6(12)
C26	C25	C30	C29	-0.9(11)
C25	P4	N5	Ti1	112.8(3)
C25	P4	N5	C31	-68.9(5)
C25	P4	C19	C20	-160.2(5)
C25	P4	C19	C24	25.5(7)
C25	C26	C27	C28	-1.6(13)
C25	C30	C29	C28	-0.5(13)
C55	N7	C54	C53	167.1(7)
C35	C34	C33	C32	1.8(13)
C70	C65	C66	C67	-2.0(10)
C20	C19	C24	C23	0.4(12)
C20	C21	C22	C23	1.3(13)
C66	C65	C70	C69	2.3(10)
C66	C67	C68	C69	1.2(12)
C59	C64	C63	C62	-0.5(12)
C59	C60	C61	C62	0.1(11)
C11	C10	C9	C8	1.1(14)
C29	C28	C27	C26	0.2(13)
C27	C26	C25	P4	176.0(6)
C27	C26	C25	C30	1.9(11)
C27	C28	C29	C30	0.8(13)
C67	C68	C69	C70	-0.9(12)
C8	C7	C12	C11	2.7(11)
C44	N8	C43	C42	148.2(8)
C64	C59	C60	C61	0.1(10)
C64	C63	C62	C61	0.7(14)
C24	C19	C20	C21	1.3(10)
C60	C59	C64	C63	0.1(10)
C60	C61	C62	C63	-0.5(13)

## Chapitre II

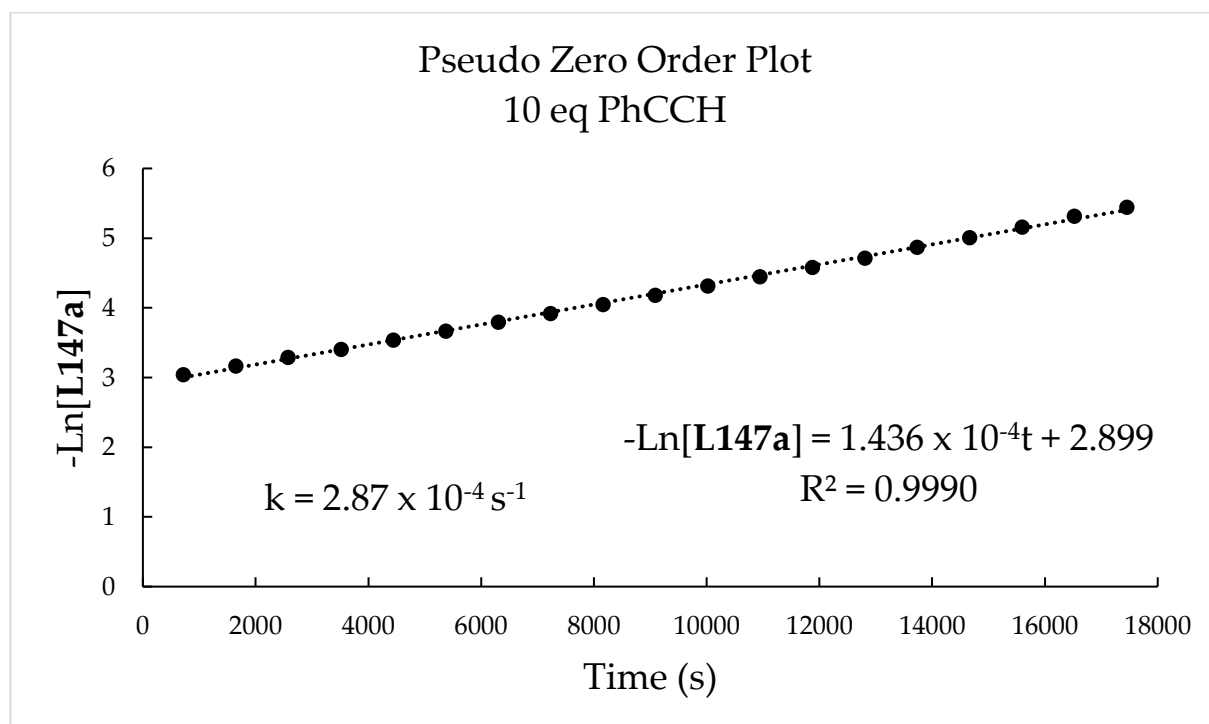
<b>Atom</b>	<b>Atom</b>	<b>Atom</b>	<b>Atom</b>	<b>Angle<sup>o</sup></b>
C21	C22	C23	C24	0.3(14)
C9	C10	C11	C12	-0.9(13)

## Chapitre II

### 4.2.5. Kinetic study

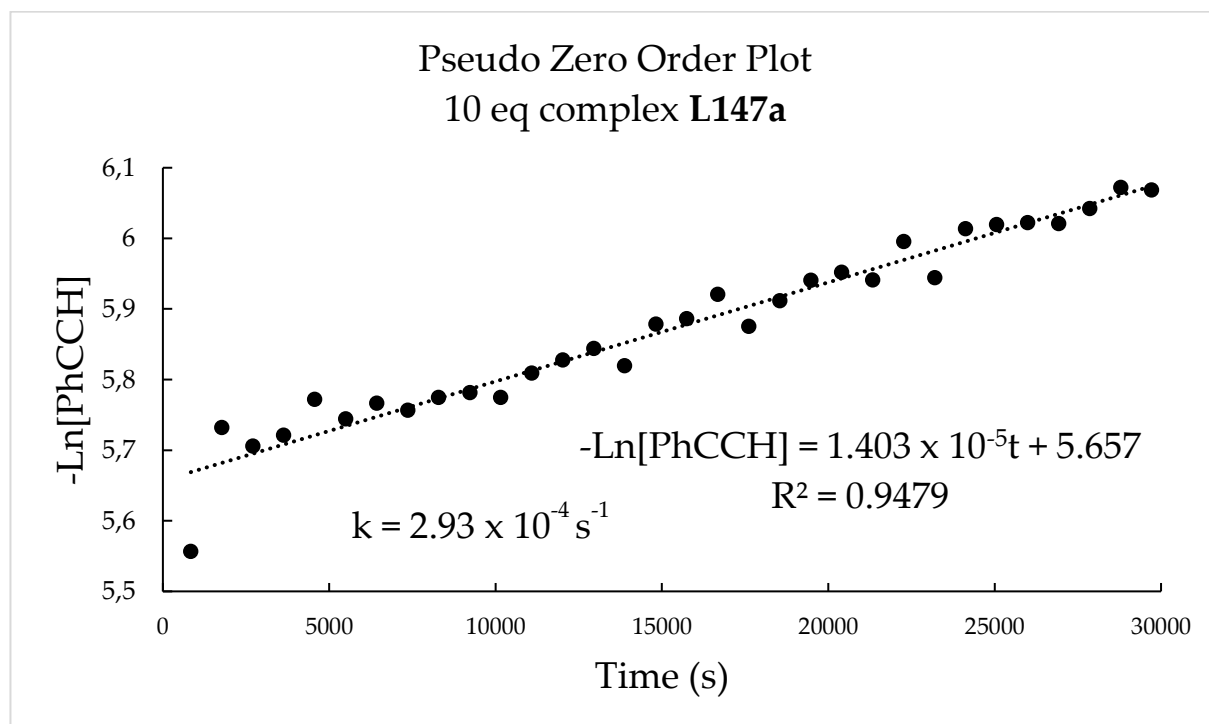
Procedure: In an Ar glovebox, a 1.00 M stock solution of phenylacetylene in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  was prepared and stored below  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ . Two experiments were performed: one under pseudo zero order conditions in phenylacetylene (Experiment A), the other in complex **L147a** (Experiment B).

Experiment A: Complex **L147a** (40.4 mg, 0.0487 mmol) was dissolved in 0.5 mL of  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  and 0.5 mL of stock solution of phenylacetylene (0.500 mmol of PhCCH) was added. The reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (600 MHz) at 298 K.



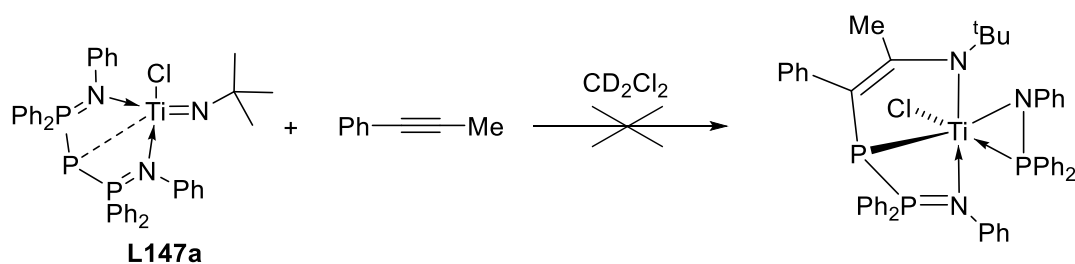
## Chapitre II

Experiment B: Complex **L147a** (40.0 mg, 0.0482 mmol) was dissolved in 1.0 mL of  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  of phenylacetylene. The stock solution of phenylacetylene was then added with a microsyringe (5  $\mu\text{L}$ , 0.00500 mmol). The reaction was monitored by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy (600 MHz) at 298 K.



## Chapitre II

### 4.2.6. Failed experiments



NMR reaction: In an Ar glovebox, **L147a** (40.5 mg, 0.05 mmol, 1 eq) and phenylpropyne (29 mg, 0.25 mmol, 5 eq) were mixed in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The pale yellow solution slowly became brownish to black over time but no insertion reaction was detected. Coordination of the alkyne was observed as a very small doublet appearing near the doublet of **L147a** with a coupling constant of approximately 400 Hz, indicative of a P-P bond.

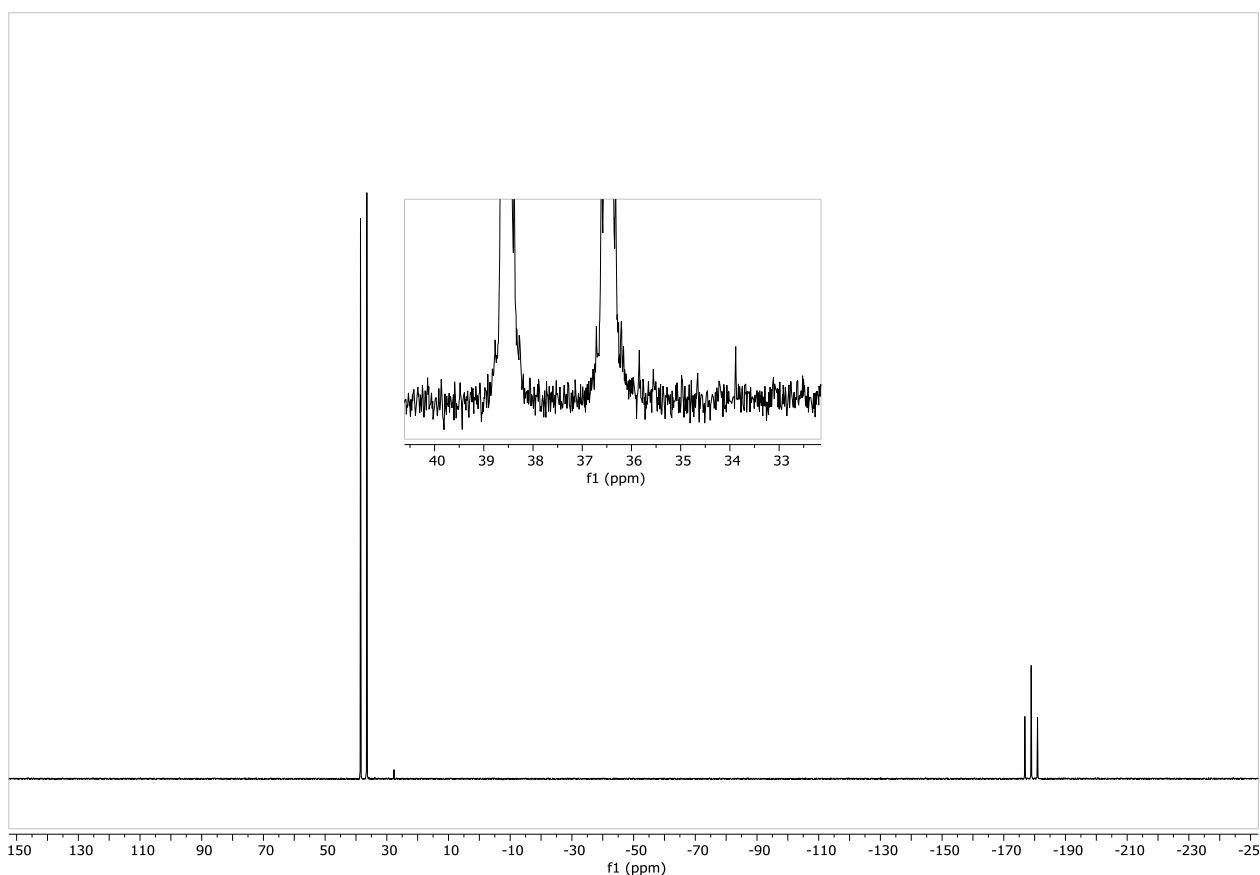
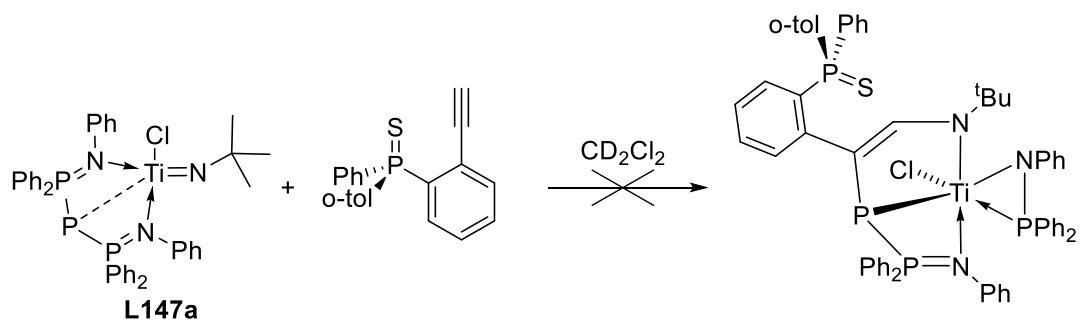


Figure 98:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectrum of the reaction of **L147a** with phenylpropyne



NMR reaction: In an Ar glovebox, **L147a** (40.5 mg, 0.05 mmol, 1 eq) and a thiophosphine bearing a terminal alkyne synthesized by Dr Benjamin Rousselle (60.3 mg, 0.25 mmol, 5 eq) were mixed in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The pale yellow solution slowly became brownish to black over time and after 3 days at room temperature, degradation products appeared. After heating at  $60^\circ\text{C}$  for one night, degradation of **L147a** was almost complete.

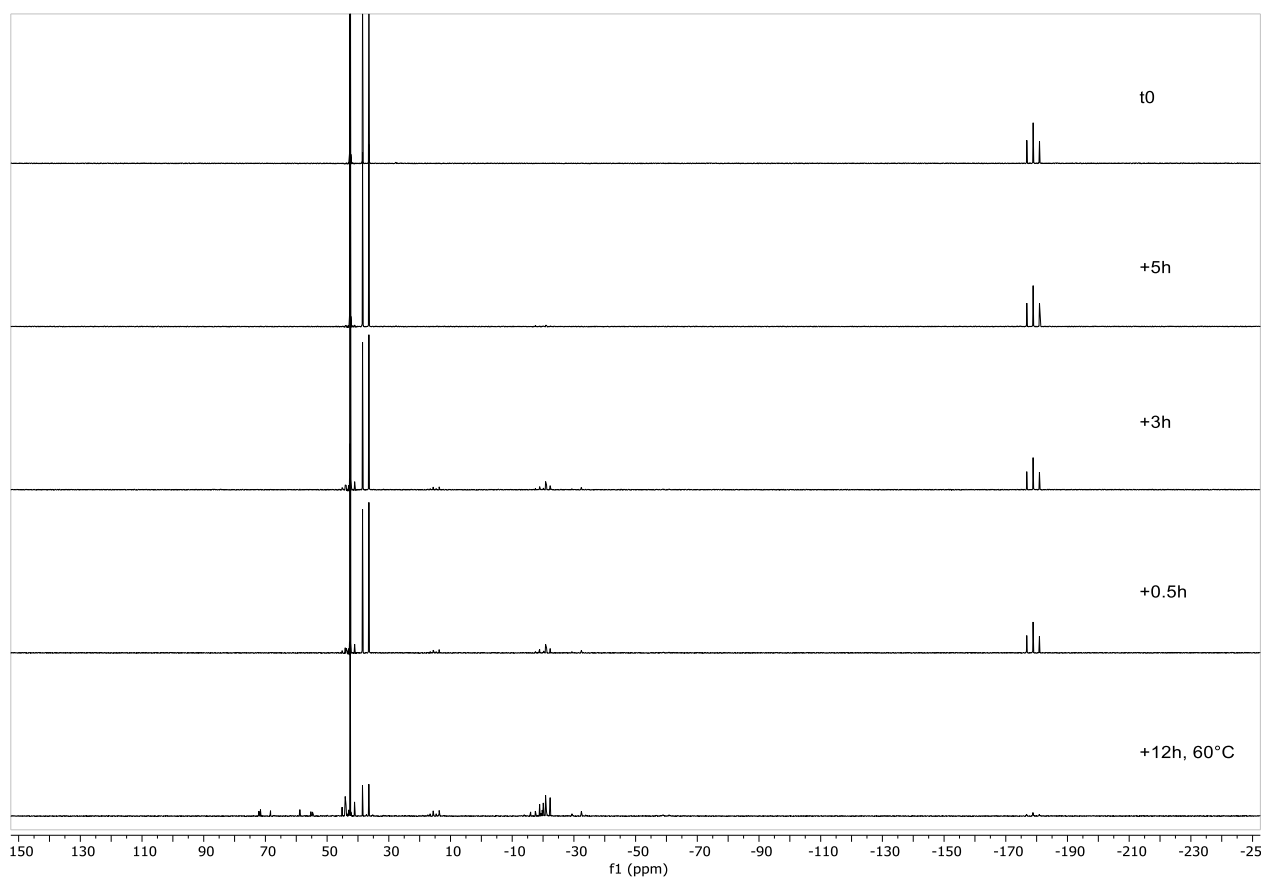
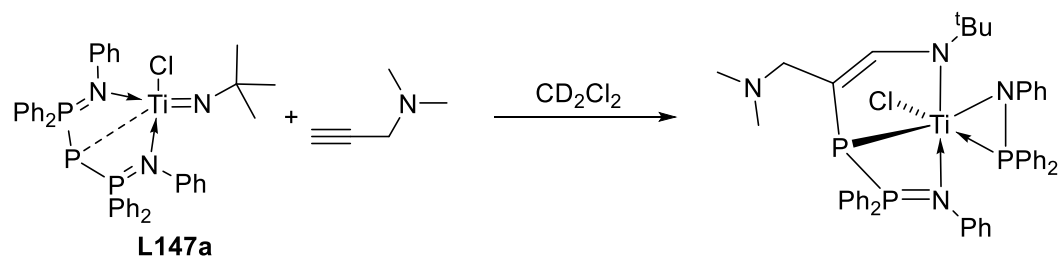


Figure 99:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of the reaction of **L147a** with a thiophosphine bearing a terminal alkyne





Note: Reaction of **L147a** with conventional 5 eq of alkyne led to quick degradation of **L147a**.

NMR Reaction: In an Ar glovebox, **L147a** (21.2 mg, 0.05 mmol, 1 eq) and propargylamine (5.5  $\mu$ L, 0.05 mmol, 1 eq) were mixed in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . The pale yellow solution in the NMR tube became brownish quickly and the reaction was followed by NMR. After 12h of reaction, the desired product began to appear. After 1 day of reaction, degradation products began to appear along with a decrease of global intensities. After 1.5d, degradation products continued to appear and overall intensities continued to decrease.

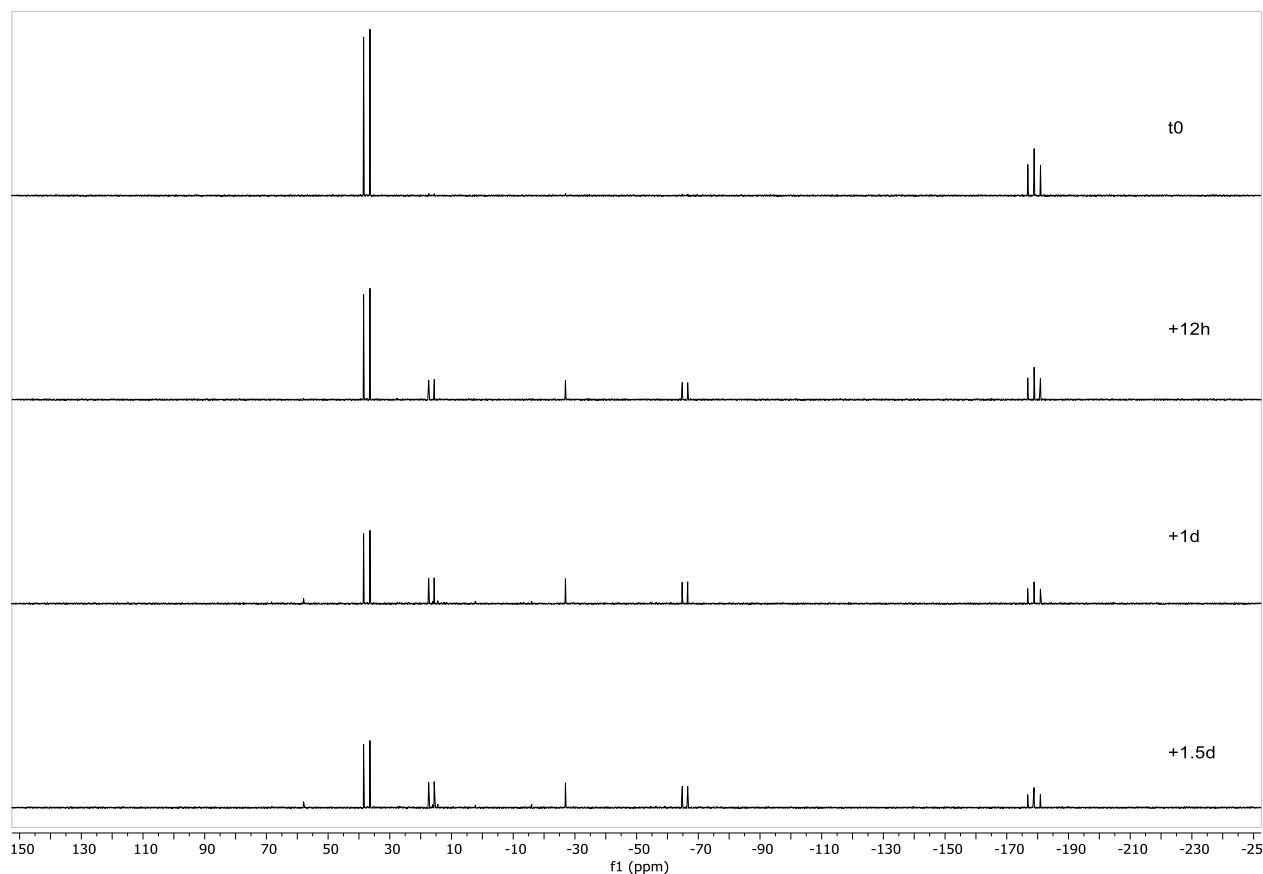
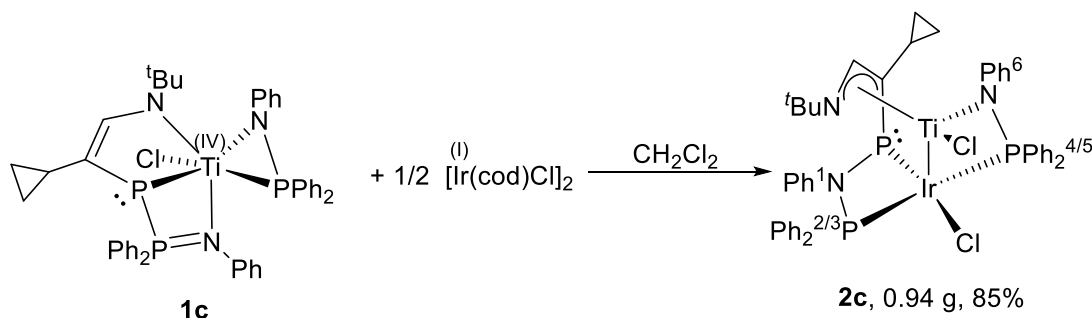


Figure 100:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectra of the reaction of **L147a** with N,N-dimethylpropargylamine

## 4.3. Synthesis of NPP' heterobimetallic complexes

4.3.1. Compound **2c**

In an Ar glovebox, complex **1c** (888 mg, 1.07 mmol, 1 eq) and [Ir(cod)Cl]<sub>2</sub> (358 mg, 0.53 mmol, 0.5 eq) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). The reaction mixture was stirred for 1h at room temperature, filtered over diatomaceous earth on a pasteur pipette into a Schlenk flask and the solution was evaporated to dryness. The solid residue was layered with 10 mL of pentane, triturated and the resulting suspension was filtered over a sintered glass frit. The solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding complex **2c** as a dark red powder (938 mg, 85%).

**Elemental Analysis:** calculated for C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ti: C, 52.38; H, 4.40; N, 4.07. Found: C, 52.51; H, 4.42; N, 3.92.

**UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 mm cell):** λ<sub>1</sub> = 273 nm (shoulder, ε = 1750 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), λ<sub>2</sub> = 566 nm (shoulder, ε = 290 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

**IR (ATR):** 3052 (b, w), 2953 (b, w), 1589 (m), 1483 (m), 1434 (m), 1366 (w), 1307 (w), 1246 (b, m), 1196 (b, m), 1106 (m), 1096 (m), 1077 (m), 1025 (m), 997 (m), 964 (m), 943 (m), 893 (w), 832 (m), 784 (s), 743 (s), 713 (m), 690 (b, s), 661 (m), 612 (m), 587 (w), 558 (m), 539 (m), 511 (m), 496 (b, s), 480 (m), 459 (m), 420 (m), 417 (m), 414 (m), 406 (m), 403 (m) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):** δ = 8.28 (m, 2H, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 8.03 (m, 2H, *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.97-7.91 (m, 3H, *o*-PPh<sup>4/5</sup> overlapping with CHN), 7.66-7.50 (m, 9H, *p*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with 2 *p*-PPh<sup>4/5</sup>, *m*-PPh<sup>2/3</sup> and 2 *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.37 (m, 1H, *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.32 (m, 2H, *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.20-7.12 (m, 4H, *o*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with *m*-NPh<sup>1</sup>), 7.02-6.92 (m, 5H, *m*-NPh<sup>6</sup> overlapping with *p*-NPh<sup>1</sup> and *o*-NPh<sup>1</sup>), 6.86 (m, 1H, *p*-NPh<sup>6</sup>), 6.18 (m, 2H, *o*-NPh<sup>6</sup>), 0.98 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.93-0.86 (m, 10H, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu overlapping with (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.60 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.44 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.28 / 7.66-7.50 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 8.03 / 7.66-7.50 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-PPh<sup>4/5</sup> or *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.94 / 7.66-7.50 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-NPh<sup>4/5</sup> or *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.37 / 7.32 (*p*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.32 / 7.20-7.12 (*m*-PPh<sup>2/3</sup> / *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.15 / 7.02-6.92 (*m*-NPh<sup>1</sup> / *o*-NPh<sup>1</sup> or *p*-NPh<sup>1</sup>), 7.02-6.92 / 6.86 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *p*-NPh<sup>6</sup>), 7.02-6.92 / 6.18 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *o*-NPh<sup>6</sup>), 6.94 / 7.20-7.12 (*o*-NPh<sup>1</sup> or *p*-NPh<sup>1</sup> / *m*-NPh<sup>1</sup>), 0.97 / 0.60 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.60 / 0.89 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.60 / 0.43 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

## Chapitre II

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.28 / 135.6 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 8.28 / 132.9 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *p*-PPh $^{2/3}$ ), 8.03 / 134.4 (*o*-PPh $^{4/5}$  / *o*-PPh $^{4/5}$ ), 8.03 / 131.4 (*o*-PPh $^{4/5}$  / *m*-PPh $^{4/5}$ ), 7.97-7.91 / 96.3 (CHN / PCCHN), 7.97-7.91 / 61.2 (CHN / C of N<sup>t</sup>Bu), 7.97-7.91 / 16.9 (CHN / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 7.66-7.50 / 133.6 (*p*-PPh $^{4/5}$  / *o*-PPh $^{4/5}$ ), 7.66-7.50 / 131.7 (*m*-PPh $^{4/5}$  / *p*-PPh $^{4/5}$ ), 7.66-7.50 / 135.6 (*m*-PPh $^{2/3}$  and *p*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.66-7.50 / 133.6 (*m*-PPh $^{4/5}$  and *p*-PPh $^{4/5}$  / *o*-PPh $^{4/5}$ ), 7.37 / 132.0 (*p*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.32 / 134.4 (*m*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.32 / 129.5-129.2 (*m*-PPh $^{2/3}$  / *m*-PPh $^{2/3}$ ), 7.20-7.12 / 132.0 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.20-7.12 / 149.8 (*m*-NPh $^1$  / *i*-NPh $^1$ ), 7.20-7.12 / 129.1-129.0 (*m*-NPh $^1$  / *m*-NPh $^1$ ), 7.20-7.12 / 120.2 (*m*-NPh $^1$  / *o*-NPh $^1$ ), 7.02-6.92 / 147.4 (*m*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 7.02-6.92 / 129.5-129.2 (*m*-NPh $^6$  / *m*-NPh $^6$ ), 7.02-6.92 / 122.9 (*o*-NPh $^1$  / *p*-NPh $^1$ ), 7.02-6.92 / 118.9 (*m*-NPh $^6$  / *o*-NPh $^6$ ), 7.02-6.92 / 149.8 (*o*-NPh $^1$  / *i*-NPh $^1$ ), 7.02-6.92 / 129.1-129.0 (*p*-NPh $^1$  / *m*-NPh $^1$ ), 7.02-6.92 / 122.9 (*o*-NPh $^1$  / *p*-NPh $^1$ ), 7.02-6.92 / 120.2 (*o*-NPh $^1$  / *o*-NPh $^1$ ), 6.86 / 147.4 (*p*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 6.86 / 129.5-129.2 (*p*-NPh $^6$  / *m*-NPh $^6$ ), 6.86 / 118.9 (*p*-NPh $^6$  / *o*-NPh $^6$ ), 6.18 / 147.4 (*o*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 6.18 / 122.7 (*o*-NPh $^6$  / *p*-NPh $^6$ ), 6.18 / 118.9 (*o*-NPh $^6$  / *o*-NPh $^6$ ), 0.98 / 96.3 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PCCHN), 0.98 / 16.9 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.98 / 8.8-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.90 / 61.2 (CH $_3$  of N<sup>t</sup>Bu / C of N<sup>t</sup>Bu), 0.90 / 30.3 (CH $_3$  of N<sup>t</sup>Bu / CH $_3$  of N<sup>t</sup>Bu), 0.60 / 96.3 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PCCHN), 0.60 / 16.9 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.60 / 8.8-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.44 / 8.8-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta$  = 149.8 (m, *i*-NPh $^1$ ), 147.4 (dd,  $^2J_{\text{PC}}$  = 11.0 Hz,  $^4J_{\text{PC}}$  = 4.4 Hz, *i*-NPh $^6$ ), 145.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 4.4 Hz, CHN), 135.6 (dm,  $^2J_{\text{PC}}$  = 13.9 Hz, *o*-PPh $^{2/3}$ ), 134.4 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 11.6 Hz, *o*-PPh $^{4/5}$ ), 134.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}}$  = 46.6 Hz,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5 Hz, *i*-PPh), 133.6 (dd,  $^2J_{\text{PC}}$  = 13.9 Hz,  $^4J_{\text{PC}}$  = 4.3 Hz, *o*-PPh $^{4/5}$ ), 132.9 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.7 Hz, *p*-PPh $^{2/3}$ ), 132.0 (m, *o*-PPh $^{2/3}$ ), 131.9 (m, *i*-PPh overlapping with *p*-PPh and *o*-PPh $^{2/3}$ ), 131.8 (m, *i*-PPh, overlapping with *p*-PPh and *o*-PPh $^{2/3}$ ), 131.7 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 2.2 Hz, *p*-PPh overlapping with *i*-PPh), 131.4 (m, *m*-PPh $^{4/5}$ ), 130.4 (dd,  $^1J_{\text{PC}}$  = 49.5 Hz,  $^3J_{\text{PC}}$  = 3.3 Hz, *i*-PPh), 129.5-129.2 (m, *p*-PPh overlapping with *m*-NPh $^6$ , *m*-PPh $^{2/3}$  and *p*-PPh), 129.1-129.0 (m, *m*-PPh overlapping with *m*-NPh $^1$ ), 128.5 (d,  $^3J_{\text{PC}}$  = 11.1 Hz, *m*-PPh), 122.9 (s, *p*-NPh $^1$ ), 122.7 (s, *p*-NPh $^6$ ), 120.2 (t,  $^3J_{\text{PC}}$  = 6.5 Hz, *o*-NPh $^1$ ), 118.9 (d,  $^4J_{\text{PC}}$  = 9.4 Hz, *o*-NPh $^6$ ), 96.3 (dd,  $^1J_{\text{PC}}$  = 98.3 Hz,  $^3J_{\text{PC}}$  = 5.5 Hz, PCCHN), 61.2 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 30.3 (s, CH $_3$  of N<sup>t</sup>Bu), 16.9 (d,  $^2J_{\text{PC}}$  = 48.7 Hz, (CH $_2$ ) $_2$ CH), 8.8-8.4 (m, 2 (CH $_2$ ) $_2$ CH).

**$^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.97-7.91 / 93.5 (CHN / PNPPH $_2$ ), 7.02-6.92 / 93.5 (*o*-NPh $^1$  / PNPPH $_2$ ), 0.98 / 93.5 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPH $_2$ ), 0.93-0.86 / 93.5 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPH $_2$ ), 0.60 / 93.5 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPH $_2$ ), 0.44 / 93.5 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPH $_2$ ), 8.28 / 28.0 (*o*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.97-7.91 / 28.0 (CHN / PNPPH $_2$ ), 7.66-7.50 / 28.0 (*p*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.66-7.50 / 28.0 (*m*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.37 / 28.0 (*p*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.32 / 28.0 (*m*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.20-7.12 (*o*-PPh $^{2/3}$  / PNPPH $_2$ ), 7.02-6.92 / 28.0 (*o*-NPh $^1$  / PNPPH $_2$ ), 8.03 / 7.6 (*o*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPH $_2$ ), 7.97-7.91 / 7.6 (*o*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPH $_2$ ), 7.66-7.50 / 7.6 (*m*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPH $_2$ ), 7.66-7.50 / 7.6 (*m*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPH $_2$ ), 7.02-6.92 / 7.6 (*m*-NPh $^6$  / TiNPPH $_2$ ), 6.18 / 7.6 (*o*-NPh $^6$  / TiNPPH $_2$ ).

## Chapitre II

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 93.5$  (bs,  $\nu_{1/2} \approx 14$  Hz,  $\text{PNPPPh}_2$ ), 28.0 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 320$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 7.3$  Hz,  $\text{PNPPPh}_2$ ), 7.6 (dm,  $^2J_{\text{PP}} = 320$  Hz,  $\text{TiNPPPh}_2$ ).

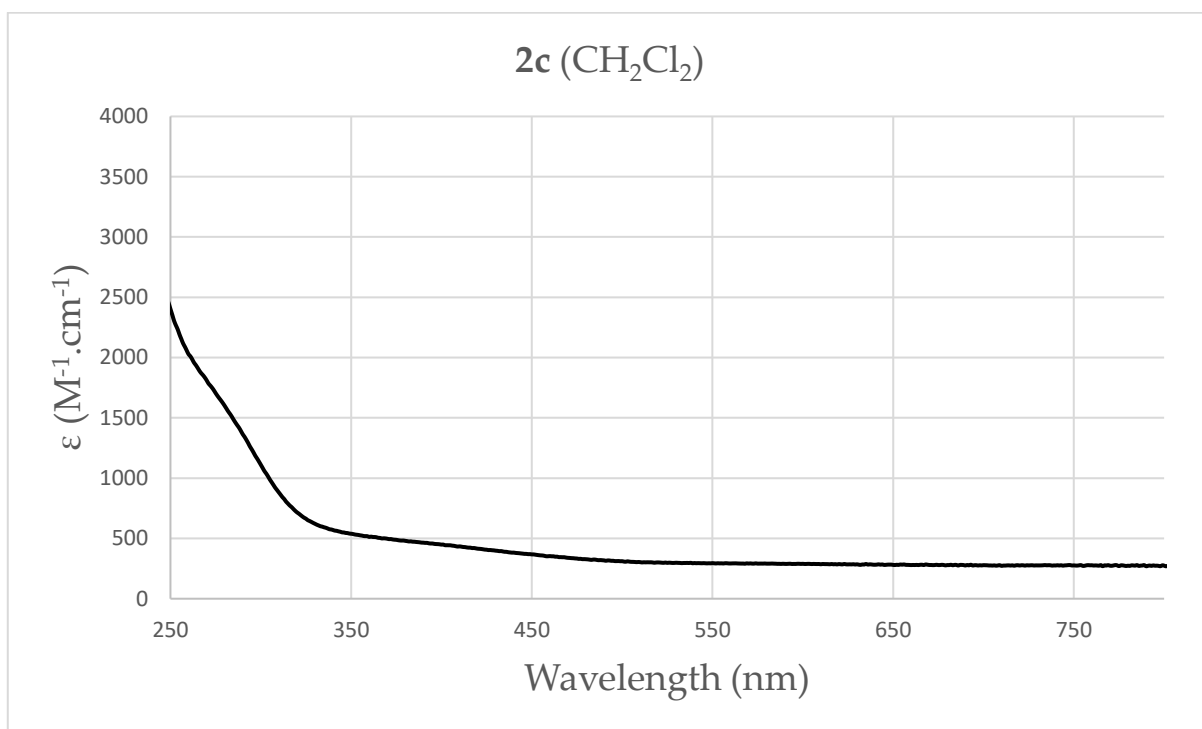


Figure 101: UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 10 mm cell)

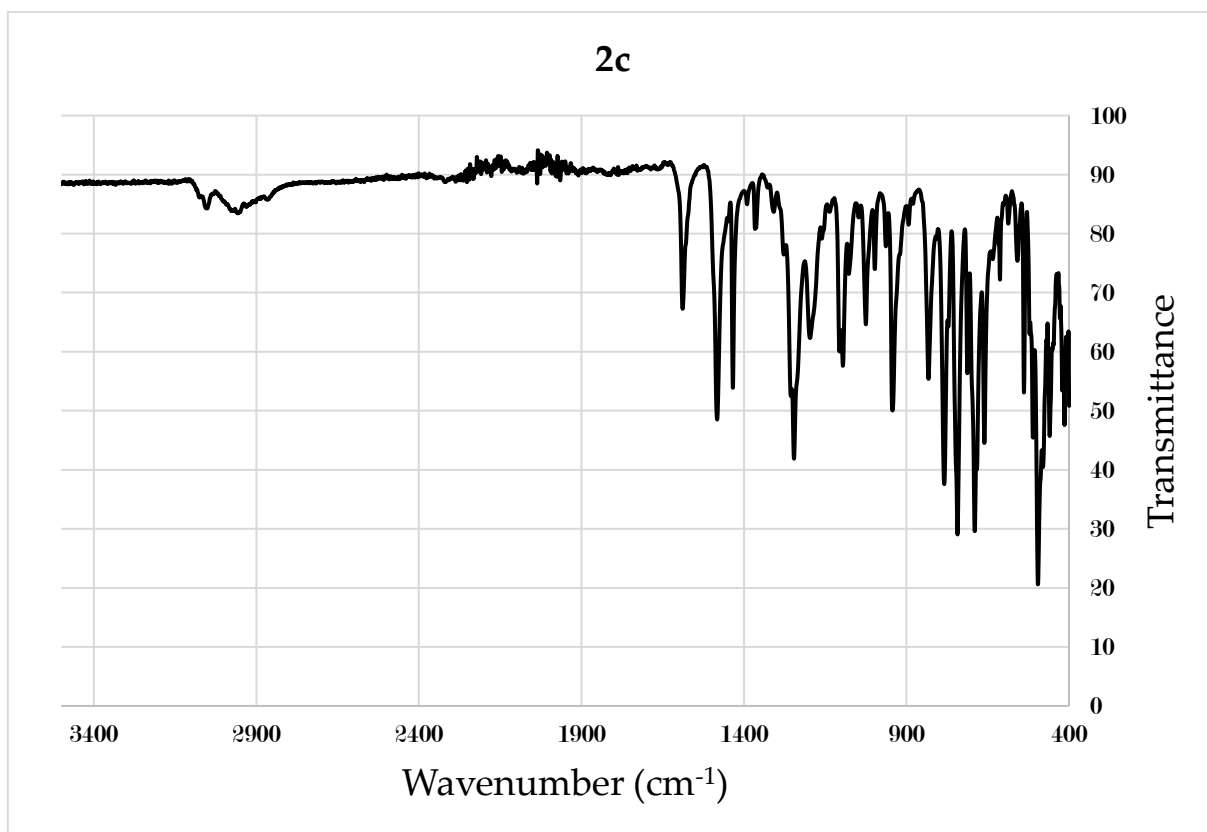


Figure 102: IR (ATR)

## Chapitre II

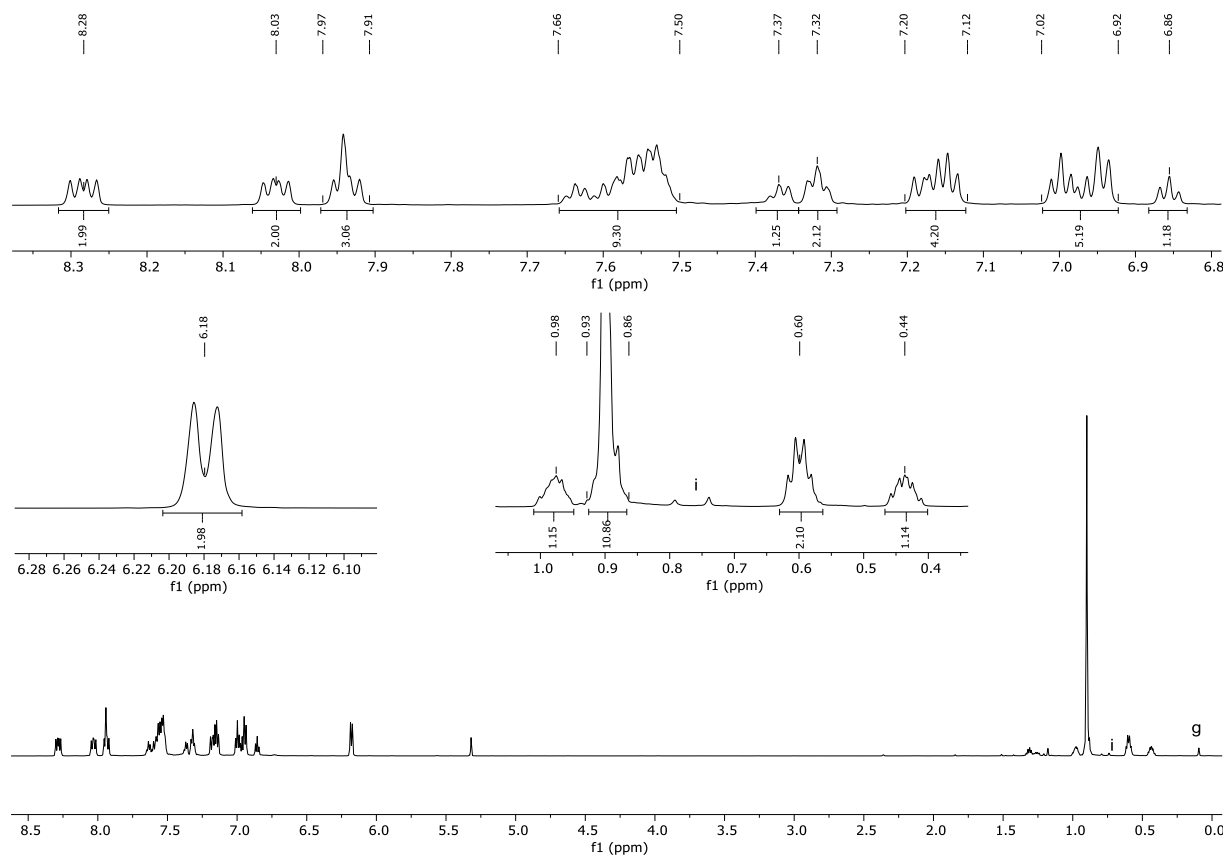


Figure 103:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane, g: grease, i: impurity)

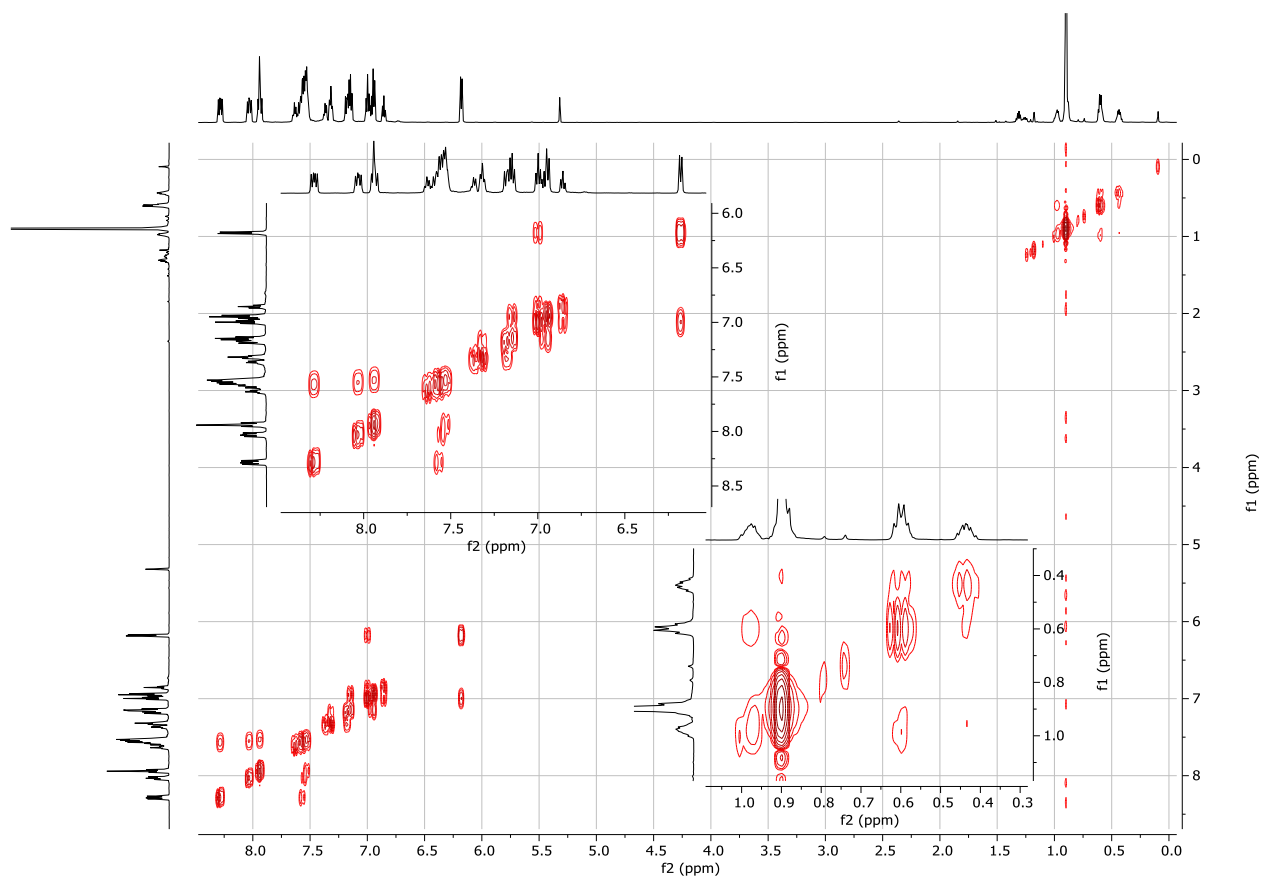


Figure 104:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

## Chapitre II

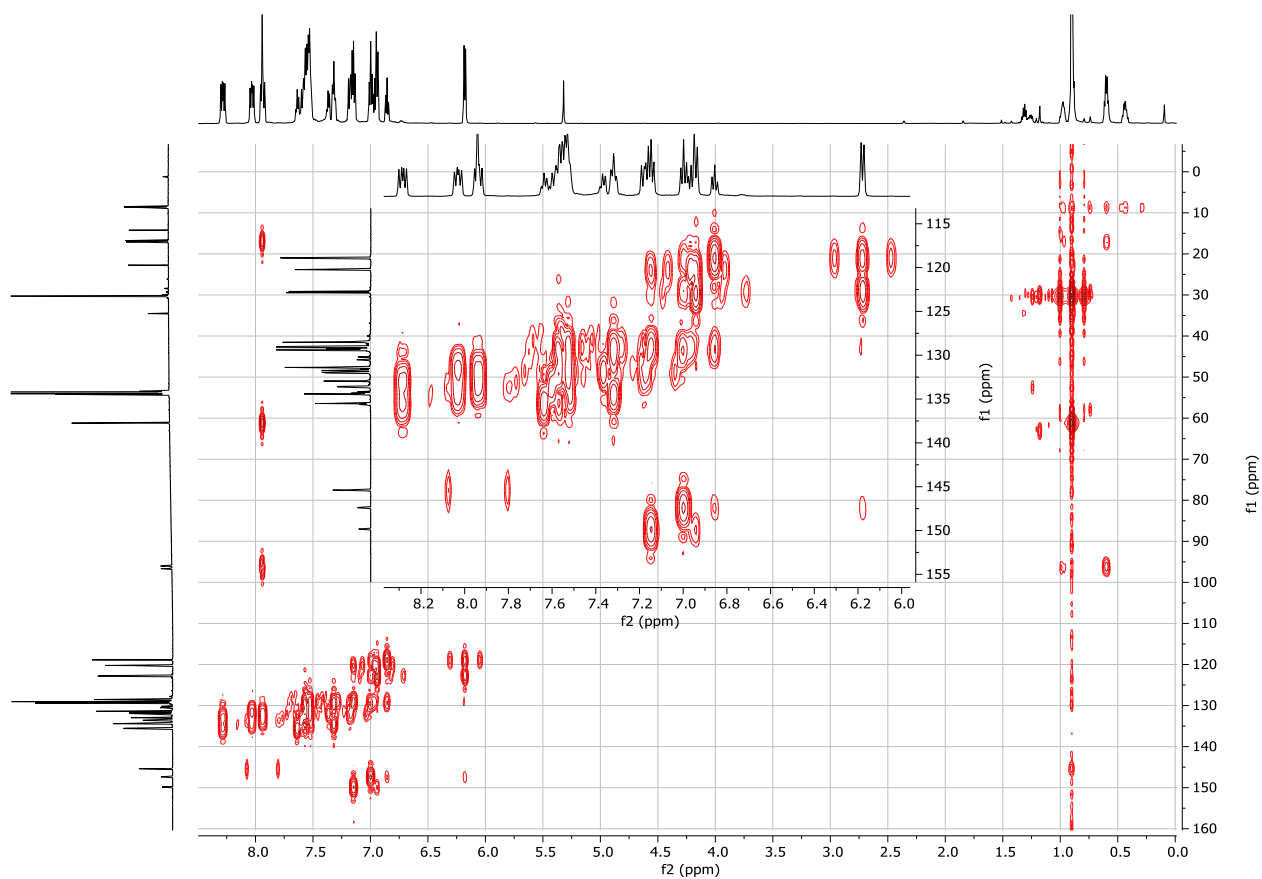


Figure 105:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

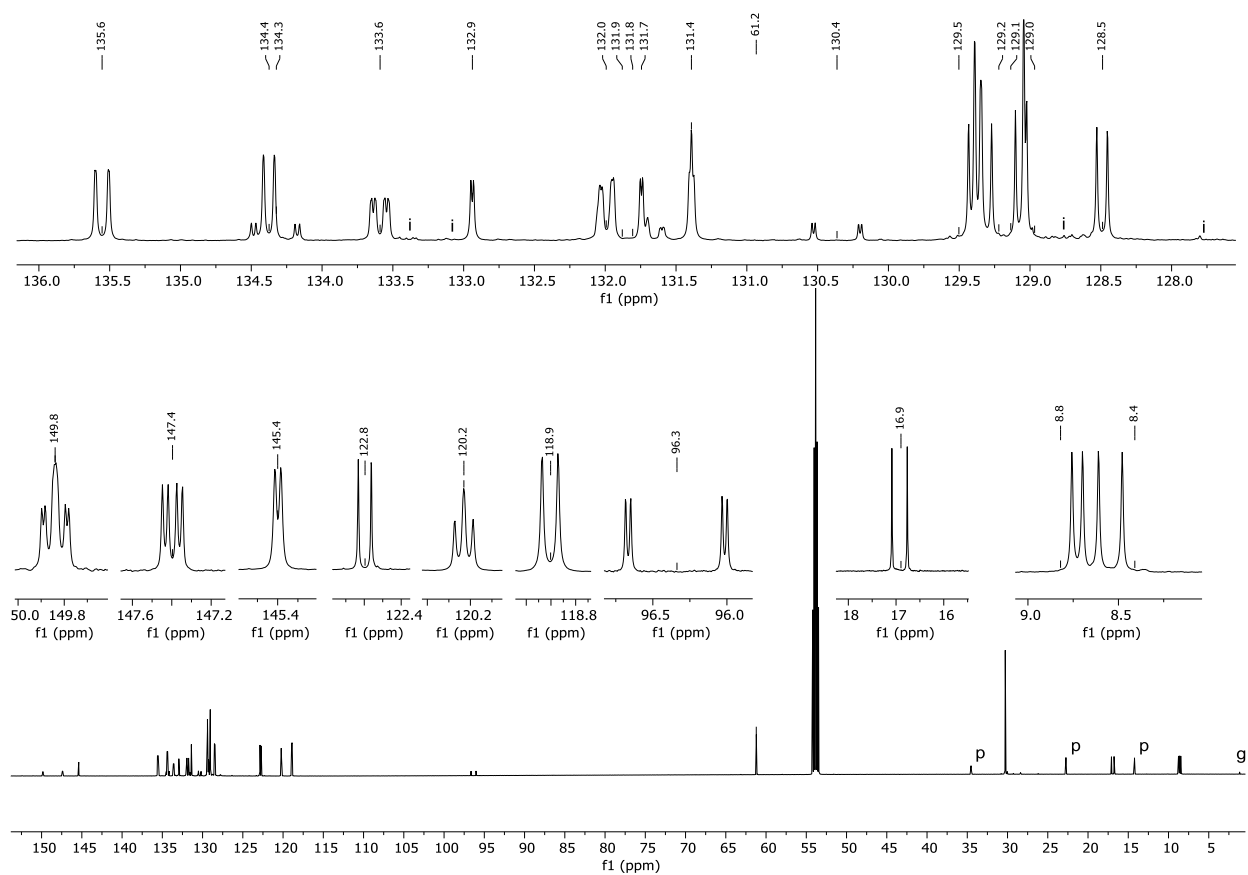


Figure 106:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane; i: impurity; g: grease)

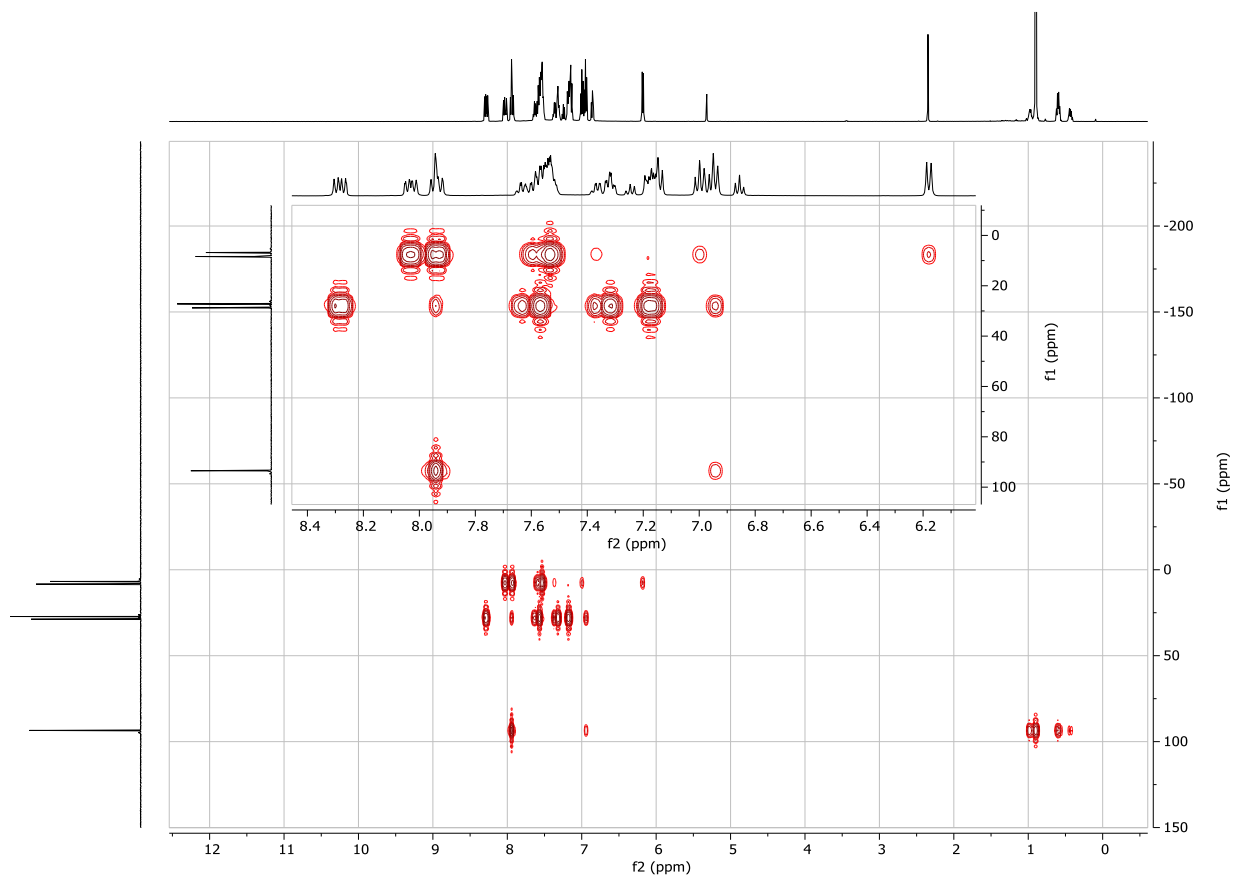


Figure 107:  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

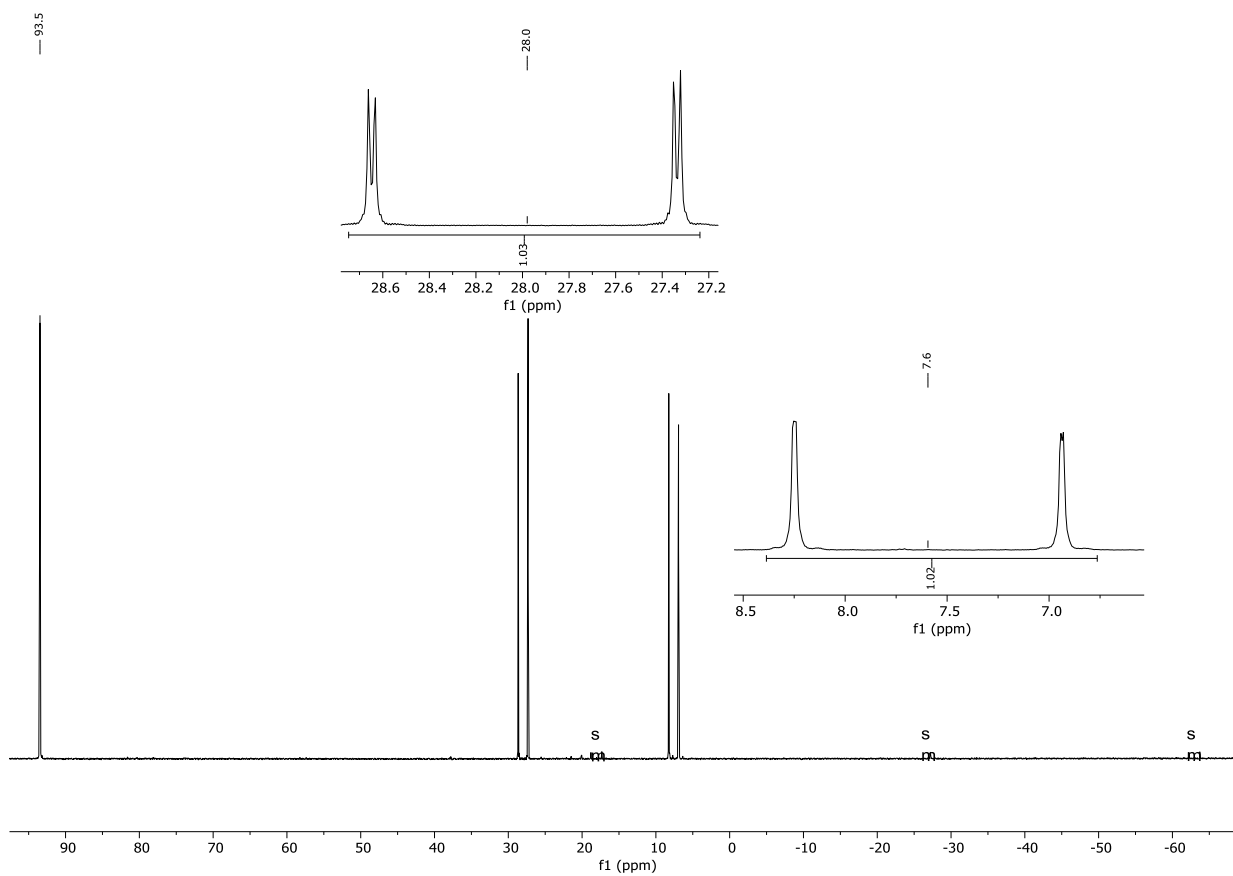
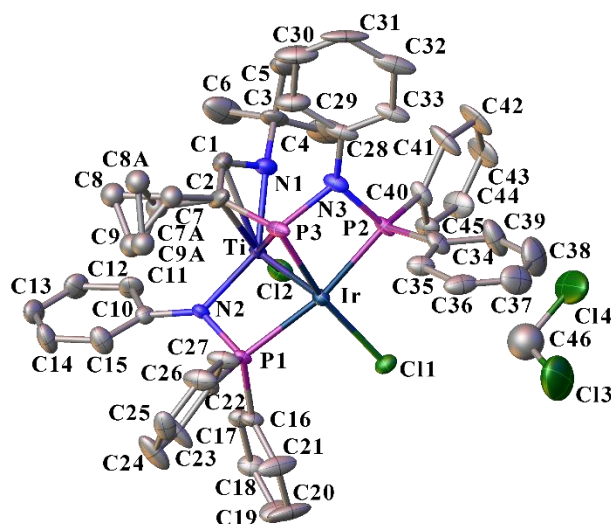


Figure 108:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(sm: **1c**, i: impurity)

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single clear light red cube-shaped crystals of **2c** were recrystallised from a mixture of dichloromethane and pentane by slow evaporation. A suitable crystal  $0.30 \times 0.14 \times 0.13$  mm<sup>3</sup> was selected and mounted on a mylar loop with oil on an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 100.0$  K during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using the Intrinsic Phasing solution method and by using **Olex2** (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015) using Least Squares minimisation.

**Crystal Data.** C<sub>45.5</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>3</sub>IrN<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Ti,  $M_r = 1074.21$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 9.8698(11)$  Å,  $b = 12.1729(14)$  Å,  $c = 19.711(2)$  Å,  $\alpha = 75.208(3)^\circ$ ,  $\beta = 82.340(3)^\circ$ ,  $\gamma = 69.686(3)^\circ$ ,  $V = 2144.7(4)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 100.0$  K,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.622$ , 85328 reflections measured, 7636 unique ( $R_{int} = 0.0538$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.1031 (all data) and  $R_1$  was 0.0438 ( $I > 2(I)$ ).

Compound	<b>2c</b>
Formula	C <sub>45.5</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>3</sub> IrN <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ti
$D_{calc.}/\text{g cm}^{-3}$	1.663
$\mu/\text{mm}^{-1}$	3.622
Formula Weight	1074.21
Colour	clear light red
Shape	cube
Size/mm <sup>3</sup>	$0.30 \times 0.14 \times 0.13$
$T/\text{K}$	100.0
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a/\text{Å}$	9.8698(11)
$b/\text{Å}$	12.1729(14)
$c/\text{Å}$	19.711(2)
$\alpha^\circ$	75.208(3)
$\beta^\circ$	82.340(3)
$\gamma^\circ$	69.686(3)
$V/\text{Å}^3$	2144.7(4)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	MoK $\alpha$
$\theta_{min}^\circ$	2.484
$\theta_{max}^\circ$	25.192
Measured Refl.	85328
Independent Refl.	7636
Reflections with $I > 2(I)$	7022
$R_{int}$	0.0538
Parameters	516
Restraints	36
Largest Peak	2.658
Deepest Hole	-2.193
GooF	1.172
$wR_2$ (all data)	0.1031
$wR_2$	0.0970
$R_1$ (all data)	0.0512
$R_1$	0.0438



## Chapitre II

A clear light red cube-shaped crystal with dimensions 0.30×0.14×0.13 mm<sup>3</sup> was mounted on a mylar loop with oil. Data were collected using an Bruker D8 Venture triumph Mo diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 100.0$  K.

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans' using MoK $\alpha$  radiation. The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) The maximum resolution that was achieved was  $2\theta = 25.192^\circ$  (0.83 Å).

The diffraction pattern was indexed The total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2015) and the unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.38A, after 2013) on 9769 reflections, 11% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.38A, after 2013). The final completeness is 98.90 % out to 25.192° in  $\varphi$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker,2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0891 before and 0.0759 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.7790. The  $\varphi/2$  correction factor is Not present.. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is 3.622 mm<sup>-1</sup> at this wavelength ( $\lambda = 0.711\text{Å}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.581 and 0.745.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the **ShelXT** (Sheldrick, 2015) structure solution program using Intrinsic Phasing and refined by Least Squares using version 2018/3 of **ShelXL** (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. The cyclopropyl group was found disordered over two positions with occupation factors converged to 0.53:0.47, both components were isotropically refined. The dichloromethane solvent molecule is located on a symmetry center and then disordered over two positions, its occupation factor was set equal to 0.5, the carbon atom was isotropically refined. At the end of the refinement, a spurious density peak (2.7 eÅ<sup>-3</sup>), probably due to absorption effects, appears close to the iridium atom (0.95 Ång).

**Table 4.3.1.a:** Bond Lengths in Å for **2c**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ir	Ti	2.3210(12)	P3	C2	1.837(9)
Ir	Cl1	2.3592(16)	N1	C1	1.343(10)
Ir	P1	2.3529(16)	N1	C3	1.503(9)
Ir	P2	2.2997(17)	N2	C10	1.409(8)
Ir	P3	2.3331(17)	N3	C28	1.433(9)
Ti	Cl2	2.295(2)	C1	C2	1.373(12)
Ti	P1	2.7689(19)	C2	C7	1.547(16)
Ti	P3	2.816(2)	C2	C7A	1.525(18)
Ti	N1	2.022(6)	C3	C4	1.514(14)
Ti	N2	1.987(5)	C3	C5	1.517(12)
Ti	C1	2.384(8)	C3	C6	1.521(12)
Ti	C2	2.367(8)	C10	C11	1.392(9)
P1	N2	1.682(5)	C10	C15	1.387(10)
P1	C16	1.802(7)	C11	C12	1.381(11)
P1	C22	1.841(6)	C12	C13	1.361(12)
P2	P3	2.697(2)	C13	C14	1.390(11)
P2	N3	1.699(6)	C14	C15	1.375(11)
P2	C34	1.807(7)	C16	C17	1.374(9)
P2	C40	1.798(7)	C16	C21	1.389(10)
P3	N3	1.775(6)	C17	C18	1.394(10)

## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C18	C19	1.341(11)	C36	C37	1.342(14)
C19	C20	1.388(12)	C37	C38	1.383(15)
C20	C21	1.382(11)	C38	C39	1.395(13)
C22	C23	1.367(10)	C40	C41	1.392(11)
C22	C27	1.379(10)	C40	C45	1.399(10)
C23	C24	1.422(11)	C41	C42	1.389(10)
C24	C25	1.351(12)	C42	C43	1.379(13)
C25	C26	1.372(12)	C43	C44	1.364(12)
C26	C27	1.385(10)	C44	C45	1.393(10)
C28	C29	1.395(12)	C7	C8	1.49(2)
C28	C33	1.372(12)	C7	C9	1.50(2)
C29	C30	1.404(11)	C8	C9	1.45(3)
C30	C31	1.323(16)	C7A	C8A	1.47(2)
C31	C32	1.401(15)	C7A	C9A	1.45(3)
C32	C33	1.402(11)	C8A	C9A	1.49(3)
C34	C35	1.400(10)	Cl3	C46	1.65(3)
C34	C39	1.376(12)	Cl4	C46	1.79(3)
C35	C36	1.387(11)			

**Table 4.3.1.b:** Bond Angles in ° for **2c**.

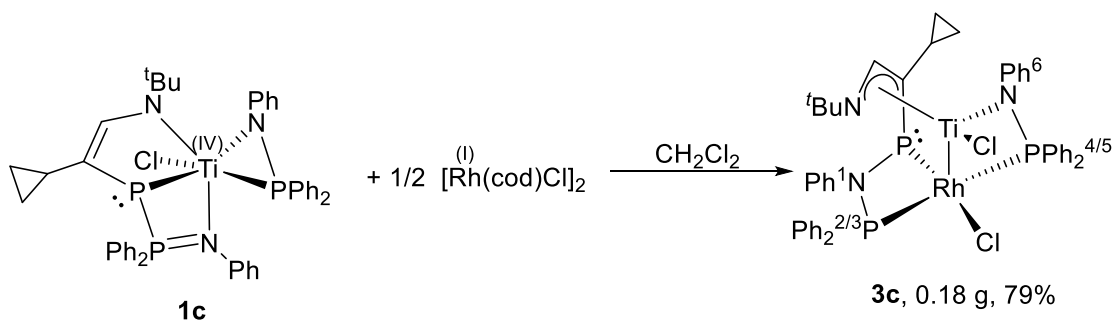
Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Ti	Ir	Cl1	121.55(5)	C2	Ti	P3	40.4(2)
Ti	Ir	P1	72.65(5)	C2	Ti	C1	33.6(3)
Ti	Ir	P3	74.47(6)	Ir	P1	Ti	53.14(4)
P1	Ir	Cl1	94.03(6)	N2	P1	Ir	97.87(19)
P2	Ir	Ti	100.43(5)	N2	P1	Ti	45.33(18)
P2	Ir	Cl1	97.41(6)	N2	P1	C16	108.5(3)
P2	Ir	P1	168.53(6)	N2	P1	C22	114.1(3)
P2	Ir	P3	71.19(6)	C16	P1	Ir	117.2(2)
P3	Ir	Cl1	162.55(7)	C16	P1	Ti	119.4(2)
P3	Ir	P1	97.85(6)	C16	P1	C22	103.2(3)
Ir	Ti	P1	54.21(4)	C22	P1	Ir	116.1(2)
Ir	Ti	P3	52.96(5)	C22	P1	Ti	136.3(2)
Ir	Ti	C1	117.6(2)	Ir	P2	P3	54.98(5)
Ir	Ti	C2	92.8(2)	N3	P2	Ir	94.2(2)
Cl2	Ti	Ir	109.24(7)	N3	P2	P3	40.1(2)
Cl2	Ti	P1	103.73(7)	N3	P2	C34	108.8(3)
Cl2	Ti	P3	156.84(8)	N3	P2	C40	113.4(3)
Cl2	Ti	C1	122.9(2)	C34	P2	Ir	114.8(2)
Cl2	Ti	C2	155.8(2)	C34	P2	P3	115.0(3)
P1	Ti	P3	78.47(6)	C40	P2	Ir	119.8(2)
N1	Ti	Ir	116.60(18)	C40	P2	P3	137.0(3)
N1	Ti	Cl2	96.20(19)	C40	P2	C34	105.4(3)
N1	Ti	P1	159.91(19)	Ir	P3	Ti	52.57(4)
N1	Ti	P3	82.23(18)	Ir	P3	P2	53.83(5)
N1	Ti	C1	34.3(3)	P2	P3	Ti	80.16(6)
N1	Ti	C2	64.1(3)	N3	P3	Ir	91.1(2)
N2	Ti	Ir	90.70(15)	N3	P3	Ti	97.56(19)
N2	Ti	Cl2	99.11(16)	N3	P3	P2	38.08(19)
N2	Ti	P1	37.00(15)	N3	P3	C2	106.7(3)
N2	Ti	P3	96.05(16)	C2	P3	Ir	108.4(3)
N2	Ti	N1	141.9(2)	C2	P3	Ti	56.6(3)
N2	Ti	C1	110.6(3)	C2	P3	P2	121.8(3)
N2	Ti	C2	90.1(2)	C1	N1	Ti	87.8(4)
C1	Ti	P1	129.4(2)	C1	N1	C3	116.4(6)
C1	Ti	P3	66.6(2)	C3	N1	Ti	144.5(5)
C2	Ti	P1	97.10(19)	P1	N2	Ti	97.7(3)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C10	N2	Ti	129.4(4)
C10	N2	P1	132.7(4)
P2	N3	P3	101.8(3)
C28	N3	P2	131.9(6)
C28	N3	P3	122.1(5)
N1	C1	Ti	58.0(4)
N1	C1	C2	119.6(7)
C2	C1	Ti	72.6(5)
P3	C2	Ti	83.1(3)
C1	C2	Ti	73.9(5)
C1	C2	P3	126.7(6)
C1	C2	C7	124.2(8)
C1	C2	C7A	108.3(9)
C7	C2	Ti	144.5(8)
C7	C2	P3	102.3(7)
C7A	C2	Ti	118.4(8)
C7A	C2	P3	124.9(8)
N1	C3	C4	107.6(6)
N1	C3	C5	107.6(7)
N1	C3	C6	110.4(7)
C4	C3	C5	109.8(8)
C4	C3	C6	111.1(9)
C5	C3	C6	110.2(8)
C11	C10	N2	118.3(6)
C15	C10	N2	123.8(6)
C15	C10	C11	117.7(7)
C12	C11	C10	121.1(7)
C13	C12	C11	120.9(7)
C12	C13	C14	118.5(7)
C15	C14	C13	121.1(8)
C14	C15	C10	120.6(7)
C17	C16	P1	121.6(5)
C17	C16	C21	119.4(6)
C21	C16	P1	118.8(5)
C16	C17	C18	120.0(6)
C19	C18	C17	120.8(7)
C18	C19	C20	120.0(7)
C21	C20	C19	120.1(7)
C20	C21	C16	119.7(7)
C23	C22	P1	122.0(6)
C23	C22	C27	118.6(6)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C27	C22	P1	119.5(5)
C22	C23	C24	120.4(8)
C25	C24	C23	119.7(8)
C24	C25	C26	120.2(7)
C25	C26	C27	120.0(8)
C22	C27	C26	121.0(7)
C29	C28	N3	117.6(7)
C33	C28	N3	123.2(8)
C33	C28	C29	119.2(7)
C28	C29	C30	118.9(10)
C31	C30	C29	122.8(11)
C30	C31	C32	118.6(8)
C31	C32	C33	120.3(9)
C28	C33	C32	120.2(9)
C35	C34	P2	117.6(6)
C39	C34	P2	122.9(6)
C39	C34	C35	119.3(7)
C36	C35	C34	119.7(8)
C37	C36	C35	121.0(8)
C36	C37	C38	120.0(8)
C37	C38	C39	120.5(10)
C34	C39	C38	119.4(9)
C41	C40	P2	122.9(5)
C41	C40	C45	120.6(6)
C45	C40	P2	116.5(5)
C42	C41	C40	119.3(8)
C43	C42	C41	120.1(8)
C44	C43	C42	120.5(7)
C43	C44	C45	121.1(8)
C44	C45	C40	118.3(7)
C8	C7	C2	115.8(13)
C8	C7	C9	58.1(11)
C9	C7	C2	120.6(14)
C9	C8	C7	61.2(11)
C8	C9	C7	60.7(12)
C8A	C7A	C2	116.1(14)
C9A	C7A	C2	118.0(15)
C9A	C7A	C8A	61.2(13)
C7A	C8A	C9A	58.8(13)
C7A	C9A	C8A	59.9(13)
C13	C46	C14	109.6(15)

## 4.3.2. Compound 3c



In an Ar glovebox, complex **1c** (200 mg, 0.24 mmol, 1 eq) and [Rh(cod)Cl]<sub>2</sub> (59.1 mg, 0.12 mmol, 0.5 eq) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL). The reaction mixture was stirred for 45 min at room temperature, filtered over celite on a pasteur pipette into a Schlenk flask and the solution was evaporated to dryness. The solid residue was layered with 10 mL of pentane, triturated and the resulting suspension was filtered over a sintered glass frit. The solid was rinsed with pentane and dried under vacuum, yielding **3c** as a dark green powder (179 mg, 79%).

**Elemental Analysis:** calculated for (C<sub>45</sub>H<sub>45</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>3</sub>P<sub>3</sub>RhTi): C, 57.35; H, 4.81; N, 4.46. Found: C, 57.31; H, 4.82; N, 4.41.

**UV-vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 mm cell):** λ<sub>1</sub> = 309 nm (shoulder, ε = 1630 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), λ<sub>2</sub> = 374 nm (shoulder, ε = 830 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>).

**IR (ATR):** 3049 (b, w), 2978 (b, w), 1588 (m), 1482 (m), 1434 (m), 1390 (w), 1366 (w), 1309 (w), 1244 (b, m), 1195 (b, m), 1104 (m), 1076 (b, m), 1025 (m), 997 (m), 949 (m), 944 (m), 895 (w), 833 (m), 781 (b, s), 743 (b, s), 711 (m), 690 (b, m), 683 (m), 660 (m), 612 (m), 585 (w), 558 (m), 534 (m), 520 (m), 510 (m), 492 (s), 476 (m), 459 (m), 444 (m), 416 (m), 401 (m) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):** δ = 8.34 (m, 2H, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 8.05 (m, 2H, *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.97 (m, 2H, *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.67 (m, 1H, CHN), 7.65-7.48 (m, 9H, *p*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with 2 *p*-PPh<sup>4/5</sup>, *m*-PPh<sup>2/3</sup> and 2 *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.38 (m, 1H, *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.32 (m, 2H, *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.24-7.13 (m, 4H, *o*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with *m*-NPh<sup>1</sup>), 7.07-7.00 (m, 4H, *m*-NPh<sup>6</sup> overlapping with *o*-NPh<sup>1</sup>), 6.98 (m, 1H, *p*-NPh<sup>1</sup>), 6.87 (m, 1H, *p*-NPh<sup>6</sup>), 6.12 (m, 2H, *o*-NPh<sup>6</sup>), 0.98 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.92 (s, 9H, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.85 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.57 (m, 2H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.36 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.34 / 7.65-7.48 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup> and/or *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 8.05 / 7.65-7.48 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-PPh and/or *p*-PPh), 7.97 / 7.65-7.48 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-PPh<sup>4/5</sup> and/or *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.32 / 7.24-7.13 (*m*-PPh<sup>2/3</sup> / *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.24-7.13 / 7.32 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.24-7.13 / 7.07-7.00 (*m*-NPh<sup>1</sup> / *o*-NPh<sup>1</sup>), 7.07-7.00 / 6.87 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *p*-NPh<sup>6</sup>), 7.07-7.00 / 6.12 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *o*-NPh<sup>6</sup>), 6.98 / 7.24-7.13 (*p*-NPh<sup>1</sup> / *m*-NPh<sup>1</sup>), 0.98 / 0.57 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.85 / 0.57 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.85 / 0.57 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.34 / 135.7 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 8.34 / 132.9 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *p*-PPh $^{2/3}$ ), 8.05 / 131.3 (*o*-PPh $^{4/5}$  / *p*-PPh $^{4/5}$ ), 7.97 / 133.7 (*o*-PPh $^{4/5}$  / *o*-PPh $^{4/5}$ ), 7.67 / 99.7 (CHN / PCCHN), 7.67 / 61.7 (CHN / C of N $^t$ Bu), 7.67 / 16.9 (CHN / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 7.65-7.48 / 135.7 (*p*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.65-7.48 / 133.7 (*p*-PPh $^{4/5}$  / *o*-PPh $^{4/5}$ ), 7.65-7.48 / 132.9 (*m*-PPh $^{2/3}$  / *p*-PPh $^{2/3}$ ), 7.65-7.48 / 130.8 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.38 / 131.8 (*p*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.38 / 129.1 (*p*-PPh $^{2/3}$  / *m*-PPh $^{2/3}$ ), 7.32 / 134.1 (*m*-PPh $^{2/3}$  / *o*-PPh $^{2/3}$ ), 7.32 / 129.1 (*m*-PPh $^{2/3}$  / *m*-PPh $^{2/3}$ ), 7.20 / 131.2 (*o*-PPh $^{2/3}$  / *p*-PPh $^{2/3}$ ), 7.24-7.13 / 148.9 (*m*-NPh $^1$  / *i*-NPh $^1$ ), 7.24-7.13 / 129.1 (*m*-NPh $^1$  / *m*-NPh $^1$ ), 7.07-7.00 / 148.0 (*m*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 7.07-7.00 / 129.5 (*m*-NPh $^6$  / *m*-NPh $^6$ ), 7.07-7.00 / 123.2 (*m*-NPh $^6$  / *p*-NPh $^6$ ), 7.07-7.00 / 123.0 (*o*-NPh $^1$  / *p*-NPh $^1$ ), 7.02 / 120.3 (*o*-NPh $^1$  / *o*-NPh $^1$ ), 6.98 / 148.9 (*p*-NPh $^1$  / *i*-NPh $^1$ ), 6.98 / 129.1 (*p*-NPh $^1$  / *m*-NPh $^1$ ), 6.98 / 120.3 (*p*-NPh $^1$  / *o*-NPh $^1$ ), 6.87 / 148.0 (*p*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 6.87 / 129.5 (*p*-NPh $^6$  / *m*-NPh $^6$ ), 6.87 / 119.1 (*p*-NPh $^6$  / *o*-NPh $^6$ ), 6.12 / 148.0 (*o*-NPh $^6$  / *i*-NPh $^6$ ), 6.12 / 123.2 (*o*-NPh $^6$  / *p*-NPh $^6$ ), 6.12 / 119.1 (*o*-NPh $^6$  / *o*-NPh $^6$ ), 0.98 / 99.7 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PCCHN), 0.98 / 16.9 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.98 / 8.9-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.92 / 61.7 (CH $_3$  of N $^t$ Bu / C of N $^t$ Bu), 0.92 / 30.5 (CH $_3$  of N $^t$ Bu / CH $_3$  of N $^t$ Bu), 0.57 / 99.7 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PCCHN), 0.57 / 16.9 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.57 / 8.9-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.36 / 16.9 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH), 0.36 / 8.9-8.4 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / (CH $_2$ ) $_2$ CH).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta$  = 148.9 (m, *i*-NPh $^1$ ), 148.0 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 12.4$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz, *i*-NPh $^6$ ), 144.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 4.9$  Hz, CHN), 135.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.5$  Hz, *o*-PPh $^{2/3}$ ), 134.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.7$  Hz, *o*-PPh $^{2/3}$ ), 134.0 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 44.5$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz, *i*-PPh), 133.7 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 15.1$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 4.3$  Hz, *o*-PPh $^{4/5}$ ), 132.9 (m, *i*-PPh overlapping with *p*-PPh $^{2/3}$ ), 132.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *p*-PPh $^{2/3}$  overlapping with *i*-PPh), 131.9-131.6 (m, *o*-PPh $^{2/3}$  overlapping with *p*-PPh), 131.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz, *p*-PPh $^{4/5}$ ), 131.2 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz, *p*-PPh $^{2/3}$ ), 130.8 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 42.3$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3.5$  Hz, *i*-PPh), 130.6 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 47.9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 4.1$  Hz, *i*-PPh), 129.5 (s, *m*-NPh $^6$ ), 129.4-129.2 (m, *m*-PPh overlapping with *m*-PPh), 129.1 (s, *m*-NPh $^1$  overlapping with *m*-PPh), 129.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.2$  Hz, *m*-PPh overlapping with *m*-NPh $^1$ ), 128.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 11.1$  Hz, *m*-PPh), 123.2 (s, *p*-NPh $^6$ ), 123.0 (s, *p*-NPh $^1$ ), 120.3 (t,  $^3J_{\text{PC}} = 6.3$  Hz, *o*-NPh $^1$ ), 119.1 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 9.0$  Hz, *o*-NPh $^6$ ), 99.7 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 99.2$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 5.5$  Hz, PCCHN), 61.7 (s, C of N $^t$ Bu), 30.5 (s, CH $_3$  of N $^t$ Bu), 16.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 47.8$  Hz, (CH $_2$ ) $_2$ CH), 8.9-8.4 (m, (CH $_2$ ) $_2$ CH overlapping with (CH $_2$ ) $_2$ CH).

**$^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.97 / 98.8 (*o*-PPh $^{4/5}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.67 / 98.8 (CHN / PNPPPh $_2$ ), 7.02 / 98.8 (*o*-NPh $^1$  / PNPPPh $_2$ ), 0.98 / 98.8 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPPh $_2$ ), 0.85 / 98.8 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPPh $_2$ ), 0.57 / 98.8 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPPh $_2$ ), 0.36 / 98.8 ((CH $_2$ ) $_2$ CH / PNPPPh $_2$ ), 8.34 / 32.2 (*o*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.63 / 32.2 (*p*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.55 / 32.2 (*m*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.38 / 32.2 (*p*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.32 / 32.2 (*m*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.20 / 32.2 (*o*-PPh $^{2/3}$  / PNPPPh $_2$ ), 7.02 / 32.2 (*o*-NPh $^1$  / PNPPPh $_2$ ), 8.05 / 17.6 (*o*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPPh $_2$ ), 7.97 / 17.6 (*o*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPPh $_2$ ), 7.62 / 17.6 (*m*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPPh $_2$ ), 7.53 / 17.6 (*m*-PPh $^{4/5}$  / TiNPPPh $_2$ ), 6.12 / 17.6 (*o*-NPh $^6$  / TiNPPPh $_2$ ).

## Chapitre II

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta = 98.8$  (d,  $^1J_{\text{PRh}} = 47$  Hz,  $\text{PNPPh}_2$ ),  $32.2$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 324$  Hz,  $^1J_{\text{PRh}} = 120$  Hz,  $\text{PNPPh}_2$ ),  $17.6$  (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 324$  Hz,  $^1J_{\text{PRh}} = 145$  Hz,  $\text{TiNPPPh}_2$ ).

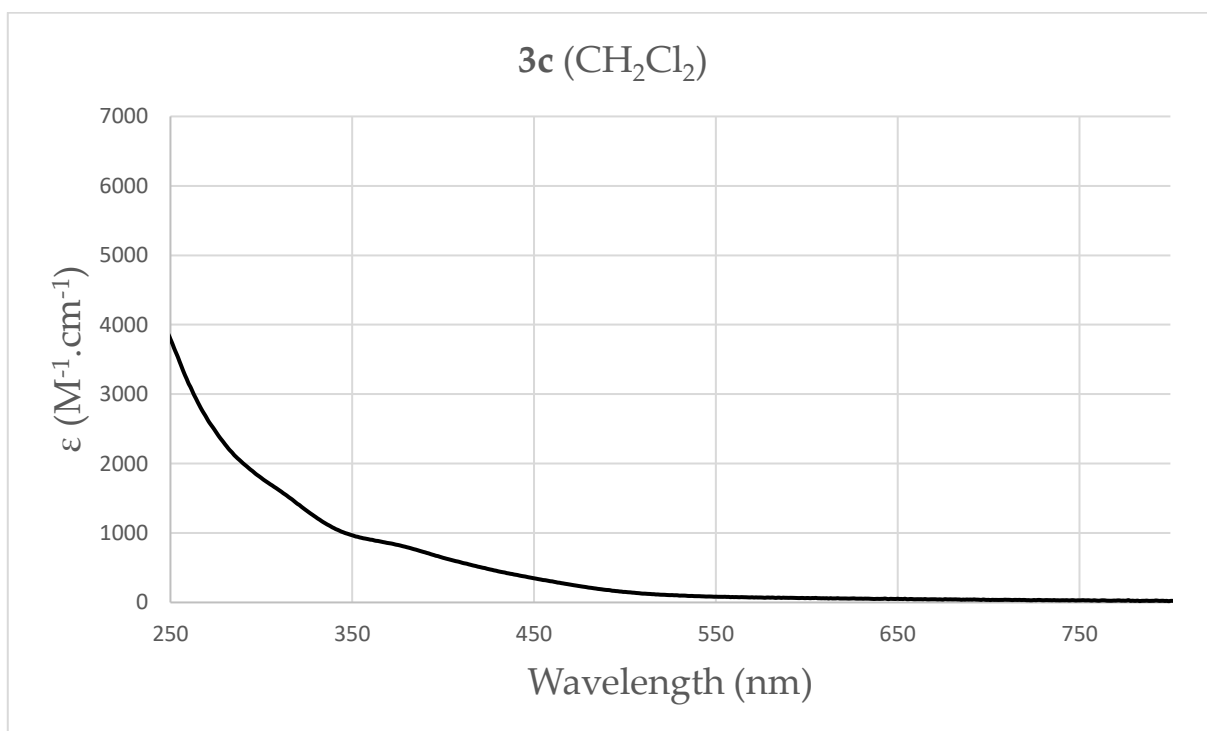


Figure 109: UV-vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.1 mm cell)

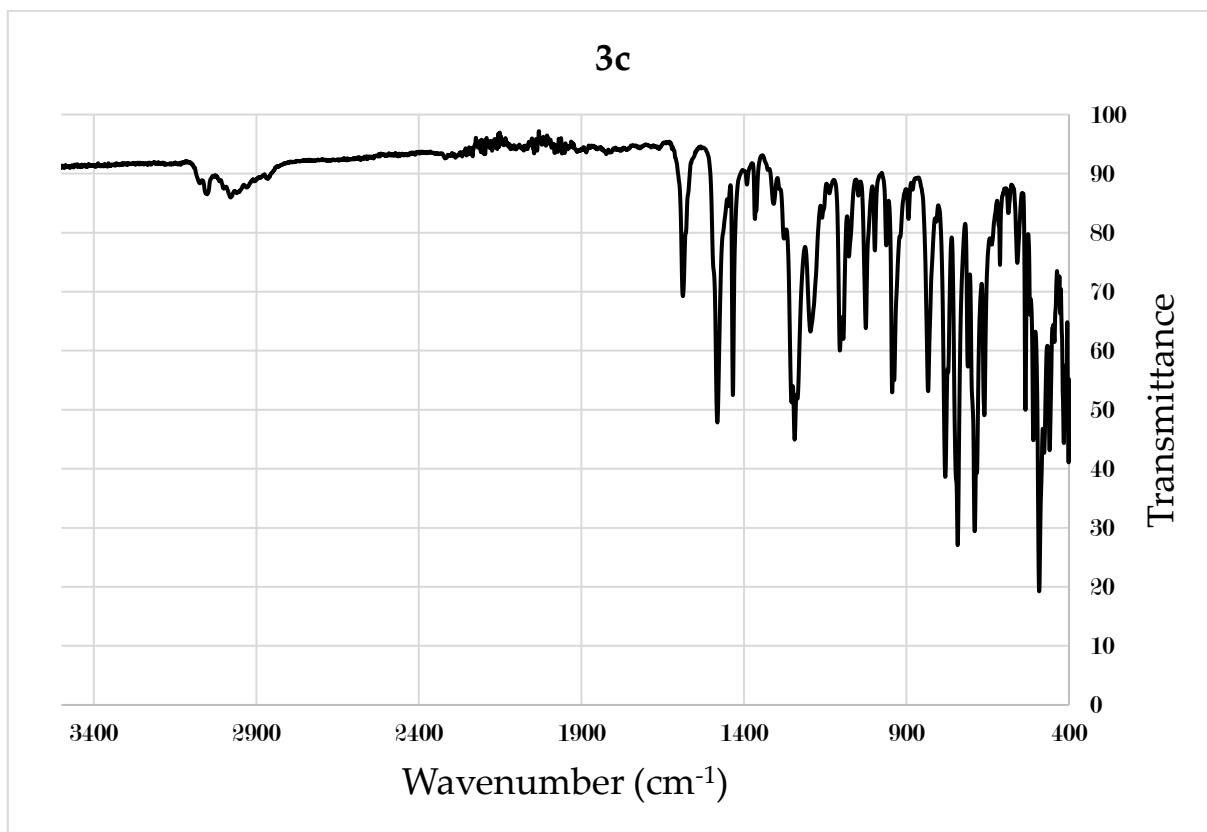


Figure 110: IR (ATR)

## Chapitre II

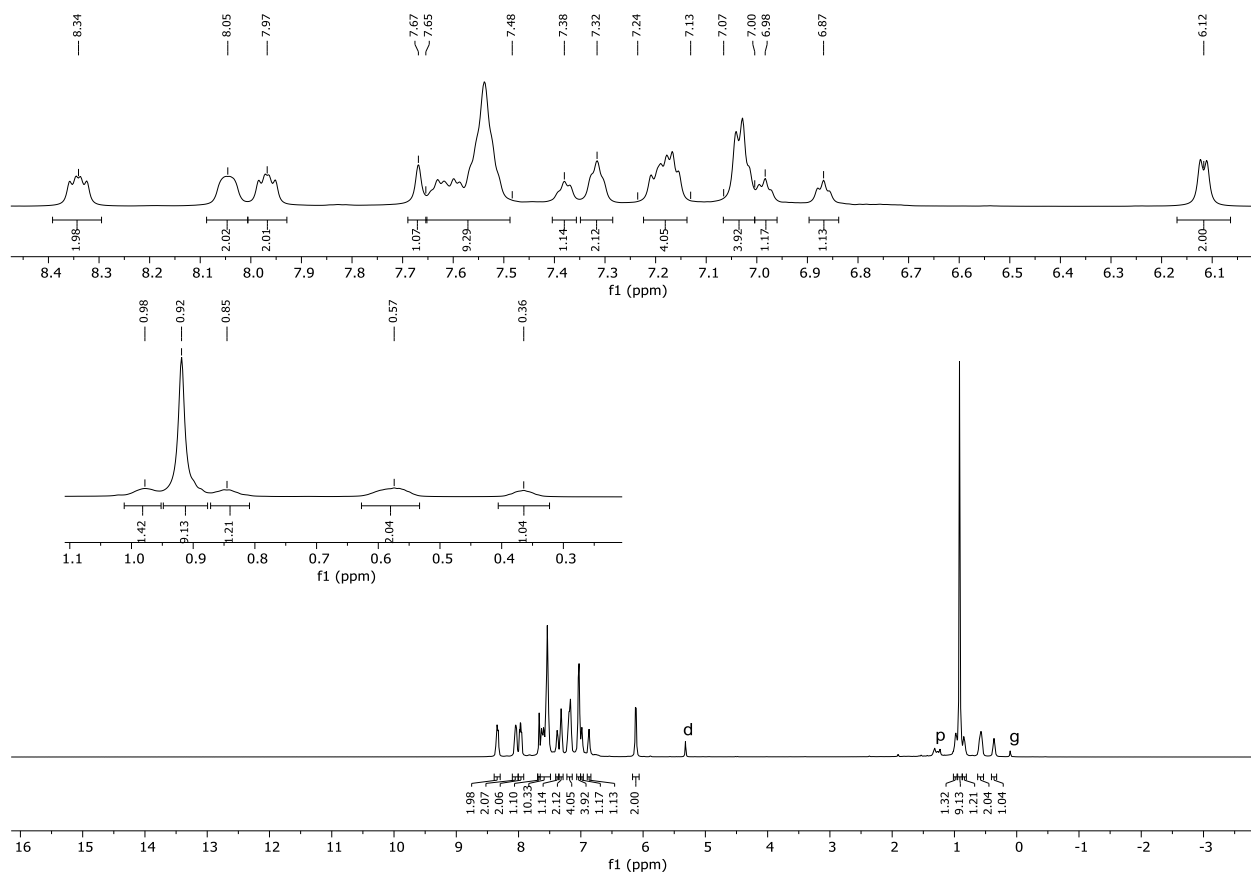


Figure 111:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(d: dichloromethane, g: grease, i: impurity)

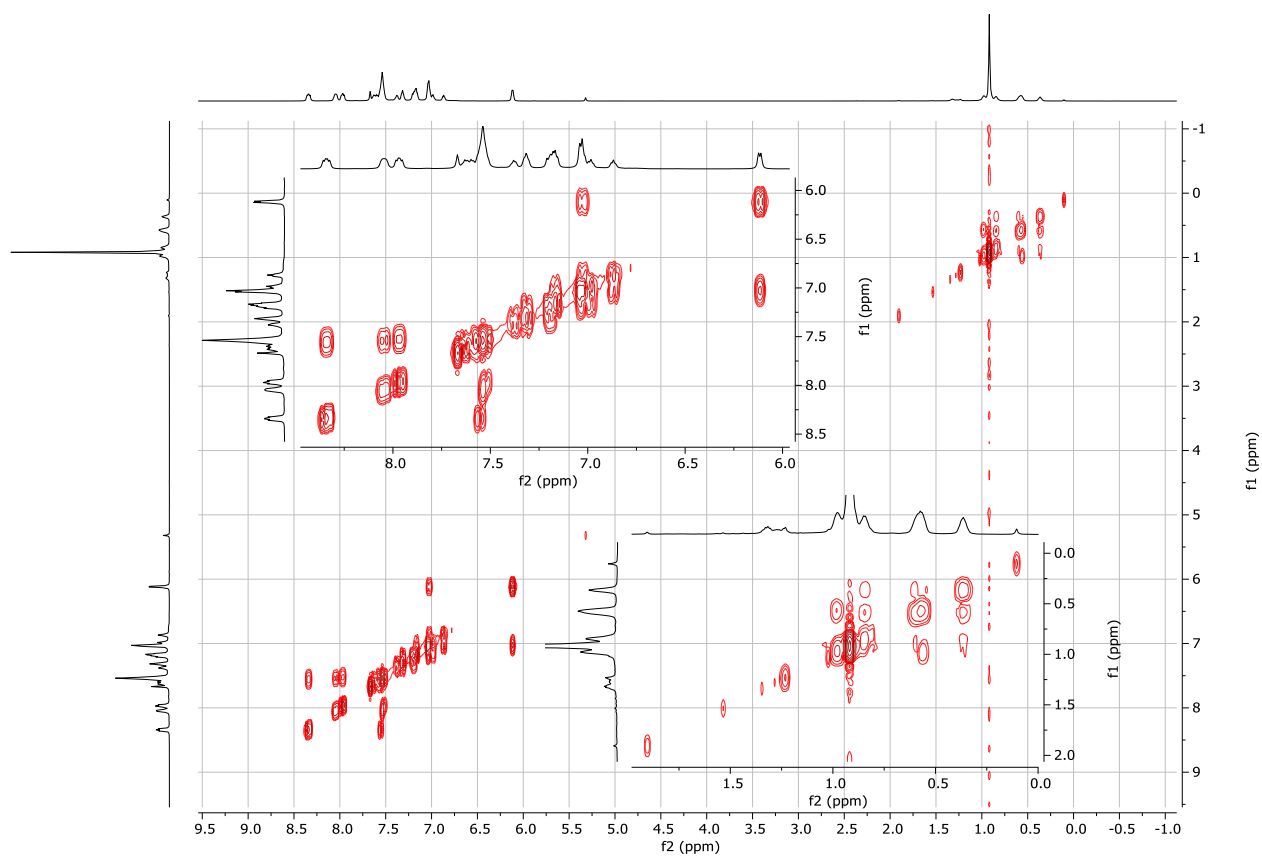


Figure 112:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

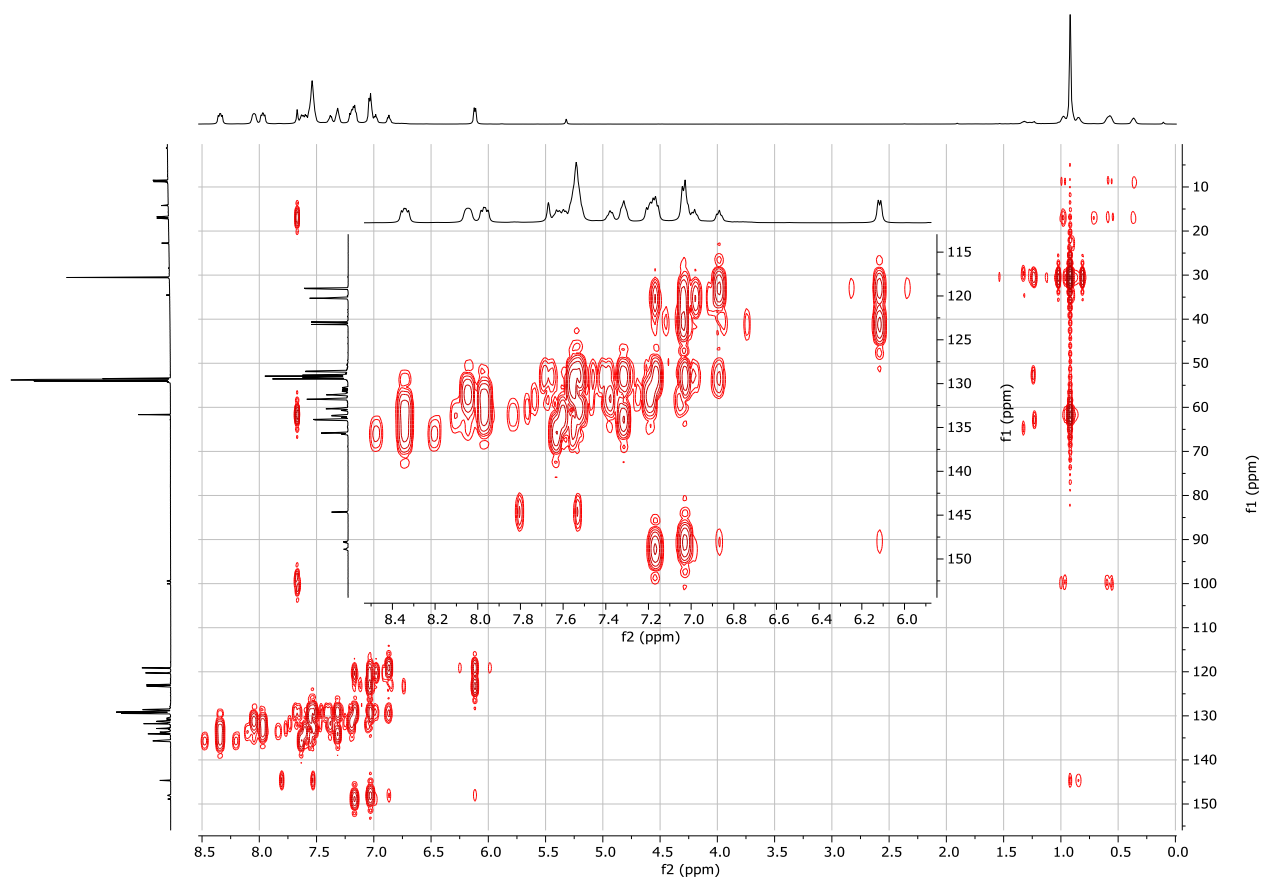


Figure 113:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

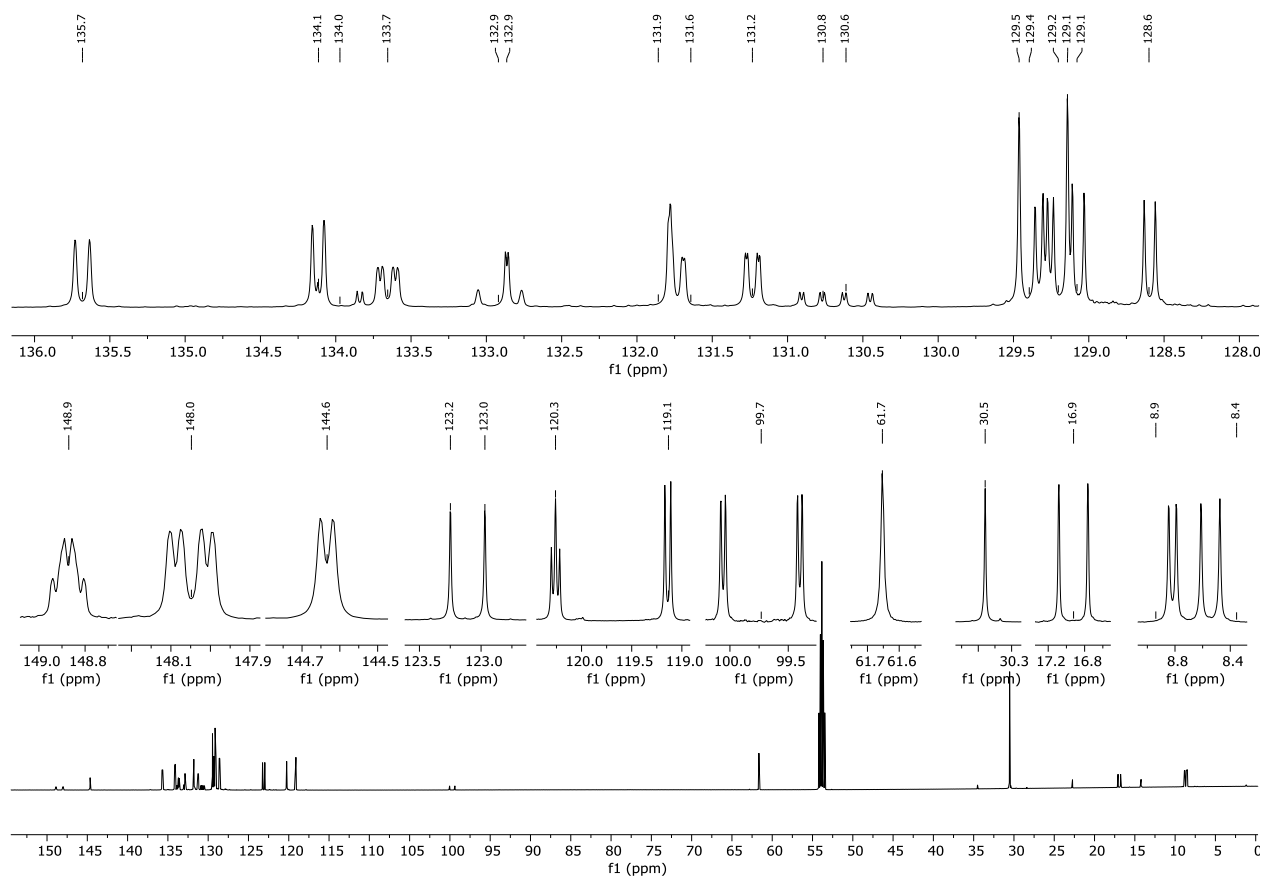


Figure 114:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(p: pentane; i: impurity; g: grease)



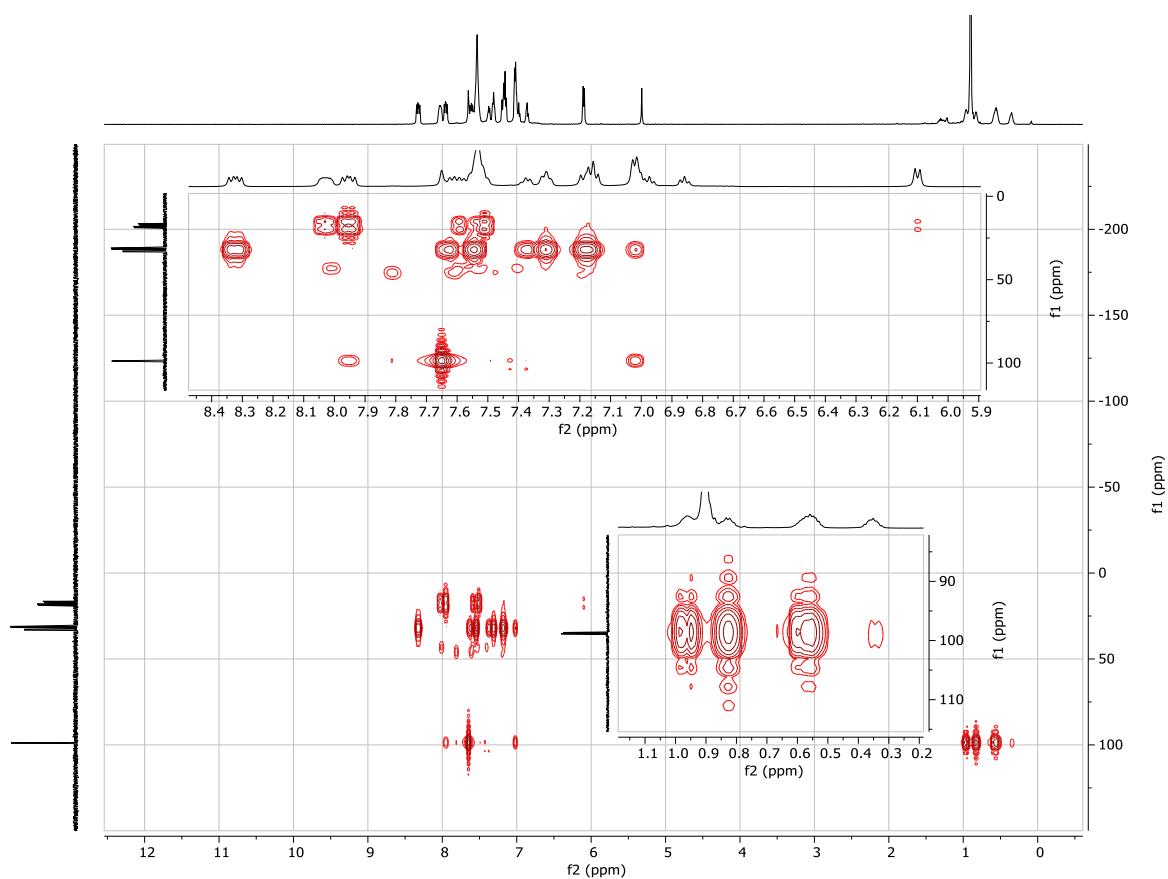


Figure 115:  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

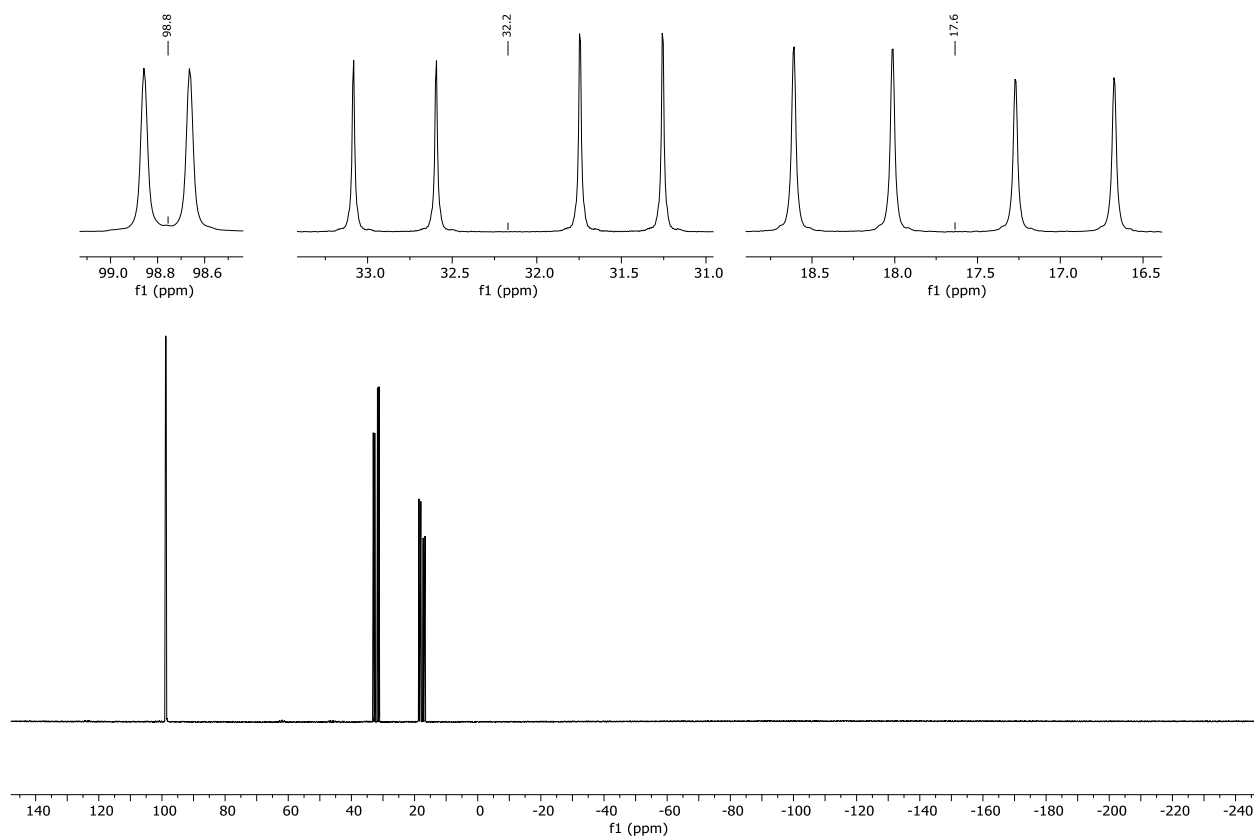
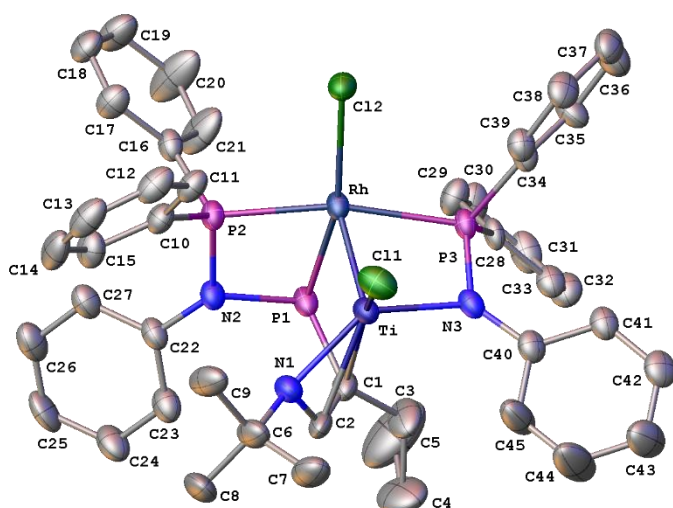


Figure 116:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(i: impurity)

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single clear light red prism crystals of **3c** recrystallised from a mixture of DCM and pentane by slow evaporation. A suitable crystal with dimensions  $0.15 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker Kappa Apex II diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 115 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) solution program using  $\psi$  and by using Olex2 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{Cl}_9\text{N}_3\text{P}_3\text{RhTi}$ ,  $M_r = 1232.69$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 10.0623(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6386(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 21.1355(11) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 82.999(3)^\circ$ ,  $\beta = 87.010(3)^\circ$ ,  $\gamma = 73.256(3)^\circ$ ,  $V = 2756.4(3) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 115 \text{ K}$ ,  $Z = 2$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.003$ , 74431 reflections measured, 9784 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0440$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.2169 (all data) and  $R_1$  was 0.0942 ( $I \geq 2\sigma(I)$ ).

Compound	<b>3c</b>
Formula	$\text{C}_{48}\text{H}_{51}\text{Cl}_9\text{N}_3\text{P}_3\text{RhTi}$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.485
$\mu / \text{mm}^{-1}$	1.003
Formula Weight	1232.69
Colour	clear light red
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.15 \times 0.10 \times 0.05$
$T / \text{K}$	115
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a / \text{Å}$	10.0623(5)
$b / \text{Å}$	13.6386(8)
$c / \text{Å}$	21.1355(11)
$\alpha^\circ$	82.999(3)
$\beta^\circ$	87.010(3)
$\gamma^\circ$	73.256(3)
$V / \text{Å}^3$	2756.4(3)
$Z$	2
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{Å}$	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha_1$
$\theta_{\text{min}}^\circ$	0.971
$\theta_{\text{max}}^\circ$	25.171
Measured Refl's.	74431
Indep't Refl's	9784
Refl's $I \geq 2\sigma(I)$	8373
$R_{\text{int}}$	0.0440
Parameters	583
Restraints	0
Largest Peak	3.129
Deepest Hole	-1.441
GooF	1.171
$wR_2$ (all data)	0.2169
$wR_2$	0.2082
$R_1$ (all data)	0.1085
$R_1$	0.0942

## Chapitre II

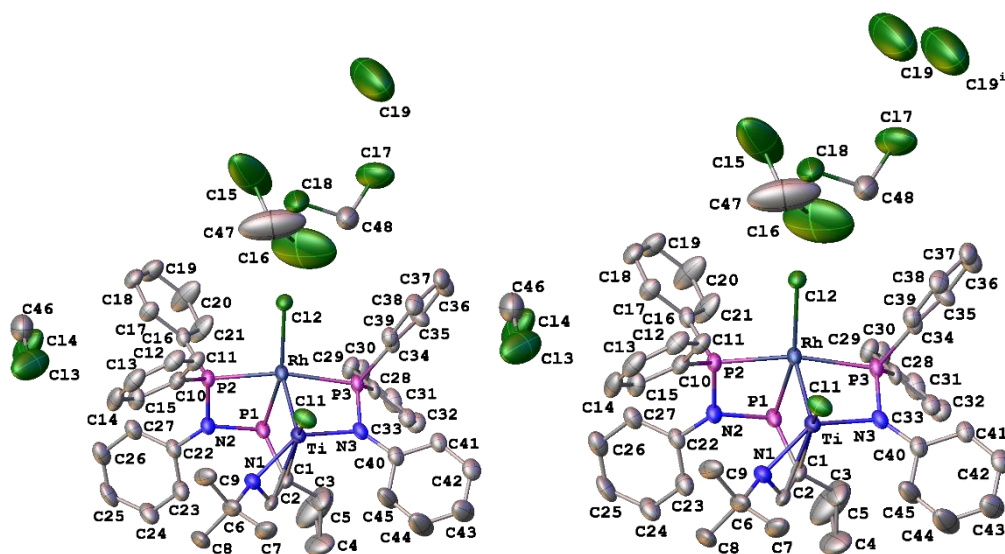
A clear light red prism-shaped crystal with dimensions  $0.15 \times 0.10 \times 0.05 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker Kappa Apex II diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 115 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\omega$  and  $\chi$  scans using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\chi = 25.171^\circ$  ( $0.84 \text{ \AA}$ ).

The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The unit cell was refined using DENZO (Otwinowski & Minor, 1997) on 9983 reflections, 13% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using DENZO (Otwinowski & Minor, 1997). The final completeness is 99.00 % out to  $25.171^\circ$  in  $\chi$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0655 before and 0.0554 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.8461. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $1.003 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.244 and 0.288.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) structure solution program using using  $\sigma$  and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Four disordered dichloromethane solvent molecules are present in the asymmetric unit. One of these molecules was refined as a rigid group. For another, this molecule was located on an inversion center and then it was not possible to precisely locate the carbon atom. At the end of the refinement, a spurious density peak ( $3.21 \text{ e \AA}^{-3}$ ), probably due to absorption effects, appears close to the rhodium atom ( $0.97 \text{ \AA}$ ). The cyclopropyl group was also found to be disordered and any attempt to modelise this groupe failed, given bad geometrical parameters. Hence, it was chosen to refine it as a rigid group.



## Chapitre II

**Table 4.3.2.a:** Bond Lengths in Å for **3c**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.371(14)	C28	P3	1.808(8)
C1	C3	1.499(12)	C29	C30	1.386(13)
C1	P1	1.849(10)	C30	C31	1.361(14)
C1	Ti	2.355(9)	C31	C32	1.374(15)
C2	N1	1.343(12)	C32	C33	1.383(12)
C2	Ti	2.377(9)	C34	C35	1.407(12)
C3	C4	1.4965	C34	C39	1.376(12)
C3	C5	1.4962	C34	P3	1.823(9)
C4	C5	1.4798	C35	C36	1.387(14)
C6	C7	1.504(16)	C36	C37	1.369(15)
C6	C8	1.521(15)	C37	C38	1.380(15)
C6	C9	1.530(14)	C38	C39	1.392(13)
C6	N1	1.511(12)	C40	C41	1.388(12)
C10	C11	1.388(13)	C40	C45	1.405(14)
C10	C15	1.387(13)	C40	N3	1.400(12)
C10	P2	1.807(9)	C41	C42	1.379(14)
C11	C12	1.397(12)	C42	C43	1.382(15)
C12	C13	1.371(15)	C43	C44	1.371(17)
C13	C14	1.375(16)	C44	C45	1.375(17)
C14	C15	1.393(13)	C11	Ti	2.281(3)
C16	C17	1.377(12)	C12	Rh	2.375(2)
C16	C21	1.373(13)	N1	Ti	2.021(7)
C16	P2	1.819(10)	N2	P1	1.778(7)
C17	C18	1.366(13)	N2	P2	1.681(7)
C18	C19	1.369(14)	N3	P3	1.676(8)
C19	C20	1.370(16)	N3	Ti	1.983(7)
C20	C21	1.353(17)	P1	Rh	2.336(2)
C22	C23	1.382(13)	P2	Rh	2.283(2)
C22	C27	1.392(13)	P3	Rh	2.354(2)
C22	N2	1.438(10)	Rh	Ti	2.3009(17)
C23	C24	1.372(13)	Cl6	C47	1.7604
C24	C25	1.387(15)	C47	Cl5	1.7594
C25	C26	1.351(16)	C48	Cl7	1.707(14)
C26	C27	1.394(13)	C48	Cl8	1.765(13)
C28	C29	1.389(12)	C46	Cl3	1.636(18)
C28	C33	1.402(12)	C46	Cl4	1.694(18)

**Table 1:** Bond Angles in ° for **3c**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	C3	118.6(9)	C7	C6	C9	110.6(10)
C2	C1	P1	128.1(7)	C7	C6	N1	110.8(8)
C2	C1	Ti	74.0(6)	C8	C6	C9	107.9(9)
C3	C1	P1	112.8(8)	N1	C6	C8	108.1(9)
C3	C1	Ti	123.9(6)	N1	C6	C9	107.2(8)
P1	C1	Ti	83.3(3)	C11	C10	P2	116.4(7)
C1	C2	Ti	72.3(5)	C15	C10	C11	119.4(8)
N1	C2	C1	119.2(8)	C15	C10	P2	124.2(7)
N1	C2	Ti	58.1(4)	C10	C11	C12	120.4(9)
C4	C3	C1	122.2(10)	C13	C12	C11	119.4(10)
C5	C3	C1	121.9(11)	C12	C13	C14	120.8(9)
C5	C3	C4	59.3	C13	C14	C15	120.1(10)
C5	C4	C3	60.4	C10	C15	C14	119.8(10)
C4	C5	C3	60.4	C17	C16	P2	123.8(7)
C7	C6	C8	112.1(9)	C21	C16	C17	118.1(9)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C21	C16	P2	117.9(7)	C40	N3	Ti	130.9(6)
C18	C17	C16	121.3(9)	P3	N3	Ti	96.4(4)
C17	C18	C19	120.2(9)	C1	P1	Rh	106.9(3)
C18	C19	C20	118.4(10)	N2	P1	C1	107.8(4)
C21	C20	C19	121.7(11)	N2	P1	Rh	90.4(2)
C20	C21	C16	120.4(10)	C10	P2	C16	106.5(4)
C23	C22	C27	119.4(8)	C10	P2	Rh	120.0(3)
C23	C22	N2	118.6(8)	C16	P2	Rh	112.8(3)
C27	C22	N2	122.0(8)	N2	P2	C10	113.0(4)
C24	C23	C22	120.4(10)	N2	P2	C16	109.3(4)
C23	C24	C25	120.1(10)	N2	P2	Rh	94.7(2)
C26	C25	C24	119.9(9)	C28	P3	C34	106.9(4)
C25	C26	C27	120.9(10)	C28	P3	Rh	111.3(3)
C22	C27	C26	119.1(10)	C34	P3	Rh	117.8(3)
C29	C28	C33	118.0(8)	N3	P3	C28	111.1(4)
C29	C28	P3	117.9(6)	N3	P3	C34	110.6(4)
C33	C28	P3	124.0(7)	N3	P3	Rh	99.1(3)
C30	C29	C28	120.6(9)	P1	Rh	Cl2	159.81(9)
C31	C30	C29	120.5(10)	P1	Rh	P3	95.76(8)
C30	C31	C32	120.1(9)	P2	Rh	Cl2	96.76(8)
C31	C32	C33	120.3(9)	P2	Rh	P1	71.03(8)
C32	C33	C28	120.4(9)	P2	Rh	P3	166.28(8)
C35	C34	P3	121.5(7)	P2	Rh	Ti	100.16(7)
C39	C34	C35	119.8(8)	P3	Rh	Cl2	96.96(8)
C39	C34	P3	118.6(7)	Ti	Rh	Cl2	124.06(7)
C36	C35	C34	119.1(9)	Ti	Rh	P1	74.94(7)
C37	C36	C35	121.2(10)	Ti	Rh	P3	72.02(7)
C36	C37	C38	119.3(9)	C1	Ti	C2	33.7(3)
C37	C38	C39	120.9(9)	Cl1	Ti	C1	156.6(3)
C34	C39	C38	119.7(9)	Cl1	Ti	C2	123.4(3)
C41	C40	C45	118.0(9)	Cl1	Ti	Rh	108.70(9)
C41	C40	N3	124.4(9)	N1	Ti	C1	64.1(3)
N3	C40	C45	117.7(8)	N1	Ti	C2	34.4(3)
C42	C41	C40	120.3(9)	N1	Ti	Cl1	96.5(2)
C41	C42	C43	121.3(10)	N1	Ti	Rh	119.5(2)
C44	C43	C42	118.9(11)	N3	Ti	C1	90.1(3)
C43	C44	C45	120.8(11)	N3	Ti	C2	108.2(3)
C44	C45	C40	120.8(10)	N3	Ti	Cl1	97.7(2)
C2	N1	C6	117.9(8)	N3	Ti	N1	138.4(3)
C2	N1	Ti	87.5(5)	N3	Ti	Rh	92.3(2)
C6	N1	Ti	139.7(7)	Rh	Ti	C1	92.9(3)
C22	N2	P1	122.1(6)	Rh	Ti	C2	119.2(3)
C22	N2	P2	131.0(6)	Cl5	C47	Cl6	112.9
P2	N2	P1	101.7(4)	Cl7	C48	Cl8	110.8(8)
C40	N3	P3	132.1(6)	Cl3	C46	Cl4	114.2(10)

**Table 4.3.2.b:** Torsion Angles in <sup>°</sup> for **3c**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C1	C2	N1	C6	172.0(9)
C1	C2	N1	Ti	-40.8(9)
C1	C3	C4	C5	110.6(13)
C1	C3	C5	C4	-111.1(12)
C2	C1	C3	C4	48.5(15)
C2	C1	C3	C5	119.9(13)
C2	C1	P1	N2	-21.3(10)
C2	C1	P1	Rh	74.7(9)

## Chapitre II

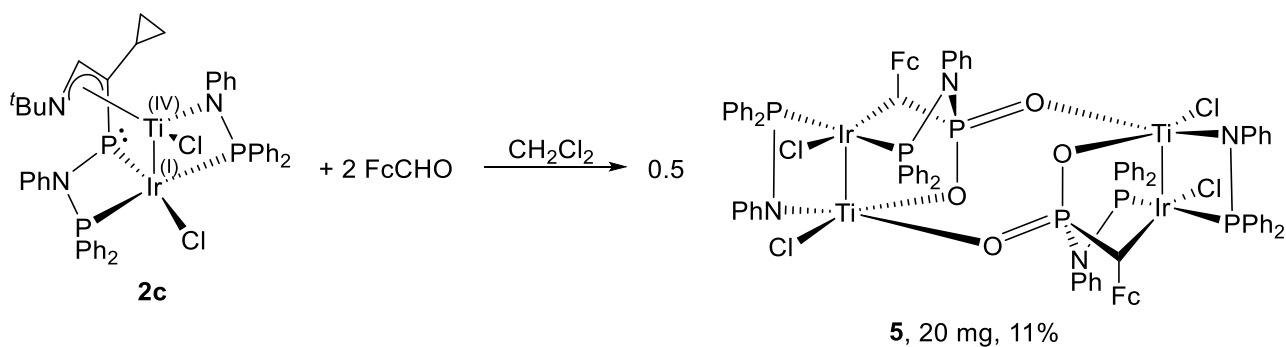
Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C3	C1	C2	N1	155.9(9)
C3	C1	C2	Ti	120.3(8)
C3	C1	P1	N2	151.0(6)
C3	C1	P1	Rh	-113.0(6)
C7	C6	N1	C2	70.4(12)
C7	C6	N1	Ti	-52.9(13)
C8	C6	N1	C2	-52.8(11)
C8	C6	N1	Ti	-176.0(7)
C9	C6	N1	C2	-168.9(9)
C9	C6	N1	Ti	67.8(13)
C10	C11	C12	C13	1.6(14)
C11	C10	C15	C14	-2.7(14)
C11	C10	P2	C16	-103.7(7)
C11	C10	P2	N2	136.3(7)
C11	C10	P2	Rh	25.9(8)
C11	C12	C13	C14	-1.9(15)
C12	C13	C14	C15	0.0(16)
C13	C14	C15	C10	2.3(16)
C15	C10	C11	C12	0.7(14)
C15	C10	P2	C16	74.5(9)
C15	C10	P2	N2	-45.5(9)
C15	C10	P2	Rh	-156.0(7)
C16	C17	C18	C19	0.0(16)
C17	C16	C21	C20	0(2)
C17	C16	P2	C10	3.9(9)
C17	C16	P2	N2	126.3(8)
C17	C16	P2	Rh	-129.7(7)
C17	C18	C19	C20	0.1(19)
C18	C19	C20	C21	0(2)
C19	C20	C21	C16	0(3)
C21	C16	C17	C18	0.2(16)
C21	C16	P2	C10	178.9(9)
C21	C16	P2	N2	-58.7(10)
C21	C16	P2	Rh	45.3(10)
C22	C23	C24	C25	-2.8(16)
C22	N2	P1	C1	-82.4(8)
C22	N2	P1	Rh	169.7(7)
C22	N2	P2	C10	67.5(9)
C22	N2	P2	C16	-50.9(9)
C22	N2	P2	Rh	-167.0(8)
C23	C22	C27	C26	-1.1(14)
C23	C22	N2	P1	41.9(11)
C23	C22	N2	P2	-168.2(7)
C23	C24	C25	C26	2.1(17)
C24	C25	C26	C27	-1.0(16)
C25	C26	C27	C22	0.5(15)
C27	C22	C23	C24	2.3(14)
C27	C22	N2	P1	-139.3(8)
C27	C22	N2	P2	10.6(13)
C28	C29	C30	C31	2.5(16)
C29	C28	C33	C32	0.3(13)
C29	C28	P3	C34	-99.0(8)
C29	C28	P3	N3	140.2(7)
C29	C28	P3	Rh	30.9(8)
C29	C30	C31	C32	-2.2(17)
C30	C31	C32	C33	0.9(16)
C31	C32	C33	C28	0.1(14)
C33	C28	C29	C30	-1.5(14)
C33	C28	P3	C34	86.1(8)
C33	C28	P3	N3	-34.6(8)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C33	C28	P3	Rh	-144.0(7)
C34	C35	C36	C37	-0.4(17)
C35	C34	C39	C38	0.0(14)
C35	C34	P3	C28	12.3(9)
C35	C34	P3	N3	133.4(8)
C35	C34	P3	Rh	-113.7(7)
C35	C36	C37	C38	0.5(17)
C36	C37	C38	C39	-0.3(16)
C37	C38	C39	C34	0.0(15)
C39	C34	C35	C36	0.2(15)
C39	C34	P3	C28	-171.5(7)
C39	C34	P3	N3	-50.4(8)
C39	C34	P3	Rh	62.4(8)
C40	C41	C42	C43	1.3(14)
C40	N3	P3	C28	67.6(8)
C40	N3	P3	C34	-50.9(8)
C40	N3	P3	Rh	-175.3(7)
C41	C40	C45	C44	-1.1(18)
C41	C40	N3	P3	11.1(13)
C41	C40	N3	Ti	-158.5(7)
C41	C42	C43	C44	-1.8(18)
C42	C43	C44	C45	1(2)
C43	C44	C45	C40	1(2)
C45	C40	C41	C42	0.2(14)
C45	C40	N3	P3	-169.9(8)
C45	C40	N3	Ti	20.5(12)
N2	C22	C23	C24	-178.8(9)
N2	C22	C27	C26	-179.9(8)
N3	C40	C41	C42	179.3(8)
N3	C40	C45	C44	179.8(12)
P1	C1	C2	N1	-32.2(13)
P1	C1	C2	Ti	-67.8(7)
P1	C1	C3	C4	-124.6(11)
P1	C1	C3	C5	-53.3(13)
P1	N2	P2	C10	-138.3(4)
P1	N2	P2	C16	103.4(4)
P1	N2	P2	Rh	-12.8(3)
P2	C10	C11	C12	179.0(7)
P2	C10	C15	C14	179.2(8)
P2	C16	C17	C18	175.2(8)
P2	C16	C21	C20	-175.7(13)
P2	N2	P1	C1	120.4(4)
P2	N2	P1	Rh	12.4(3)
P3	C28	C29	C30	-176.7(8)
P3	C28	C33	C32	175.1(7)
P3	C34	C35	C36	176.3(8)
P3	C34	C39	C38	-176.2(7)
Ti	C1	C2	N1	35.6(8)
Ti	C1	C3	C4	137.8(10)
Ti	C1	C3	C5	-150.8(10)
Ti	C1	P1	N2	-85.0(3)
Ti	C1	P1	Rh	11.0(3)
Ti	C2	N1	C6	-147.2(9)
Ti	N3	P3	C28	-120.3(3)
Ti	N3	P3	C34	121.1(3)
Ti	N3	P3	Rh	-3.2(3)

4.4. Reactivity of **2c**

4.4.1. Compound **5**



In an Ar glovebox, **2c** (100 mg, 0.097 mmol, 1 eq) and ferrocene-carboxaldehyde (41.5 mg, 0.194 mmol, 2 eq) were mixed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) for 5 days, then the suspension was filtered on a sintered glass frit and dried on the frit, yielding complex **5** as bright red crystals (20 mg, 11%).

**Elemental Analysis:** calculated for  $\text{C}_{94}\text{H}_{80}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_6\text{Ti}_2$ : C, 47.30; H, 3.33; N, 2.98. Found: C, 47.30; H, 3.52; N, 2.19.

**IR (ATR):** 3053 (b, w), 2948 (b, w), 1591 (m), 1484 (m), 1433 (m), 1223 (m), 1101 (m), 1071 (m), 1015 (m), 982 (m), 929 (m), 885 (m), 855 (m), 825 (m), 803 (b, m), 743 (m), 686 (s), 658 (m), 580 (m), 514 (m), 497 (s), 417 (b, m)  $\text{cm}^{-1}$ .



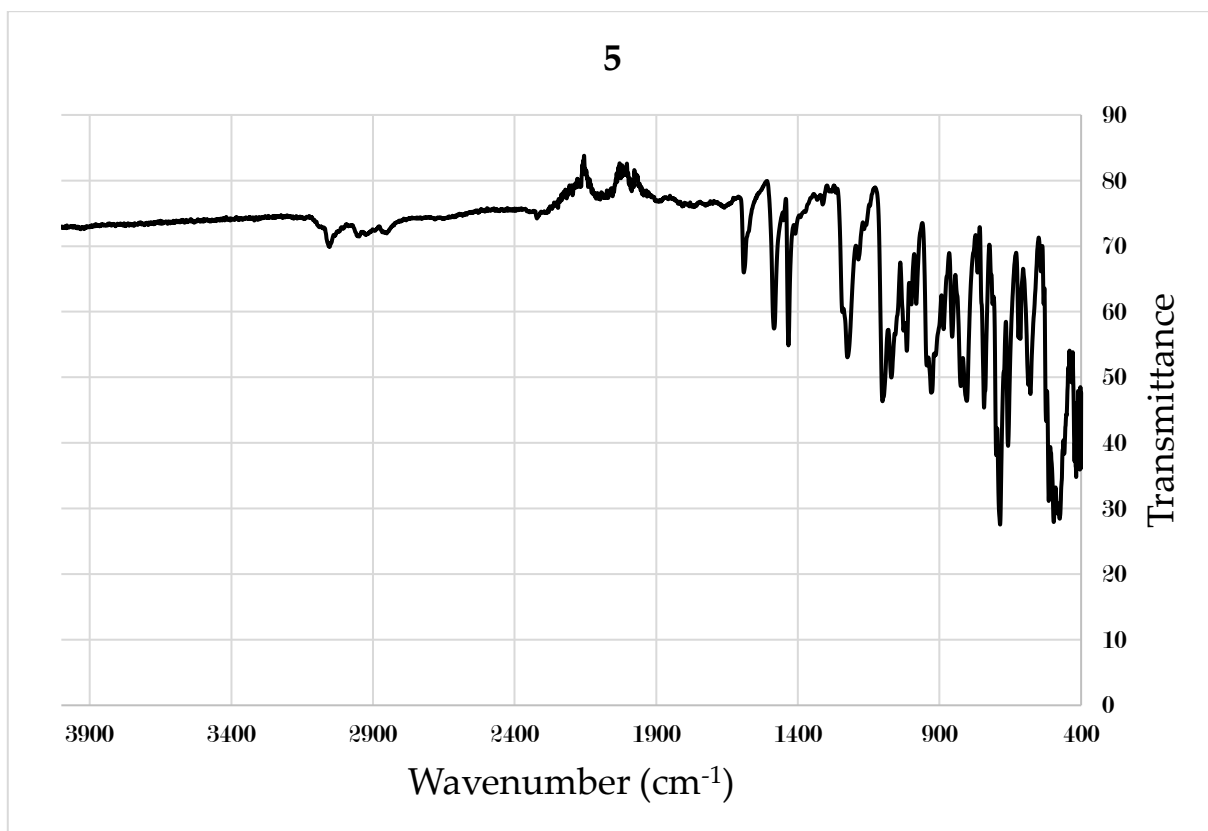
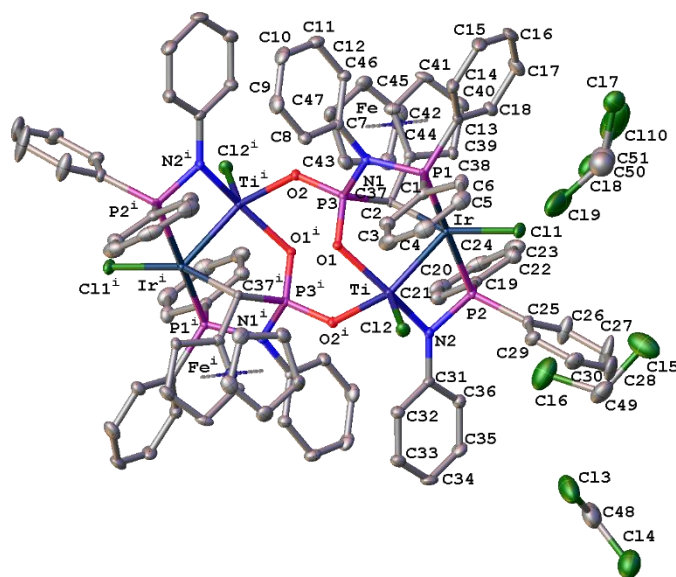


Figure 117: IR (ATR)

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single clear light red prism crystals of **5**. The crystal was chosen from the sample as supplied.. A suitable crystal with dimensions  $0.30 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker APEX-II CCD diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 115 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) solution program using intrinsic phasing solution method and by using Olex2 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{99}\text{H}_{90}\text{Cl}_{14}\text{Fe}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_6\text{Ti}_2$ ,  $M_r = 2673.76$ , triclinic,  $P-1$  (No. 2),  $a = 12.8848(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.6820(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.3495(7) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 71.032(2)^\circ$ ,  $\beta = 83.580(2)^\circ$ ,  $\gamma = 66.050(2)^\circ$ ,  $V = 2490.4(2) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 115 \text{ K}$ ,  $Z = 1$ ,  $Z' = 0.5$ ,  $\psi(\text{Mo K}\alpha) = 3.624$ , 60828 reflections measured, 11443 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0454$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0716 (all data) and  $R_1$  was 0.0288 ( $I \geq 2 \sigma(I)$ ).

Compound	5
Formula	$\text{C}_{99}\text{H}_{90}\text{Cl}_{14}\text{Fe}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_6\text{Ti}_2$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.783
$\mu / \text{mm}^{-1}$	3.624
Formula Weight	2673.76
Colour	clear light red
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.30 \times 0.20 \times 0.15$
$T / \text{K}$	115
Crystal System	triclinic
Space Group	$P-1$
$a / \text{Å}$	12.8848(6)
$b / \text{Å}$	13.6820(7)
$c / \text{Å}$	16.3495(7)
$\alpha / ^\circ$	71.032(2)
$\beta / ^\circ$	83.580(2)
$\gamma / ^\circ$	66.050(2)
$V / \text{Å}^3$	2490.4(2)
$Z$	1
$Z'$	0.5
Wavelength/Å	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha$
$\theta_{\text{min}} / ^\circ$	2.664
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	27.537
Measured Refl's.	60828
Indep't Refl's	11443
Refl's $I \geq 2 \sigma(I)$	9912
$R_{\text{int}}$	0.0454
Parameters	629
Restraints	4
Largest Peak	1.611
Deepest Hole	-1.811
GooF	1.064
$wR_2$ (all data)	0.0716
$wR_2$	0.0647
$R_1$ (all data)	0.0412
$R_1$	0.0288

## Chapitre II

A clear light red prism-shaped crystal with dimensions  $0.30 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker APEX-II CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 115 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\varphi = 27.537^\circ$  ( $0.77 \text{ \AA}$ ).

The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.40B, after 2013) on 9869 reflections, 16% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.40B, after 2013). The final completeness is 99.70 % out to  $27.537^\circ$  in  $\varphi$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0983 before and 0.0503 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.6714. The  $\varphi/2$  correction factor is Not present. . The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $3.624 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.501 and 0.746.

The structure was solved and the space group  $P-1$  (# 2) determined by the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) structure solution program using intrinsic phasing solution method and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. One dichloromethane solvent molecule was found disordered over two positions with occupation factors equal to 0.51:0.49. Carbon atoms share the same position with an isotropical refinement and restraints were applied for the carbon-carbon distances (DFIX). One other dichloromethane solvent molecule was found near an inversion center.

**Table 4.4.1.a:** Bond Lengths in  $\text{\AA}$  for **5**.

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
Ir	Ti	2.3781(6)	Ti	N2	1.986(3)
Ir	C11	2.3643(8)	P1	N1	1.699(3)
Ir	P1	2.3362(9)	P1	C1	1.814(4)
Ir	P2	2.3264(9)	P1	C13	1.811(4)
Ir	C37	2.139(3)	P2	N2	1.660(3)
Fe	C38	2.058(3)	P2	C19	1.818(4)
Fe	C39	2.039(3)	P2	C25	1.820(3)
Fe	C40	2.035(4)	P3	O1	1.539(2)
Fe	C41	2.036(4)	P3	O2	1.517(2)
Fe	C42	2.032(4)	P3	N1	1.691(3)
Fe	C43	2.044(4)	P3	C37	1.796(3)
Fe	C44	2.040(4)	N1	C7	1.448(4)
Fe	C45	2.036(4)	N2	C31	1.423(4)
Fe	C46	2.033(4)	C1	C2	1.391(5)
Fe	C47	2.038(4)	C1	C6	1.404(5)
Ti	Cl2	2.2454(10)	C2	C3	1.391(5)
Ti	P2	2.7735(10)	C3	C4	1.384(6)
Ti	P3	3.0205(10)	C4	C5	1.371(6)
Ti	O1	2.017(2)	C5	C6	1.387(6)
Ti	O2 <sup>1</sup>	2.065(2)	C7	C8	1.385(5)

## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C7	C12	1.388(5)	C32	C33	1.383(5)
C8	C9	1.390(5)	C33	C34	1.382(6)
C9	C10	1.398(6)	C34	C35	1.388(6)
C10	C11	1.386(6)	C35	C36	1.384(5)
C11	C12	1.386(5)	C37	C38	1.499(5)
C13	C14	1.395(5)	C38	C39	1.425(5)
C13	C18	1.391(5)	C38	C42	1.436(5)
C14	C15	1.384(5)	C39	C40	1.426(5)
C15	C16	1.380(6)	C40	C41	1.420(5)
C16	C17	1.380(6)	C41	C42	1.420(5)
C17	C18	1.389(5)	C43	C44	1.416(6)
C19	C20	1.393(5)	C43	C47	1.421(5)
C19	C24	1.391(5)	C44	C45	1.426(6)
C20	C21	1.388(6)	C45	C46	1.417(6)
C21	C22	1.377(7)	C46	C47	1.425(6)
C22	C23	1.384(7)	Cl3	C48	1.745(6)
C23	C24	1.380(6)	Cl4	C48	1.758(6)
C25	C26	1.377(5)	Cl7	C50	1.702(13)
C25	C29	1.389(5)	Cl8	C50	1.737(12)
C26	C27	1.396(6)	Cl9	C51	1.703(13)
C27	C28	1.364(7)	Cl10	C51	1.679(13)
C28	C30	1.369(6)	Cl5	C49	1.761(13)
C29	C30	1.393(5)	Cl6	C49	1.750(11)
C31	C32	1.397(5)			
C31	C36	1.389(5)			

<sup>1</sup>1-x,1-y,1-z

**Table 4.4.1.b:** Bond Angles in ° for **5**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Cl1	Ir	Ti	123.08(3)	C42	Fe	C41	40.87(15)
P1	Ir	Ti	105.75(3)	C42	Fe	C43	121.52(16)
P1	Ir	Cl1	83.75(3)	C42	Fe	C44	157.80(16)
P2	Ir	Ti	72.24(3)	C42	Fe	C45	159.16(16)
P2	Ir	Cl1	91.88(3)	C42	Fe	C46	122.16(16)
P2	Ir	P1	173.14(3)	C42	Fe	C47	106.15(16)
C37	Ir	Ti	80.05(9)	C43	Fe	C38	107.86(15)
C37	Ir	Cl1	156.39(9)	C44	Fe	C38	122.52(15)
C37	Ir	P1	85.16(9)	C44	Fe	C43	40.57(16)
C37	Ir	P2	100.77(9)	C45	Fe	C38	158.50(15)
C39	Fe	C38	40.71(13)	C45	Fe	C39	122.74(15)
C39	Fe	C43	124.81(15)	C45	Fe	C43	68.50(16)
C39	Fe	C44	108.67(15)	C45	Fe	C44	40.95(16)
C40	Fe	C38	68.95(14)	C45	Fe	C47	68.60(16)
C40	Fe	C39	40.98(14)	C46	Fe	C38	159.57(15)
C40	Fe	C41	40.84(15)	C46	Fe	C39	157.54(15)
C40	Fe	C43	161.41(16)	C46	Fe	C40	120.72(16)
C40	Fe	C44	124.56(16)	C46	Fe	C41	105.77(16)
C40	Fe	C45	107.37(16)	C46	Fe	C43	68.80(16)
C40	Fe	C47	156.37(16)	C46	Fe	C44	68.90(16)
C41	Fe	C38	68.91(14)	C46	Fe	C45	40.77(16)
C41	Fe	C39	68.70(15)	C46	Fe	C47	40.99(15)
C41	Fe	C43	156.71(16)	C47	Fe	C38	123.39(15)
C41	Fe	C44	160.55(16)	C47	Fe	C39	160.69(15)
C41	Fe	C45	123.03(16)	C47	Fe	C43	40.76(16)
C41	Fe	C47	120.42(16)	C47	Fe	C44	68.60(16)
C42	Fe	C38	41.10(14)	Ir	Ti	P2	53.02(2)
C42	Fe	C39	68.76(14)	Ir	Ti	P3	67.68(2)
C42	Fe	C40	68.91(15)	Cl2	Ti	Ir	106.78(3)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
Cl2	Ti	P2	109.57(4)	C8	C7	N1	120.2(3)
Cl2	Ti	P3	122.65(4)	C8	C7	C12	120.0(3)
P2	Ti	P3	109.12(3)	C12	C7	N1	119.8(3)
O1	Ti	Ir	90.96(7)	C7	C8	C9	120.1(4)
O1	Ti	Cl2	103.40(7)	C8	C9	C10	119.9(4)
O1	Ti	P2	136.46(7)	C11	C10	C9	119.5(4)
O1	Ti	P3	27.35(7)	C12	C11	C10	120.4(4)
O1	Ti	O2 <sup>1</sup>	79.82(9)	C11	C12	C7	120.1(3)
O2 <sup>1</sup>	Ti	Ir	140.55(7)	C14	C13	P1	121.3(3)
O2 <sup>1</sup>	Ti	Cl2	112.67(7)	C18	C13	P1	119.4(3)
O2 <sup>1</sup>	Ti	P2	111.29(7)	C18	C13	C14	119.3(3)
O2 <sup>1</sup>	Ti	P3	90.13(7)	C15	C14	C13	120.3(4)
N2	Ti	Ir	89.26(9)	C16	C15	C14	120.1(4)
N2	Ti	Cl2	100.40(9)	C15	C16	C17	120.1(4)
N2	Ti	P2	36.27(9)	C16	C17	C18	120.4(4)
N2	Ti	P3	134.99(9)	C17	C18	C13	119.8(4)
N2	Ti	O1	155.05(11)	C20	C19	P2	119.2(3)
N2	Ti	O2 <sup>1</sup>	84.24(11)	C24	C19	P2	121.3(3)
N1	P1	Ir	105.23(10)	C24	C19	C20	119.5(3)
N1	P1	C1	106.48(15)	C21	C20	C19	119.4(4)
N1	P1	C13	107.83(15)	C22	C21	C20	120.9(4)
C1	P1	Ir	115.21(12)	C21	C22	C23	119.7(4)
C13	P1	Ir	117.39(12)	C24	C23	C22	120.1(4)
C13	P1	C1	104.09(17)	C23	C24	C19	120.4(4)
Ir	P2	Ti	54.74(2)	C26	C25	P2	123.8(3)
N2	P2	Ir	99.76(11)	C26	C25	C29	118.4(3)
N2	P2	Ti	45.05(10)	C29	C25	P2	117.7(3)
N2	P2	C19	109.90(16)	C25	C26	C27	120.2(4)
N2	P2	C25	106.68(16)	C28	C27	C26	120.6(4)
C19	P2	Ir	116.62(12)	C27	C28	C30	120.1(4)
C19	P2	Ti	125.64(12)	C25	C29	C30	120.9(4)
C19	P2	C25	106.45(16)	C28	C30	C29	119.7(4)
C25	P2	Ir	116.76(12)	C32	C31	N2	118.7(3)
C25	P2	Ti	125.62(12)	C36	C31	N2	122.6(3)
O1	P3	Ti	37.02(9)	C36	C31	C32	118.7(3)
O1	P3	N1	107.86(14)	C33	C32	C31	120.3(4)
O1	P3	C37	105.47(14)	C34	C33	C32	120.8(4)
O2	P3	Ti	137.75(10)	C33	C34	C35	119.1(4)
O2	P3	O1	112.39(13)	C36	C35	C34	120.5(4)
O2	P3	N1	107.76(14)	C35	C36	C31	120.6(4)
O2	P3	C37	118.82(14)	P3	C37	Ir	101.43(15)
N1	P3	Ti	110.02(10)	C38	C37	Ir	105.8(2)
N1	P3	C37	103.80(15)	C38	C37	P3	116.7(2)
C37	P3	Ti	69.06(11)	C37	C38	Fe	130.9(2)
P3	O1	Ti	115.64(13)	C39	C38	Fe	68.94(19)
P3	O2	Ti <sup>1</sup>	131.58(14)	C39	C38	C37	125.1(3)
P3	N1	P1	112.52(16)	C39	C38	C42	107.0(3)
C7	N1	P1	124.7(2)	C42	C38	Fe	68.51(19)
C7	N1	P3	122.4(2)	C42	C38	C37	127.8(3)
P2	N2	Ti	98.68(15)	C38	C39	Fe	70.35(19)
C31	N2	Ti	133.3(2)	C38	C39	C40	108.7(3)
C31	N2	P2	126.9(2)	C40	C39	Fe	69.4(2)
C2	C1	P1	119.4(3)	C39	C40	Fe	69.7(2)
C2	C1	C6	119.1(3)	C41	C40	Fe	69.6(2)
C6	C1	P1	121.2(3)	C41	C40	C39	107.7(3)
C1	C2	C3	120.0(4)	C40	C41	Fe	69.6(2)
C4	C3	C2	120.1(4)	C42	C41	Fe	69.4(2)
C5	C4	C3	120.4(4)	C42	C41	C40	108.2(3)
C4	C5	C6	120.2(4)	C38	C42	Fe	70.4(2)
C5	C6	C1	120.1(4)	C41	C42	Fe	69.7(2)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C41	C42	C38	108.4(3)	C45	C46	C47	107.7(4)
C44	C43	Fe	69.6(2)	C47	C46	Fe	69.7(2)
C44	C43	C47	108.2(4)	C43	C47	Fe	69.8(2)
C47	C43	Fe	69.4(2)	C43	C47	C46	108.0(3)
C43	C44	Fe	69.8(2)	C46	C47	Fe	69.3(2)
C43	C44	C45	107.8(4)	C13	C48	C14	112.5(3)
C45	C44	Fe	69.4(2)	C17	C50	C18	113.2(7)
C44	C45	Fe	69.7(2)	C110	C51	C19	114.9(9)
C46	C45	Fe	69.5(2)	C16	C49	C15	112.7(7)
C46	C45	C44	108.3(4)				
C45	C46	Fe	69.7(2)				

<sup>1</sup>1-x,1-y,1-z

**Table 4.4.1.c:** Torsion Angles in ° for **5**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
Ir	P1	N1	P3	8.81(18)
Ir	P1	N1	C7	-178.4(3)
Ir	P1	C1	C2	-73.4(3)
Ir	P1	C1	C6	100.0(3)
Ir	P1	C13	C14	-168.6(2)
Ir	P1	C13	C18	10.7(3)
Ir	P2	N2	Ti	2.14(12)
Ir	P2	N2	C31	-167.3(3)
Ir	P2	C19	C20	-100.0(3)
Ir	P2	C19	C24	77.3(3)
Ir	P2	C25	C26	-129.7(4)
Ir	P2	C25	C29	53.3(3)
Ir	C37	C38	Fe	147.6(2)
Ir	C37	C38	C39	56.0(4)
Ir	C37	C38	C42	-119.1(3)
Fe	C38	C39	C40	58.9(2)
Fe	C38	C42	C41	-59.6(2)
Fe	C39	C40	C41	59.4(3)
Fe	C40	C41	C42	58.9(3)
Fe	C41	C42	C38	60.0(2)
Fe	C43	C44	C45	-59.2(3)
Fe	C43	C47	C46	59.0(3)
Fe	C44	C45	C46	-59.0(3)
Fe	C45	C46	C47	-59.6(3)
Fe	C46	C47	C43	-59.3(3)
Ti	P2	N2	C31	-169.4(4)
Ti	P2	C19	C20	-35.8(3)
Ti	P2	C19	C24	141.5(3)
Ti	P2	C25	C26	166.0(3)
Ti	P2	C25	C29	-11.0(4)
Ti	P3	O2	Ti <sup>1</sup>	-11.2(3)
Ti	P3	N1	P1	29.15(19)
Ti	P3	N1	C7	-143.9(2)
Ti	P3	C37	Ir	-47.45(9)
Ti	P3	C37	C38	-161.8(3)
Ti	N2	C31	C32	-5.3(5)
Ti	N2	C31	C36	176.3(3)
P1	N1	C7	C8	-100.3(4)
P1	N1	C7	C12	80.1(4)
P1	C1	C2	C3	175.3(3)
P1	C1	C6	C5	-177.1(3)
P1	C13	C14	C15	179.7(3)
P1	C13	C18	C17	179.6(3)

## Chapitre II

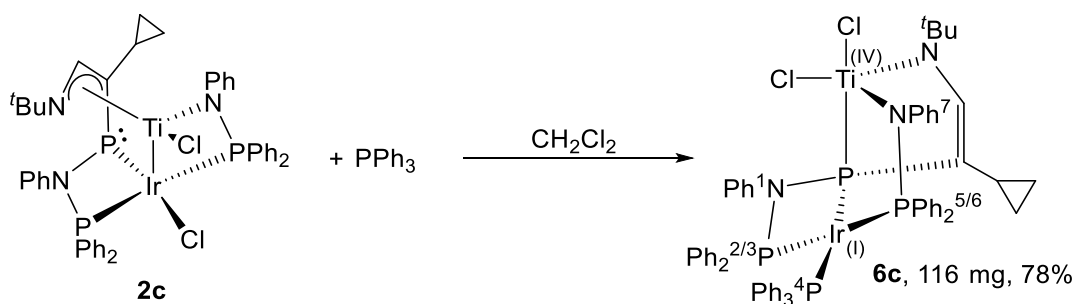
Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
P2	N2	C31	C32	160.2(3)
P2	N2	C31	C36	-18.1(5)
P2	C19	C20	C21	178.9(3)
P2	C19	C24	C23	-179.8(3)
P2	C25	C26	C27	-178.3(5)
P2	C25	C29	C30	179.5(3)
P3	N1	C7	C8	71.8(4)
P3	N1	C7	C12	-107.7(3)
P3	C37	C38	Fe	-100.5(3)
P3	C37	C38	C39	167.9(3)
P3	C37	C38	C42	-7.2(5)
O1	P3	O2	Ti <sup>1</sup>	-45.0(2)
O1	P3	N1	P1	68.31(19)
O1	P3	N1	C7	-104.7(3)
O1	P3	C37	Ir	-54.29(16)
O1	P3	C37	C38	-168.7(2)
O2	P3	O1	Ti	141.56(13)
O2	P3	N1	P1	-170.13(15)
O2	P3	N1	C7	16.9(3)
O2	P3	C37	Ir	178.60(12)
O2	P3	C37	C38	64.2(3)
N1	P1	C1	C2	42.8(3)
N1	P1	C1	C6	-143.8(3)
N1	P1	C13	C14	72.9(3)
N1	P1	C13	C18	-107.8(3)
N1	P3	O1	Ti	-99.79(15)
N1	P3	O2	Ti <sup>1</sup>	-163.74(17)
N1	P3	C37	Ir	59.01(17)
N1	P3	C37	C38	-55.3(3)
N1	C7	C8	C9	-178.5(3)
N1	C7	C12	C11	178.2(3)
N2	P2	C19	C20	12.5(3)
N2	P2	C19	C24	-170.2(3)
N2	P2	C25	C26	119.9(4)
N2	P2	C25	C29	-57.1(3)
N2	C31	C32	C33	-176.7(3)
N2	C31	C36	C35	176.8(3)
C1	P1	N1	P3	-113.94(19)
C1	P1	N1	C7	58.9(3)
C1	P1	C13	C14	-39.9(3)
C1	P1	C13	C18	139.4(3)
C1	C2	C3	C4	2.0(6)
C2	C1	C6	C5	-3.7(6)
C2	C3	C4	C5	-3.9(6)
C3	C4	C5	C6	1.9(6)
C4	C5	C6	C1	1.8(6)
C6	C1	C2	C3	1.8(5)
C7	C8	C9	C10	-0.2(6)
C8	C7	C12	C11	-1.3(5)
C8	C9	C10	C11	-0.3(6)
C9	C10	C11	C12	0.0(6)
C10	C11	C12	C7	0.8(6)
C12	C7	C8	C9	1.0(5)
C13	P1	N1	P3	134.85(18)
C13	P1	N1	C7	-52.3(3)
C13	P1	C1	C2	156.6(3)
C13	P1	C1	C6	-30.0(3)
C13	C14	C15	C16	1.1(6)
C14	C13	C18	C17	-1.1(5)
C14	C15	C16	C17	-2.1(6)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C15	C16	C17	C18	1.5(6)
C16	C17	C18	C13	0.1(6)
C18	C13	C14	C15	0.5(5)
C19	P2	N2	Ti	-120.94(15)
C19	P2	N2	C31	69.6(3)
C19	P2	C25	C26	2.5(4)
C19	P2	C25	C29	-174.5(3)
C19	C20	C21	C22	0.9(6)
C20	C19	C24	C23	-2.5(6)
C20	C21	C22	C23	-2.4(6)
C21	C22	C23	C24	1.5(6)
C22	C23	C24	C19	0.9(6)
C24	C19	C20	C21	1.6(6)
C25	P2	N2	Ti	124.05(15)
C25	P2	N2	C31	-45.4(3)
C25	P2	C19	C20	127.7(3)
C25	P2	C19	C24	-55.0(3)
C25	C26	C27	C28	-0.4(10)
C25	C29	C30	C28	-1.7(7)
C26	C25	C29	C30	2.3(6)
C26	C27	C28	C30	1.0(10)
C27	C28	C30	C29	0.0(8)
C29	C25	C26	C27	-1.3(8)
C31	C32	C33	C34	-0.6(6)
C32	C31	C36	C35	-1.6(5)
C32	C33	C34	C35	-0.9(6)
C33	C34	C35	C36	1.1(6)
C34	C35	C36	C31	0.1(6)
C36	C31	C32	C33	1.8(5)
C37	P3	O1	Ti	10.65(18)
C37	P3	O2	Ti <sup>1</sup>	78.7(2)
C37	P3	N1	P1	-43.3(2)
C37	P3	N1	C7	143.7(3)
C37	C38	C39	Fe	125.9(3)
C37	C38	C39	C40	-175.2(3)
C37	C38	C42	Fe	-125.8(3)
C37	C38	C42	C41	174.7(3)
C38	C39	C40	Fe	-59.5(2)
C38	C39	C40	C41	-0.2(4)
C39	C38	C42	Fe	58.4(2)
C39	C38	C42	C41	-1.2(4)
C39	C40	C41	Fe	-59.4(2)
C39	C40	C41	C42	-0.6(4)
C40	C41	C42	Fe	-58.9(3)
C40	C41	C42	C38	1.1(4)
C42	C38	C39	Fe	-58.1(2)
C42	C38	C39	C40	0.8(4)
C43	C44	C45	Fe	59.5(3)
C43	C44	C45	C46	0.5(4)
C44	C43	C47	Fe	-58.9(3)
C44	C43	C47	C46	0.0(4)
C44	C45	C46	Fe	59.1(3)
C44	C45	C46	C47	-0.5(4)
C45	C46	C47	Fe	59.6(3)
C45	C46	C47	C43	0.3(4)
C47	C43	C44	Fe	58.8(3)
C47	C43	C44	C45	-0.4(4)



## 4.4.2. Compound 6c



In an Ar glovebox, **2c** (118.5 mg, 0.115 mmol, 1 eq) and  $\text{PPh}_3$  (30.1 mg, 0.115 mmol, 1 eq) were mixed in DCM (10 mL). The solution was stirred for 1h at rt and was then precipitated in pentane (60 mL). The suspension was filtered and dried over a sintered glass frit, yielding complex **6c** as a dark brown powder (116 mg, 78%).

**Elemental Analysis:** calculated for  $(\text{C}_{63}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{IrN}_3\text{P}_4\text{Ti})_{100}(\text{C}_5\text{H}_{12})_{20}$ : C, 58.47; H, 4.67; N, 3.25. Found: C, 57.35; H, 4.62; N, 3.11.

**IR (ATR):** 3056 (b, w), 2952 (b, w), 1591 (b, m), 1549 (w), 1475 (b, m), 1431 (m), 1247 (m), 1180 (m), 1161 (m), 1091 (m), 1027 (m), 998 (m), 935 (m), 872 (m), 853 (m), 825 (m), 739 (m), 728 (m), 690 (s), 631 (m), 544 (m), 521 (s), 506 (s), 490 (s), 457 (m), 404 (s). $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K):**  $\delta$  = 7.60 (m, 2H, *o*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.49 (m, 2H, *o*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.40 (m, 1H, *p*- $\text{PPh}$ ), 7.30 (m, 1H, *p*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.28-7.23 (m, 3H, *p*- $\text{PPh}$  overlapping with *m*- $\text{PPh}$ ), 7.19 (m, 2H, *o*- $\text{PPh}$ ), 7.15-7.06 (m, 7H, *m*- $\text{PPh}^{5/6}$  overlapping with *m*- $\text{PPh}^{2/3}$  and *p*- $\text{PPh}^4$ ), 6.99-6.77 (m, 25H, *o*- $\text{PPh}^4$  overlapping with *p*- $\text{PPh}$ , *p*- $\text{NPh}^1$ , *o*- $\text{PPh}$ , *o*- $\text{NPh}^7$ , *m*- $\text{PPh}$ , *m*- $\text{NPh}^1$ , *m*- $\text{NPh}^7$ , *m*- $\text{PPh}^4$  and CHN), 6.74 (m, 1H, *p*- $\text{NPh}^7$ ), 6.63 (m, 2H, *o*- $\text{NPh}^1$ ), 1.92 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 1.20 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 0.90-0.80 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  overlapping with  $\text{CH}_3$  of pentane), 0.77-0.66 (m, 2H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  overlapping with  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.17 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)[selected cross-peaks]:** 7.60 / 7.15-7.06 (*o*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *m*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.49 / 7.15-7.06 (*o*- $\text{PPh}^{5/6}$  / *m*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.40 / 7.19 (*p*- $\text{PPh}$  / *o*- $\text{PPh}$ ), 6.74 / 6.99-6.77 (*p*- $\text{NPh}^7$  / *m*- $\text{NPh}^7$ ), 6.63 / 6.99-6.77 (*o*- $\text{NPh}^1$  / *m*- $\text{NPh}^1$ ), 1.92 / 0.90-0.80 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 1.92 / 0.77-0.66 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 1.92 / 0.17 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)[selected cross-peaks]:** 7.60 / 137.1 (*o*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *i*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.60 / 133.7 (*o*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *o*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.60 / 130.7-130.1 (*o*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *p*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.49 / 136.7 (*o*- $\text{PPh}^{5/6}$  / *o*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.49 / 130.7-130.1 (*o*- $\text{PPh}^{5/6}$  / *p*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.49 / 127.6-127.0 (*o*- $\text{PPh}^{5/6}$  / *m*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.40 / 132.7 (*p*- $\text{PPh}$  / *o*- $\text{PPh}$ ), 7.40 / 128.2 (*p*- $\text{PPh}$  / *m*- $\text{PPh}$ ), 7.30 / 136.7 (*p*- $\text{PPh}^{5/6}$  / *o*- $\text{PPh}^{5/6}$ ), 7.25 / 133.7 (*p*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *o*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 7.19 / 132.7 (*o*- $\text{PPh}$  / *o*- $\text{PPh}$ ), 7.15-7.06 / 134.1 (*p*- $\text{PPh}^4$  / *o*- $\text{PPh}^4$ ), 6.91 / 145.4 (*m*- $\text{NPh}^1$  / *i*- $\text{NPh}^1$ ), 6.89 / 137.1 (*m*- $\text{PPh}^{2/3}$  / *i*- $\text{PPh}^{2/3}$ ), 6.94 / 129.3 (*o*- $\text{PPh}^4$  / *p*- $\text{PPh}^4$ ), 6.84 / 127.5 (*m*- $\text{NPh}^7$  / *m*- $\text{NPh}^7$ ), 6.79 / 121.3 (CHN / PCCHN), 6.99-6.77 / 62.5 (CHN / C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 6.99-6.77 / 14.9 (CHN /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 6.74 / 127.6-127.0 (*p*- $\text{NPh}^7$  / *m*-

## Chapitre II

NPh<sup>7</sup>), 6.63 / 145.4 (*o*-NPh<sup>1</sup> / *i*-NPh<sup>1</sup>), 6.63 / 120.7 (*o*-NPh<sup>1</sup> / *p*-NPh<sup>1</sup>), 6.63 / 118.9 (*o*-NPh<sup>1</sup> / *o*-NPh<sup>1</sup>), 1.92 / 150.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / CHN), 1.20 / 150.6 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CHN), 1.20 / 62.5 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / C of N<sup>t</sup>Bu), 1.20 / 30.2 (CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu / CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.77-0.66 / 121.3 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PCCHN).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):** δ = 150.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 21.0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 4.3 Hz, CHN), 148.2 (ddm, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.0 Hz, J<sub>PC</sub> = 1.8 Hz, *i*-NPh<sup>7</sup>), 145.4 (m, *i*-NPh<sup>7</sup>), 137.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 45.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.1 Hz, *i*-PPh<sup>2/3</sup>), 136.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 14.9 Hz, *o*-PPh<sup>5/6</sup>), 135.4 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 45.0 Hz, *i*-PPh<sup>4</sup>), 135.0 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 45.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 2.7 Hz, *i*-PPh), 134.1 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.2 Hz, *o*-PPh<sup>4</sup>), 133.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 13.2 Hz, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 132.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 12.7 Hz, *o*-PPh), 131.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, *o*-PPh), 131.1 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 41.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.6 Hz, *i*-PPh), 130.7-130.1 (m, *i*-PPh overlapping with 3 *p*-PPh), 129.3 (s, *p*-PPh<sup>4</sup>), 128.5 (s, *p*-PPh), 128.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, *m*-PPh), 127.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.5 Hz, *m*-PPh), 127.6-127.0 (m, *m*-PPh<sup>4</sup> overlapping with *m*-PPh, *m*-NPh<sup>1</sup>, *m*-NPh<sup>7</sup>, *o*-NPh<sup>7</sup>), 126.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.6 Hz, *m*-PPh), 126.2 (s, *p*-NPh<sup>1</sup>), 121.3 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 12.3 Hz, PCCHN), 120.7 (s, *p*-NPh<sup>1</sup>), 118.9 (appt, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.5 Hz, *o*-NPh<sup>1</sup>), 62.5 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 30.2 (s, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 14.9 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 9.8 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 7.9 (s, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HMBC (500 MHz / 202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.04-6.74 / 105.0 (CHN / PNPPH<sub>2</sub>), 6.70 / 105.0 (*o*-NPh<sup>1</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 1.93 / 105.0 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PNPPH<sub>2</sub>), 7.54 / 85.6 (*o*-PPh<sup>5/6</sup> / TiNPPH<sub>2</sub>), 7.16-7.06 / 85.6 (*m*-PPh<sup>5/6</sup> / TiNPPH<sub>2</sub>), 7.04-6.74 / 85.6 (*o*-PPh<sup>5/6</sup> or *m*-PPh<sup>5/6</sup> / TiNPPH<sub>2</sub>), 7.04-6.74 / 85.6 (*m*-PPh<sup>5/6</sup> or *o*-PPh<sup>5/6</sup> / TiNPPH<sub>2</sub>), 7.64 / 33.0 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 7.44-7.22 / 33.0 (*m*-PPh<sup>2/3</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 7.44-7.22 / 33.0 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 7.16-7.06 / 33.0 (*p*-PPh<sup>2/3</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 6.70 / 33.0 (*o*-NPh<sup>1</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 7.04-6.74 / 27.4 (*o*-PPh<sup>4</sup> or *m*-PPh<sup>4</sup> / IrPPH<sub>3</sub>), 7.04-6.74 / 27.4 (*m*-PPh<sup>4</sup> or *o*-PPh<sup>4</sup> / IrPPH<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 253 K):** δ = 104.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 204 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 36 Hz, PNPPH<sub>2</sub>), 86.6 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 333 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15 Hz, TiNPPH<sub>2</sub>), 33.0 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 333 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 36 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 22 Hz, PNPPH<sub>2</sub>), 27.4 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 204 Hz, J<sub>PP</sub> = 22 Hz, J<sub>PP</sub> = 15 Hz, IrPPH<sub>3</sub>).

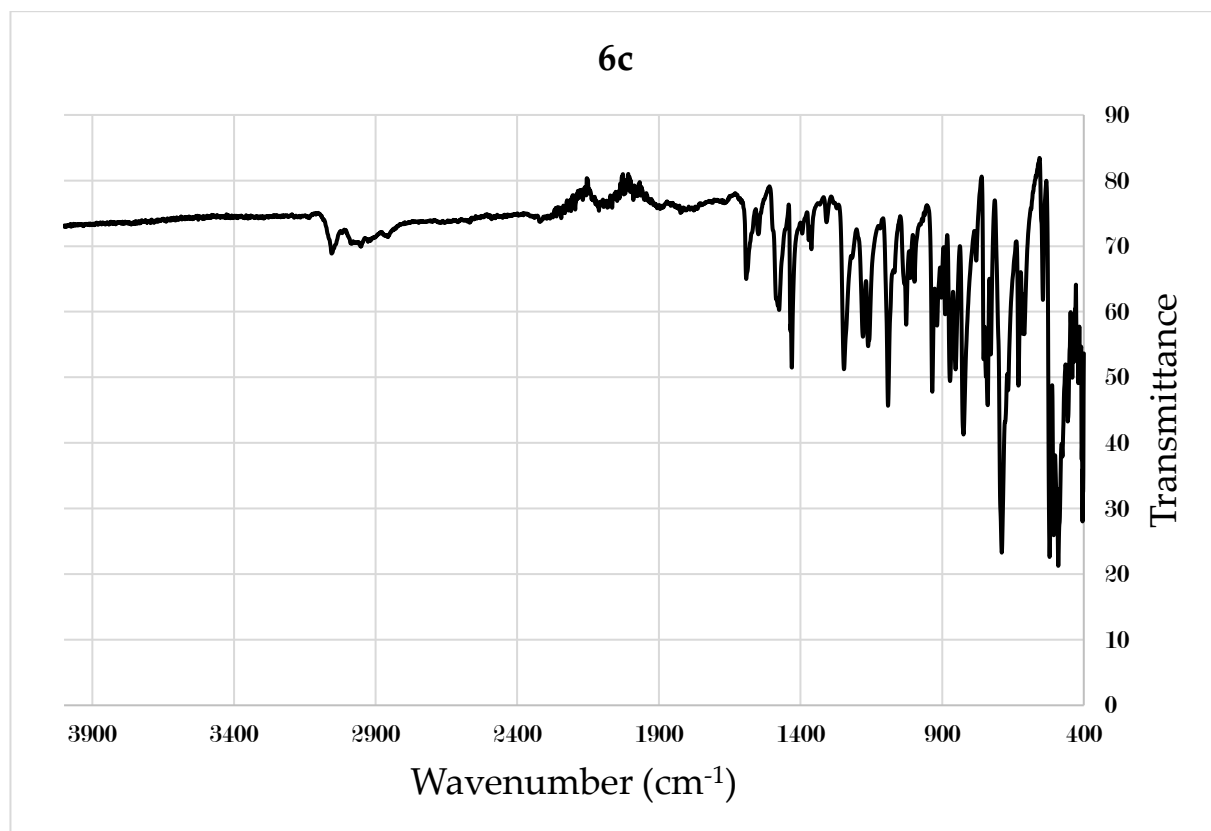


Figure 118: IR (ATR)

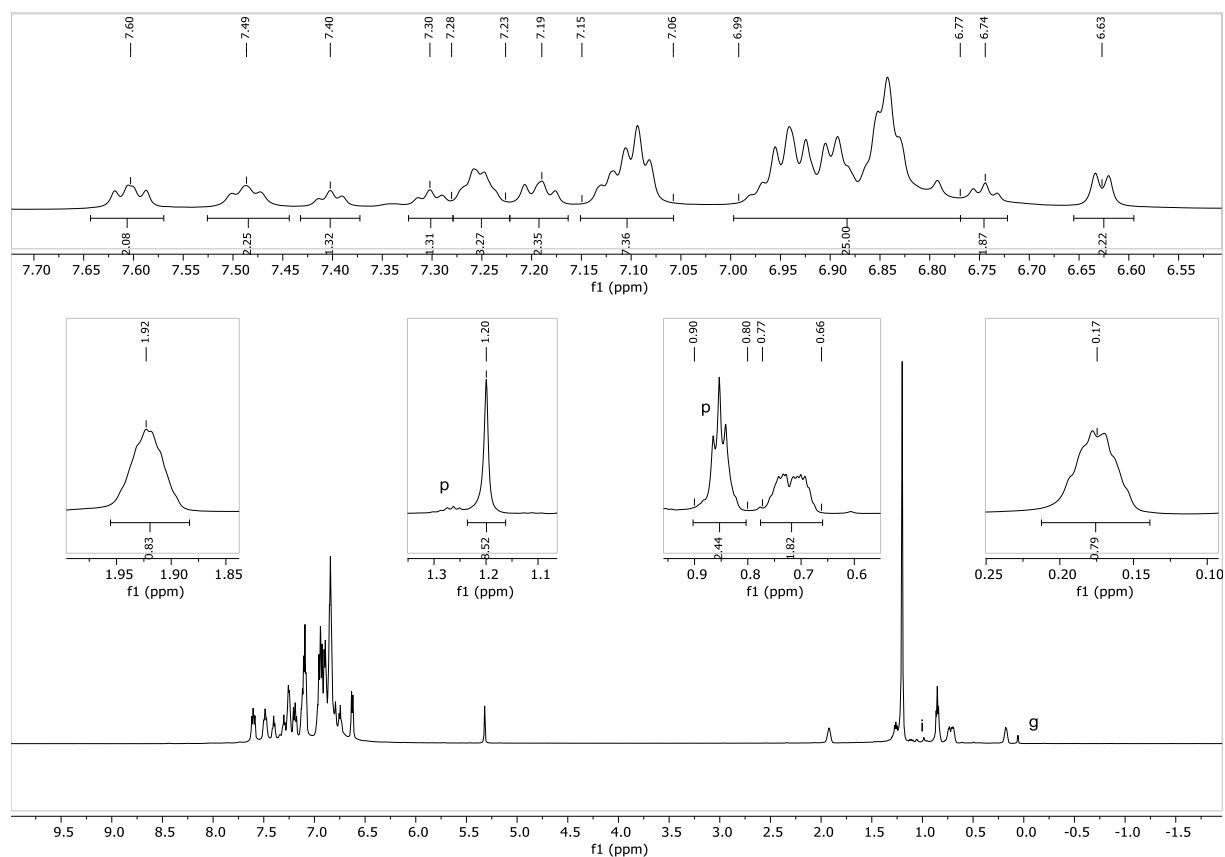


Figure 119:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)(p: pentane, g: grease, i: impurity)

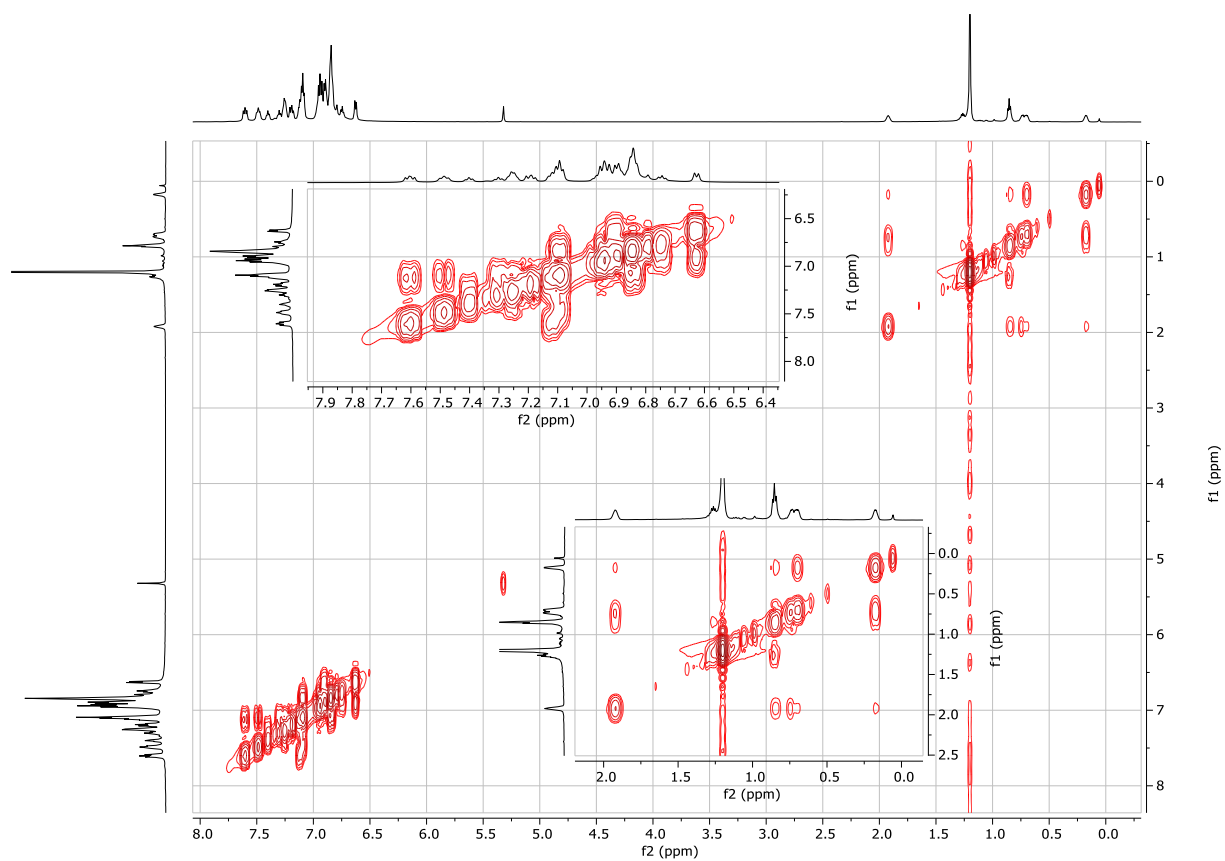


Figure 120:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)

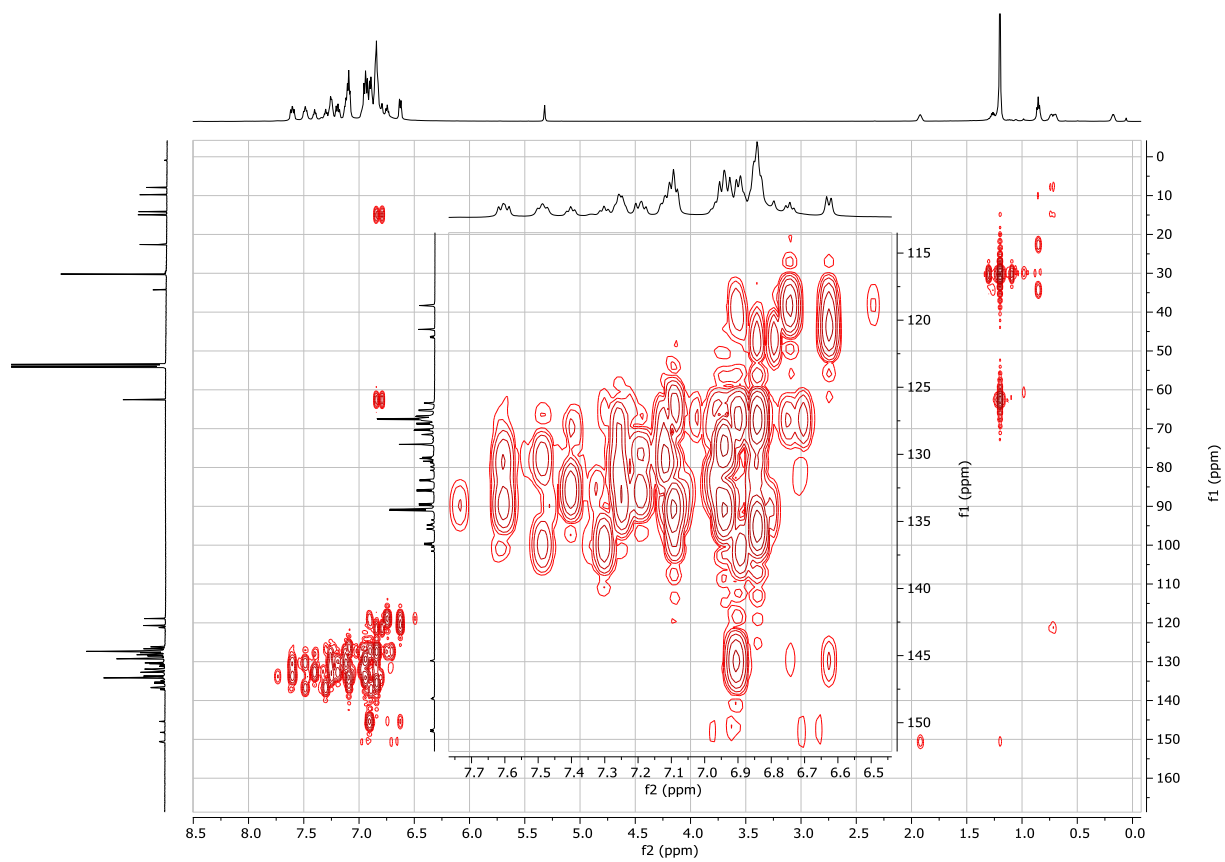


Figure 121:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)

## Chapitre II

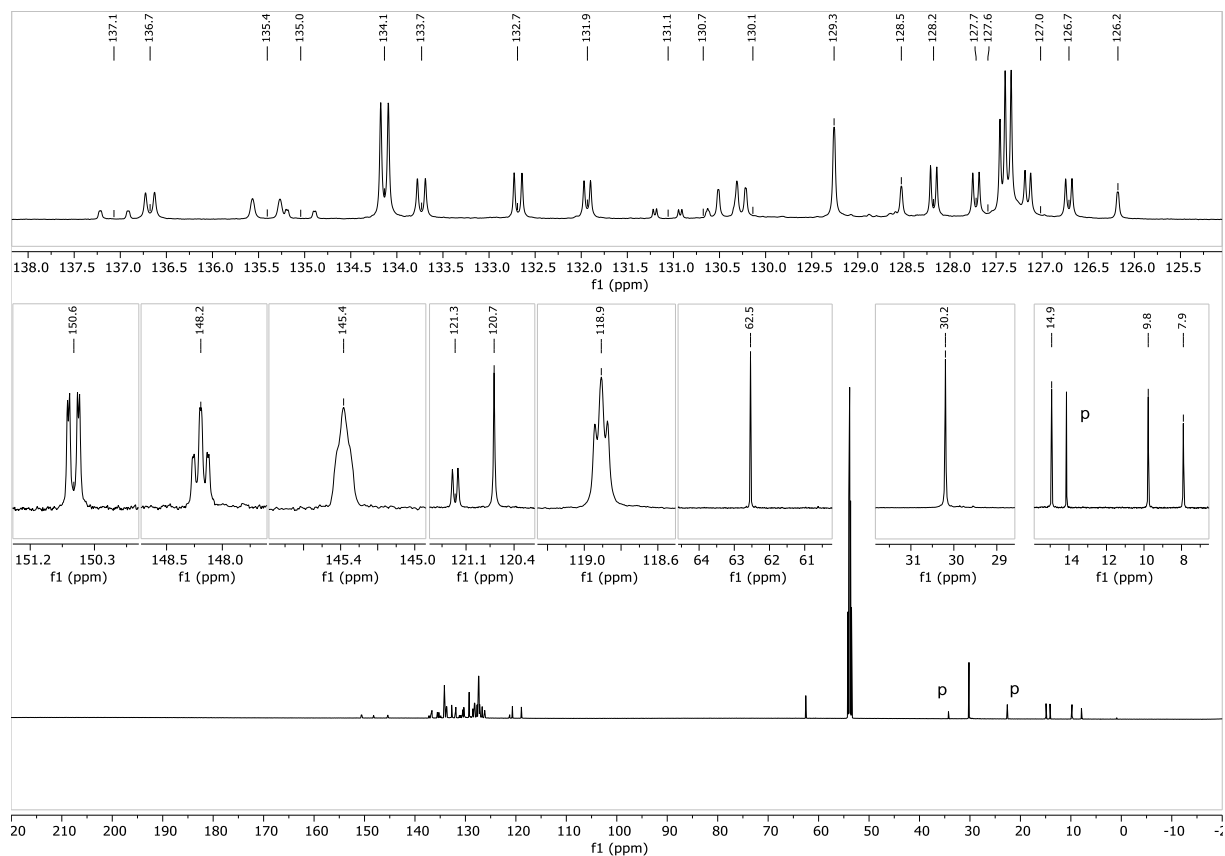


Figure 122:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)(p: pentane)

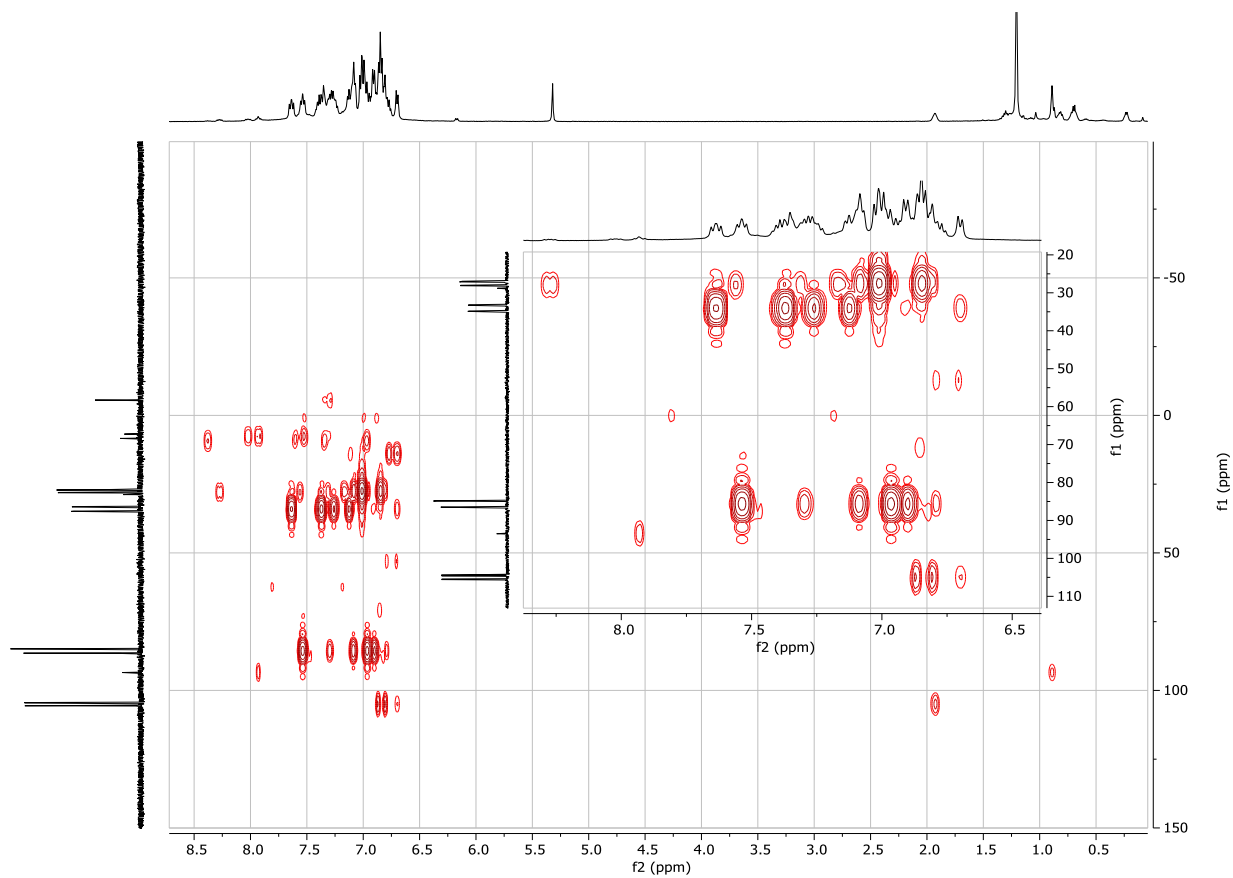


Figure 123:  $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

## Chapitre II

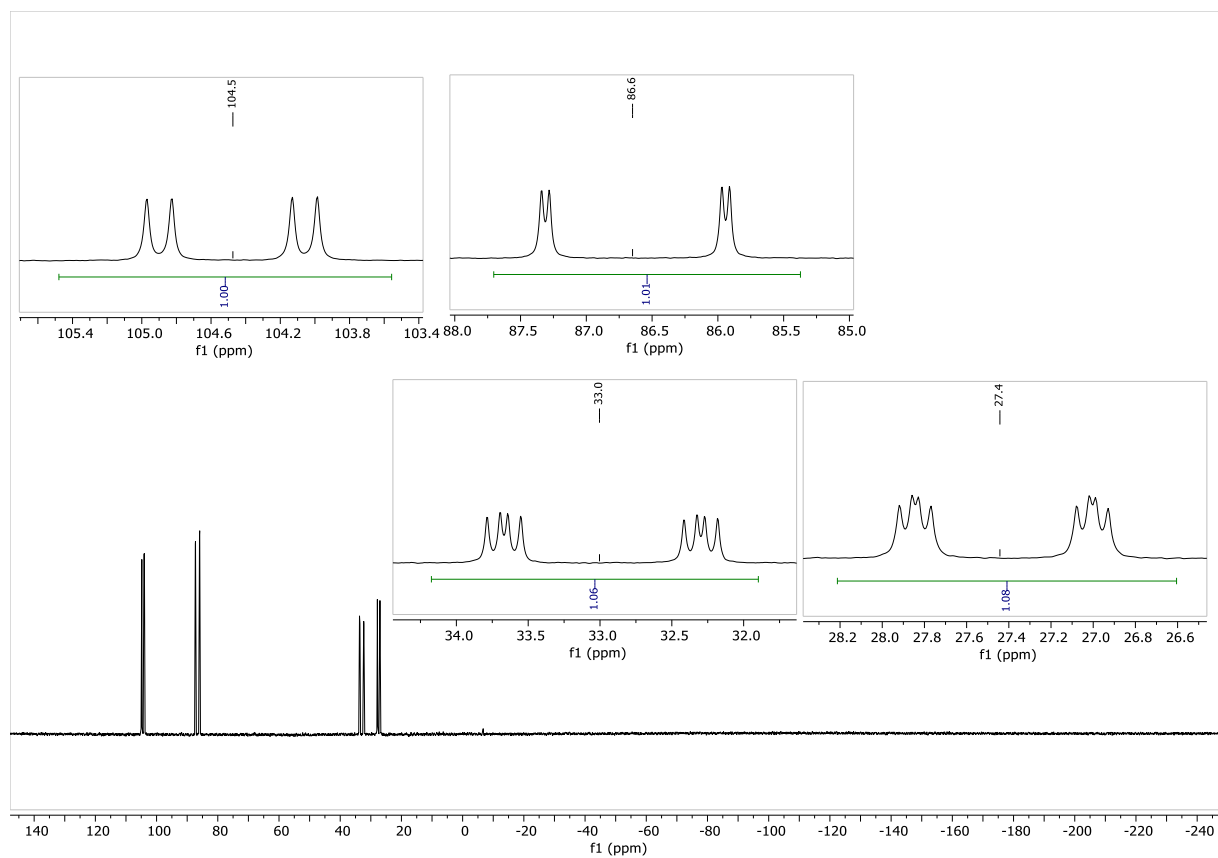
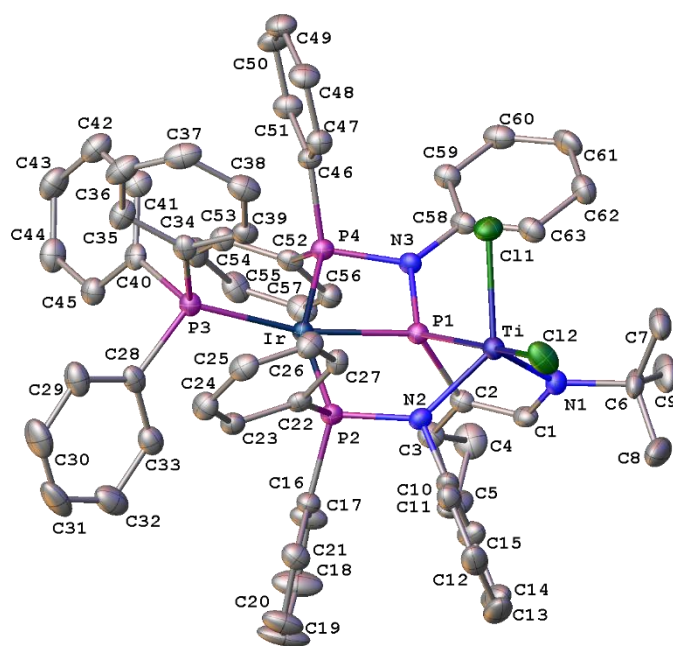


Figure 124:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 253 K)

## Crystal Data and Experimental



Three dichloromethane molecules and H atoms were omitted for clarity.

**Experimental.** Single clear dark black prism crystals of **6c** recrystallised from a mixture of dichloromethane and pentane by slow evaporation. A suitable crystal with dimensions  $0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker APEX-II CCD diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 115 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) solution program using dual methods and by using Olex2 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{IrN}_3\text{P}_4\text{Ti}$ ,  $M_r = 1548.79$ , monoclinic,  $C2/c$  (No. 15),  $a = 38.1175(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.5310(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.3247(6) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 101.8640(10)^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 13185.3(5) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 115 \text{ K}$ ,  $Z = 8$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.602$ , 86546 reflections measured, 15103 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0704$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.0710 (all data) and  $R_1$  was 0.0348 ( $I \geq 2\sigma(I)$ ).

Compound	<b>6c</b>
Formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{66}\text{Cl}_8\text{IrN}_3\text{P}_4\text{Ti}$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.560
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.602
Formula Weight	1548.79
Colour	clear dark black
Shape	prism
Size/ $\text{mm}^3$	$0.20 \times 0.15 \times 0.10$
$T / \text{K}$	115
Crystal System	monoclinic
Space Group	$C2/c$
$a / \text{Å}$	38.1175(10)
$b / \text{Å}$	14.5310(3)
$c / \text{Å}$	24.3247(6)
$\alpha^\circ$	90
$\beta^\circ$	101.8640(10)
$\gamma^\circ$	90
$V / \text{Å}^3$	13185.3(5)
$Z$	8
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{Å}$	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha_1$
$\theta_{\text{min}}^\circ$	2.440
$\theta_{\text{max}}^\circ$	27.490
Measured Refl's.	86546
Indep't Refl's	15103
Refl's $I \geq 2\sigma(I)$	11547
$R_{\text{int}}$	0.0704
Parameters	751
Restraints	0
Largest Peak	0.852
Deepest Hole	-0.823
GooF	1.021
$wR_2$ (all data)	0.0710
$wR_2$	0.0637
$R_1$ (all data)	0.0591
$R_1$	0.0348

## Chapitre II

A clear dark black prism-shaped crystal with dimensions  $0.20 \times 0.15 \times 0.10 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker APEX-II CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 115 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\varphi$  and  $\omega$  scans using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\varphi = 27.490^\circ$  ( $0.77 \text{ \AA}$ ).

The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The unit cell was refined using SAINT (Bruker, V8.40B, after 2013) on 9924 reflections, 11% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, V8.40B, after 2013). The final completeness is 99.90 % out to  $27.490^\circ$  in  $\varphi$ . A multi-scan absorption correction was performed using SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0788 before and 0.0553 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.7118. The  $\varphi/2$  correction factor is Not present. . The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $2.602 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.119 and 0.168.

The structure was solved and the space group  $C2/c$  (# 15) determined by the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) structure solution program using using dual methods and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model.

*\_exptl\_absorpt\_process\_details:* SADABS-2016/2 (Bruker,2016/2) was used for absorption correction. $wR_2(\text{int})$  was 0.0788 before and 0.0553 after correction.The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.7118.The  $\varphi/2$  correction factor is Not present.

There is a single molecule in the asymmetric unit, which is represented by the reported sum formula. In other words: Z is 8 and Z' is 1.

**Table 4.4.2.a:** Bond Lengths in  $\text{\AA}$  for **6c**.

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
C1	C2	1.349(5)	C13	C14	1.378(6)
C1	N1	1.408(5)	C14	C15	1.397(6)
C2	C3	1.489(5)	C16	C17	1.396(5)
C2	P1	1.812(4)	C16	C21	1.391(5)
C3	C4	1.503(5)	C16	P2	1.827(4)
C3	C5	1.497(5)	C17	C18	1.374(6)
C4	C5	1.480(6)	C18	C19	1.380(6)
C6	C7	1.525(5)	C19	C20	1.387(6)
C6	C8	1.513(6)	C20	C21	1.380(5)
C6	C9	1.524(6)	C22	C23	1.395(5)
C6	N1	1.513(4)	C22	C27	1.396(5)
C10	C11	1.398(5)	C22	P2	1.827(3)
C10	C15	1.387(5)	C23	C24	1.388(5)
C10	N2	1.454(4)	C24	C25	1.383(5)
C11	C12	1.382(5)	C25	C26	1.381(5)
C12	C13	1.383(6)	C26	C27	1.374(5)



## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C28	C29	1.393(5)	C52	P4	1.829(4)
C28	C33	1.396(5)	C53	C54	1.382(5)
C28	P3	1.836(4)	C54	C55	1.389(5)
C29	C30	1.375(6)	C55	C56	1.376(6)
C30	C31	1.385(7)	C56	C57	1.393(5)
C31	C32	1.370(6)	C58	C59	1.397(5)
C32	C33	1.394(6)	C58	C63	1.391(5)
C34	C35	1.411(5)	C58	N3	1.418(4)
C34	C39	1.388(5)	C59	C60	1.384(5)
C34	P3	1.834(4)	C60	C61	1.387(6)
C35	C36	1.391(5)	C61	C62	1.392(5)
C36	C37	1.377(6)	C62	C63	1.392(5)
C37	C38	1.383(6)	Cl1	Ti	2.3087(11)
C38	C39	1.388(5)	Cl2	Ti	2.3415(11)
C40	C41	1.402(5)	Ir	P1	2.2739(9)
C40	C45	1.394(5)	Ir	P2	2.2851(9)
C40	P3	1.836(4)	Ir	P3	2.3214(9)
C41	C42	1.398(5)	Ir	P4	2.2722(9)
C42	C43	1.379(6)	N1	Ti	1.932(3)
C43	C44	1.381(6)	N2	P2	1.713(3)
C44	C45	1.387(5)	N2	Ti	1.969(3)
C46	C47	1.400(5)	N3	P1	1.752(3)
C46	C51	1.386(5)	N3	P4	1.703(3)
C46	P4	1.825(4)	P1	Ti	2.5213(11)
C47	C48	1.387(5)	C65	Cl5	1.760(5)
C48	C49	1.385(5)	C65	Cl6	1.755(5)
C49	C50	1.380(5)	C64	Cl3	1.755(5)
C50	C51	1.383(5)	C64	Cl4	1.768(5)
C52	C53	1.402(5)	C66	Cl7	1.744(5)
C52	C57	1.394(5)	C66	Cl8	1.748(5)

**Table 4.4.2.b:** Bond Angles in ° for **6c**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	N1	124.3(3)	C17	C16	P2	115.6(3)
C1	C2	C3	124.3(3)	C21	C16	C17	118.9(3)
C1	C2	P1	113.1(3)	C21	C16	P2	125.3(3)
C3	C2	P1	122.6(3)	C18	C17	C16	121.1(4)
C2	C3	C4	121.8(3)	C17	C18	C19	119.3(4)
C2	C3	C5	122.6(3)	C18	C19	C20	120.6(4)
C5	C3	C4	59.1(3)	C21	C20	C19	120.0(4)
C5	C4	C3	60.2(3)	C20	C21	C16	120.0(4)
C4	C5	C3	60.6(3)	C23	C22	C27	118.3(3)
C8	C6	C7	109.7(3)	C23	C22	P2	120.9(3)
C8	C6	C9	111.7(4)	C27	C22	P2	120.2(3)
C9	C6	C7	107.5(3)	C24	C23	C22	120.4(4)
N1	C6	C7	108.5(3)	C25	C24	C23	120.5(4)
N1	C6	C8	108.6(3)	C26	C25	C24	119.3(4)
N1	C6	C9	110.9(3)	C27	C26	C25	120.6(4)
C11	C10	N2	121.9(3)	C26	C27	C22	120.9(3)
C15	C10	C11	118.5(4)	C29	C28	C33	118.3(4)
C15	C10	N2	119.6(3)	C29	C28	P3	125.0(3)
C12	C11	C10	120.7(4)	C33	C28	P3	116.7(3)
C11	C12	C13	120.6(4)	C30	C29	C28	120.8(4)
C14	C13	C12	119.4(4)	C29	C30	C31	120.2(4)
C13	C14	C15	120.4(4)	C32	C31	C30	120.3(4)
C10	C15	C14	120.5(4)	C31	C32	C33	119.7(4)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C32	C33	C28	120.6(4)	C1	N1	C6	115.3(3)
C35	C34	P3	122.6(3)	C1	N1	Ti	116.8(2)
C39	C34	C35	118.4(3)	C6	N1	Ti	127.6(2)
C39	C34	P3	118.9(3)	C10	N2	P2	116.0(2)
C36	C35	C34	119.7(4)	C10	N2	Ti	112.3(2)
C37	C36	C35	121.2(4)	P2	N2	Ti	131.48(16)
C36	C37	C38	119.3(4)	C58	N3	P1	129.1(2)
C37	C38	C39	120.5(4)	C58	N3	P4	129.8(2)
C34	C39	C38	121.0(4)	P4	N3	P1	100.44(15)
C41	C40	P3	120.8(3)	C2	P1	Ir	126.07(12)
C45	C40	C41	117.9(3)	C2	P1	Ti	93.37(12)
C45	C40	P3	121.2(3)	Ir	P1	Ti	111.55(4)
C42	C41	C40	120.5(4)	N3	P1	C2	106.09(15)
C43	C42	C41	120.4(4)	N3	P1	Ir	93.23(10)
C42	C43	C44	119.6(4)	N3	P1	Ti	130.27(11)
C43	C44	C45	120.5(4)	C16	P2	C22	105.85(16)
C44	C45	C40	121.1(4)	C16	P2	Ir	115.22(12)
C47	C46	P4	115.2(3)	C22	P2	Ir	116.86(11)
C51	C46	C47	118.9(3)	N2	P2	C16	102.91(16)
C51	C46	P4	125.8(3)	N2	P2	C22	104.19(15)
C48	C47	C46	120.1(3)	N2	P2	Ir	110.37(10)
C49	C48	C47	120.2(4)	C28	P3	C40	100.22(17)
C50	C49	C48	119.7(4)	C28	P3	Ir	114.63(13)
C49	C50	C51	120.3(4)	C34	P3	C28	106.84(17)
C50	C51	C46	120.6(3)	C34	P3	C40	101.01(16)
C53	C52	P4	120.5(3)	C34	P3	Ir	114.53(12)
C57	C52	C53	118.8(3)	C40	P3	Ir	117.72(11)
C57	C52	P4	120.5(3)	C46	P4	C52	106.71(16)
C54	C53	C52	120.4(3)	C46	P4	Ir	118.92(11)
C53	C54	C55	120.5(4)	C52	P4	Ir	120.83(12)
C56	C55	C54	119.3(4)	N3	P4	C46	106.97(15)
C55	C56	C57	121.0(4)	N3	P4	C52	106.45(15)
C56	C57	C52	119.9(4)	N3	P4	Ir	94.64(10)
C59	C58	N3	120.7(3)	C11	Ti	C12	92.66(4)
C63	C58	C59	119.5(3)	C11	Ti	P1	84.63(4)
C63	C58	N3	119.8(3)	C12	Ti	P1	168.34(4)
C60	C59	C58	120.2(4)	N1	Ti	C11	114.13(10)
C59	C60	C61	120.4(4)	N1	Ti	C12	111.33(9)
C60	C61	C62	119.6(4)	N1	Ti	N2	106.81(12)
C63	C62	C61	120.2(4)	N1	Ti	P1	80.03(9)
C58	C63	C62	120.0(4)	N2	Ti	C11	130.55(9)
P1	Ir	P2	85.12(3)	N2	Ti	C12	97.35(9)
P1	Ir	P3	167.37(3)	N2	Ti	P1	76.14(9)
P2	Ir	P3	101.32(3)	C16	C65	C15	111.9(2)
P4	Ir	P1	71.48(3)	C13	C64	C14	111.3(3)
P4	Ir	P2	156.38(3)	C17	C66	C18	111.9(3)
P4	Ir	P3	101.07(3)				

**Table 4.4.2.c:** Torsion Angles in ° for **6c**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C1	C2	C3	C4	-50.7(5)
C1	C2	C3	C5	20.7(6)
C1	C2	P1	Ir	-138.7(2)
C1	C2	P1	N3	114.9(3)
C1	C2	P1	Ti	-18.8(3)
C2	C1	N1	C6	-154.3(3)
C2	C1	N1	Ti	31.8(5)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C2	C3	C4	C5	111.6(4)
C2	C3	C5	C4	-110.3(4)
C3	C2	P1	Ir	42.2(3)
C3	C2	P1	N3	-64.3(3)
C3	C2	P1	Ti	162.0(3)
C7	C6	N1	C1	158.1(3)
C7	C6	N1	Ti	-28.8(5)
C8	C6	N1	C1	-82.8(4)
C8	C6	N1	Ti	90.3(4)
C9	C6	N1	C1	40.3(4)
C9	C6	N1	Ti	-146.6(3)
C10	C11	C12	C13	-1.0(6)
C10	N2	P2	C16	-34.0(3)
C10	N2	P2	C22	76.3(3)
C10	N2	P2	Ir	-157.4(2)
C11	C10	C15	C14	-0.1(6)
C11	C10	N2	P2	-82.7(4)
C11	C10	N2	Ti	92.5(4)
C11	C12	C13	C14	0.4(6)
C12	C13	C14	C15	0.3(7)
C13	C14	C15	C10	-0.5(6)
C15	C10	C11	C12	0.9(6)
C15	C10	N2	P2	95.4(4)
C15	C10	N2	Ti	-89.3(4)
C16	C17	C18	C19	1.8(8)
C17	C16	C21	C20	-0.7(6)
C17	C16	P2	C22	161.2(3)
C17	C16	P2	Ir	30.5(4)
C17	C16	P2	N2	-89.7(3)
C17	C18	C19	C20	-1.5(9)
C18	C19	C20	C21	0.1(9)
C19	C20	C21	C16	1.0(7)
C21	C16	C17	C18	-0.7(7)
C21	C16	P2	C22	-23.3(4)
C21	C16	P2	Ir	-154.0(3)
C21	C16	P2	N2	85.8(4)
C22	C23	C24	C25	-0.7(6)
C23	C22	C27	C26	0.7(5)
C23	C22	P2	C16	-45.1(3)
C23	C22	P2	Ir	84.7(3)
C23	C22	P2	N2	-153.3(3)
C23	C24	C25	C26	1.4(6)
C24	C25	C26	C27	-1.1(6)
C25	C26	C27	C22	0.0(6)
C27	C22	C23	C24	-0.4(5)
C27	C22	P2	C16	143.7(3)
C27	C22	P2	Ir	-86.4(3)
C27	C22	P2	N2	35.6(3)
C28	C29	C30	C31	-1.1(7)
C29	C28	C33	C32	-1.0(6)
C29	C28	P3	C34	25.9(4)
C29	C28	P3	C40	-79.0(3)
C29	C28	P3	Ir	153.9(3)
C29	C30	C31	C32	-0.1(7)
C30	C31	C32	C33	0.8(7)
C31	C32	C33	C28	-0.2(6)
C33	C28	C29	C30	1.6(6)
C33	C28	P3	C34	-154.5(3)
C33	C28	P3	C40	100.6(3)
C33	C28	P3	Ir	-26.5(3)

## Chapitre II

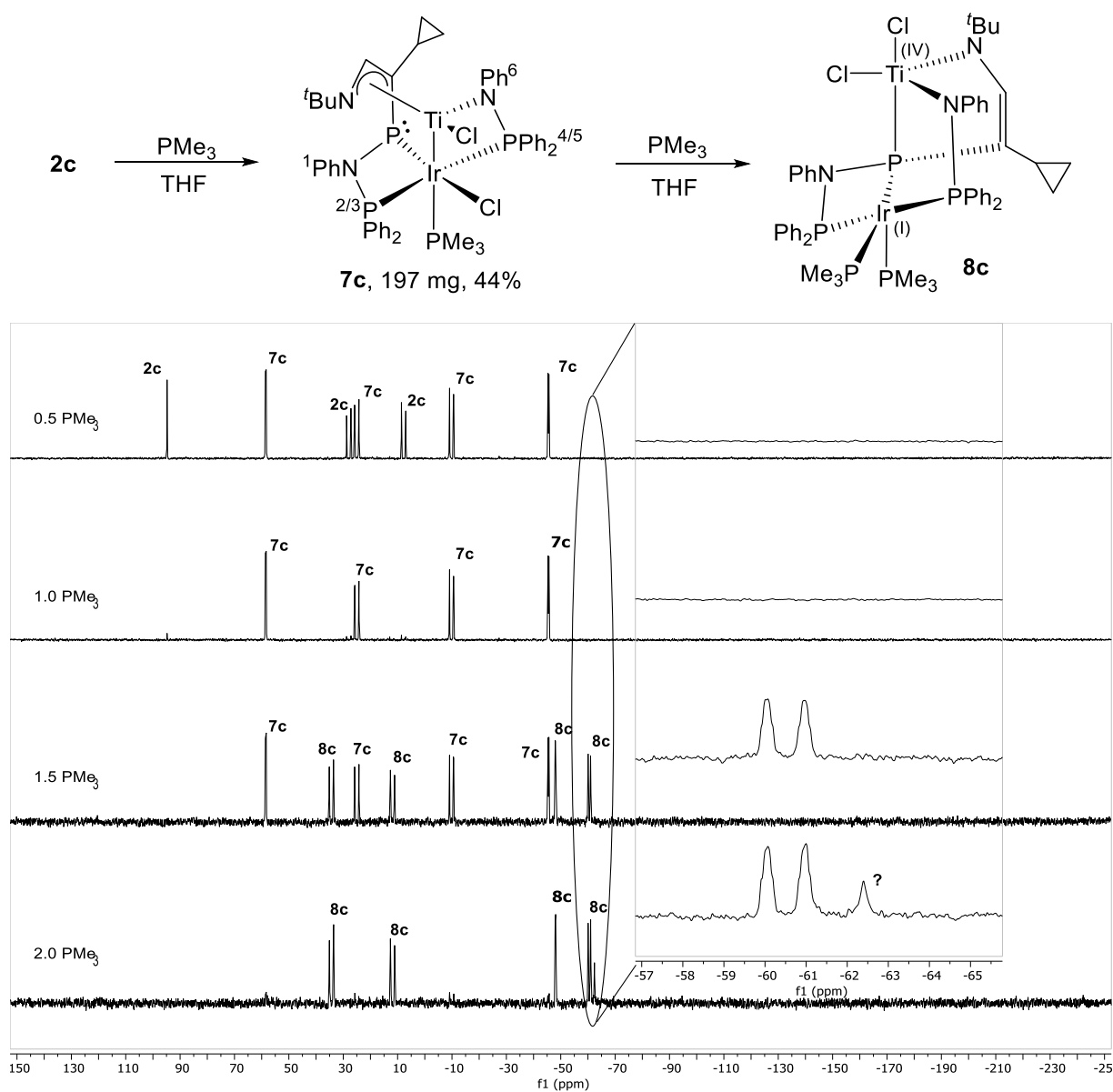
Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>o</sup>
C34	C35	C36	C37	1.2(6)
C35	C34	C39	C38	1.0(5)
C35	C34	P3	C28	-64.6(3)
C35	C34	P3	C40	39.7(3)
C35	C34	P3	Ir	167.3(3)
C35	C36	C37	C38	-1.3(6)
C36	C37	C38	C39	1.2(6)
C37	C38	C39	C34	-1.1(6)
C39	C34	C35	C36	-1.1(5)
C39	C34	P3	C28	119.5(3)
C39	C34	P3	C40	-136.1(3)
C39	C34	P3	Ir	-8.6(3)
C40	C41	C42	C43	-1.3(6)
C41	C40	C45	C44	-1.3(5)
C41	C40	P3	C28	148.8(3)
C41	C40	P3	C34	39.2(3)
C41	C40	P3	Ir	-86.3(3)
C41	C42	C43	C44	-0.5(6)
C42	C43	C44	C45	1.3(6)
C43	C44	C45	C40	-0.4(6)
C45	C40	C41	C42	2.1(5)
C45	C40	P3	C28	-34.3(3)
C45	C40	P3	C34	-143.8(3)
C45	C40	P3	Ir	90.7(3)
C46	C47	C48	C49	-1.2(6)
C47	C46	C51	C50	-1.7(6)
C47	C46	P4	C52	168.6(3)
C47	C46	P4	Ir	27.6(3)
C47	C46	P4	N3	-77.8(3)
C47	C48	C49	C50	-1.3(6)
C48	C49	C50	C51	2.3(6)
C49	C50	C51	C46	-0.8(6)
C51	C46	C47	C48	2.7(5)
C51	C46	P4	C52	-7.5(4)
C51	C46	P4	Ir	-148.5(3)
C51	C46	P4	N3	106.1(3)
C52	C53	C54	C55	0.2(6)
C53	C52	C57	C56	0.0(5)
C53	C52	P4	C46	-52.9(3)
C53	C52	P4	Ir	87.2(3)
C53	C52	P4	N3	-166.8(3)
C53	C54	C55	C56	0.2(6)
C54	C55	C56	C57	-0.4(6)
C55	C56	C57	C52	0.4(6)
C57	C52	C53	C54	-0.2(5)
C57	C52	P4	C46	132.4(3)
C57	C52	P4	Ir	-87.5(3)
C57	C52	P4	N3	18.4(3)
C58	C59	C60	C61	-0.5(6)
C58	N3	P1	C2	-63.2(3)
C58	N3	P1	Ir	167.7(3)
C58	N3	P1	Ti	45.7(3)
C58	N3	P4	C46	-45.5(3)
C58	N3	P4	C52	68.3(3)
C58	N3	P4	Ir	-167.6(3)
C59	C58	C63	C62	1.2(6)
C59	C58	N3	P1	169.4(3)
C59	C58	N3	P4	-21.4(5)
C59	C60	C61	C62	0.7(6)
C60	C61	C62	C63	0.0(6)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>o</sup>
C61	C62	C63	C58	-1.0(6)
C63	C58	C59	C60	-0.4(6)
C63	C58	N3	P1	-10.9(5)
C63	C58	N3	P4	158.3(3)
N1	C1	C2	C3	177.1(3)
N1	C1	C2	P1	-2.1(5)
N2	C10	C11	C12	179.0(3)
N2	C10	C15	C14	-178.3(4)
N3	C58	C59	C60	179.3(3)
N3	C58	C63	C62	-178.5(3)
P1	C2	C3	C4	128.4(4)
P1	C2	C3	C5	-160.3(3)
P1	N3	P4	C46	126.02(15)
P1	N3	P4	C52	-120.17(16)
P1	N3	P4	Ir	3.89(13)
P2	C16	C17	C18	175.1(4)
P2	C16	C21	C20	-176.0(3)
P2	C22	C23	C24	-171.7(3)
P2	C22	C27	C26	172.0(3)
P3	C28	C29	C30	-178.8(3)
P3	C28	C33	C32	179.4(3)
P3	C34	C35	C36	-176.9(3)
P3	C34	C39	C38	177.0(3)
P3	C40	C41	C42	179.2(3)
P3	C40	C45	C44	-178.3(3)
P4	C46	C47	C48	-173.7(3)
P4	C46	C51	C50	174.3(3)
P4	C52	C53	C54	-175.1(3)
P4	C52	C57	C56	174.8(3)
P4	N3	P1	C2	125.18(16)
P4	N3	P1	Ir	-3.88(13)
P4	N3	P1	Ti	-125.89(11)
Ti	N2	P2	C16	151.9(2)
Ti	N2	P2	C22	-97.8(2)
Ti	N2	P2	Ir	28.4(2)

4.4.3. Compounds **7c** & **8c**

The observation of complexes **7c** and **8c** in solution has been conducted by four successive additions of 10  $\mu\text{L}$  (0.5 eq) of a solution of  $\text{PMe}_3$  in  $\text{THF-d}_8$  (0.5 M) to complex **2c** (10.3 mg, 0.01 mmol, 1 eq) in an Ar glovebox, and monitored by  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR spectroscopy (Scheme 73). The reproducibility was confirmed by conducting this experiment two times. At 0.5  $\text{PMe}_3$ , **2c** and **7c** are observed. At 1.0  $\text{PMe}_3$ , **7c** is observed. At 1.5  $\text{PMe}_3$ , **7c** and **8c** are observed. At 2.0  $\text{PMe}_3$ , **8c** and an unknown byproduct are observed. The unknown signal (?) was not attributable to  $\text{PMe}_3$  as its chemical shift does not correspond to that of free  $\text{PMe}_3$ , it could not be washed with pentane nor toluene, and not such a significant excess could have been added.

Scheme 73:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectra superposition of successive additions of  $\text{PMe}_3$  to complex **2c**

## Chapitre II

### 4.4.3.1. Preparation of 7c

In an Ar glovebox, **2c** (400 mg, 0.388 mmol, 1 eq) and cold PMe<sub>3</sub> (40 μL, 0.388 mmol, 1 eq) were mixed in cold THF (5 mL). The mixture was stirred for 30 min and was evaporated to dryness. The residue was layered with toluene and filtered (2x10 mL) over a sintered glass frit. The solid was washed with pentane (5 mL) and dried on the frit, yielding compound **7c** as a dark red powder (197 mg, 46%).

**Elemental Analysis:** calculated for (C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>2</sub>IrN<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Ti)<sub>100</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>30</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>30</sub>: C, 53.56; H, 5.23; N, 3.63. Found: C, 52.77; H, 5.06; N, 3.56.

**IR (ATR):** 3049 (w), 2963 (w), 2907 (w), 1592 (m), 1483 (m), 1433 (m), 1364 (w), 1249 (s), 1187 (m), 1088 (m), 1030 (m), 1019 (m), 997 (m), 956 (m), 937 (m), 854 (m), 794 (s), 744 (s), 695 (s), 684 (s), 661 (m), 612 (m), 581 (m), 545 (m), 512 (s), 503 (s), 484 (s), 452 (b, m), 438 (m), 423 (m), 413 (m) cm<sup>-1</sup>.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K):** δ = 8.70 (m, 2H, *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 8.65 (m, 2H, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.71-7.62 (m, 3H, *p*-PPh<sup>4/5</sup> overlapping with *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.54-7.35 (m, 8H, *m*-PPh<sup>4/5</sup> overlapping with *p*-PPh<sup>4/5</sup>, *o*-PPh<sup>4/5</sup>, CHN and *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.26 (m, 2H, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.21-7.11 (m, 6H, *p*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with *p*-PPh<sup>2/3</sup>, *m*-PPh<sup>2/3</sup> and *o*-NPh<sup>1</sup>), 7.05 (m, 2H, *m*-NPh<sup>1</sup>), 6.87-6.79 (m, 3H, *m*-NPh<sup>6</sup> overlapping with *p*-NPh<sup>1</sup>), 6.71 (m, 1H, *p*-NPh<sup>6</sup>), 5.95 (m, 2H, *o*-NPh<sup>6</sup>), 1.11 (d, 9H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 9.80 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.93-0.86 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH overlapping with CH<sub>3</sub> of pentane), 0.82 (s, 9H, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.42 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.36 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.21 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (600 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.70 / 7.54-7.35 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 8.65 / 7.71-7.62 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.05 / 6.87-6.79 (*m*-NPh<sup>1</sup> / *p*-NPh<sup>1</sup>), 6.87-6.79 / 5.95 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *o*-NPh<sup>6</sup>), 6.71 / 6.87-6.79 (*p*-NPh<sup>6</sup> / *m*-NPh<sup>6</sup>), 1.06 / 0.36 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.93-0.86 / 0.42 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.93-0.86 / 0.21 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.42 / 0.21 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.70 / 136.1 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 8.70 / 131.3 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 8.65 / 139.9 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 8.65 / 133.1 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.71-7.62 / 139.9 (*p*-PPh<sup>4/5</sup> / *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.71-7.62 / 134.2-133.3 (*m*-PPh<sup>2/3</sup> / *i*-PPh), 7.71-7.62 / 128.9 (*m*-PPh<sup>2/3</sup> / *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.54-7.35 / 136.1 (*o*-PPh<sup>4/5</sup> / *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.54-7.35 / 108.9 (CHN / PCCHN), 7.54-7.35 / 60.4 (CHN / CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 7.54-7.35 / 18.7 (CHN / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 7.26 / 135.7 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.26 / 130.4 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.21-7.11 / 149.4 (*o*-NPh<sup>1</sup> / *i*-NPh<sup>1</sup>), 7.21-7.11 / 135.7 (*p*-PPh<sup>2/3</sup> / *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 7.21-7.11 / 130.4 (*m*-PPh<sup>4/5</sup> / *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.21-7.11 / 126.9 (*m*-PPh<sup>4/5</sup> / *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 7.21-7.11 / 122.7 (*o*-NPh<sup>1</sup> / *p*-NPh<sup>1</sup>), 7.05 / 149.4 (*m*-NPh<sup>1</sup> / *i*-NPh<sup>1</sup>), 7.05 / 128.7 (*m*-NPh<sup>1</sup> / *m*-NPh<sup>1</sup>), 6.87-6.79 / 147.1 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *i*-NPh<sup>6</sup>), 6.87-6.79 / 128.6 (*m*-NPh<sup>6</sup> / *m*-NPh<sup>6</sup>), 6.87-6.79 / 121.9 (*p*-NPh<sup>1</sup> / *o*-NPh<sup>1</sup>), 6.71 / 147.1 (*p*-NPh<sup>6</sup> / *i*-NPh<sup>6</sup>), 6.71 / 128.6 (*p*-NPh<sup>6</sup> / *m*-NPh<sup>6</sup>), 6.71 / 121.1 (*p*-NPh<sup>6</sup> / *o*-NPh<sup>6</sup>), 5.95 / 147.1 (*o*-NPh<sup>6</sup> / *i*-NPh<sup>6</sup>), 5.95 / 121.1 (*o*-NPh<sup>6</sup> / *o*-NPh<sup>6</sup>), 1.11 / 16.6 (P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.07

## Chapitre II

/ 8.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.93-0.86 / 143.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / CHN), 0.42 / 18.7 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.36 / 9.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.21 / 8.6 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K):** δ = 149.4 (m, *i*-NPh<sup>1</sup>), 147.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.8 Hz, *i*-NPh<sup>6</sup>), 143.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4.4 Hz, CHN), 139.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 15.5 Hz, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 137.9 (dm, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 43.3 Hz, *i*-PPh), 136.1 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 11.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 3.9 Hz, *o*-PPh<sup>4/5</sup>), 135.7 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 9.6 Hz, *o*-PPh<sup>2/3</sup>), 134.2-133.3 (m, *o*-PPh<sup>4/5</sup> overlapping with *i*-PPh), 133.1 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 132.8 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 51.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.1 Hz, *i*-PPh), 131.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh), 131.3 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.3 Hz, *p*-PPh<sup>4/5</sup>), 130.6 (dd, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 50.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5.7 Hz, *i*-PPh overlapping with *p*-PPh<sup>2/3</sup>), 130.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.2 Hz, *p*-PPh<sup>2/3</sup> overlapping with *i*-PPh), 129.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.1 Hz, *m*-PPh overlapping with CH<sub>Ar</sub> of toluene), 128.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.6 Hz, *m*-PPh<sup>2/3</sup>), 128.7 (s, *m*-NPh<sup>1</sup> overlapping with CH<sub>Ar</sub> of toluene), 128.6 (s, *m*-NPh<sup>6</sup>), 127.7 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 11.5 Hz, *m*-PPh), 126.9 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 10.3 Hz, *m*-PPh<sup>4/5</sup>), 122.7 (s, *p*-NPh<sup>1</sup>), 122.2 (s, *p*-NPh<sup>6</sup>), 121.9 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.7 Hz, *o*-NPh<sup>1</sup>), 121.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 9.4 Hz, *o*-NPh<sup>6</sup>), 108.9 (dm, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 91.7 Hz, PCCHN), 60.4 (s, C of N<sup>t</sup>Bu), 30.6 (s, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 18.7 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 46.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2.8 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 16.6 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 32.7 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 9.5 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 21.7 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 8.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 8.2 Hz, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P HMBC (400 MHz / 162 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.54-7.35 / 58.5 (CHN / PNPPH<sub>2</sub>), 1.11 / 58.5 (P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / PNPPH<sub>2</sub>), 0.93-0.86 / 58.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PNPPH<sub>2</sub>), 0.42 / 58.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PNPPH<sub>2</sub>), 0.36 / 58.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PNPPH<sub>2</sub>), 0.21 / 58.5 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / PNPPH<sub>2</sub>), 8.65 / 25.0 (*o*-PPh<sup>2/3</sup> / PNPPH<sub>2</sub>), 7.54-7.35 / 25.0 (CHN / PNPPH<sub>2</sub>), 1.11 / 25.0 (P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / PNPPH<sub>2</sub>), 8.70 / -9.8 (*o*-PPh / TiNPPH<sub>2</sub>), 5.95 / -9.8 (*o*-NPh<sup>6</sup> / TiNPPH<sub>2</sub>), 1.11 / -45.5 (P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / IrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 298 K):** δ = 58.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 67 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 9 Hz, PNPPH<sub>2</sub>), 25.0 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 310 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 9 Hz, PNPPH<sub>2</sub>), -9.8 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 310 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 24 Hz, TiNPPH<sub>2</sub>), -45.5 (ddd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 67 Hz, <sup>1</sup>J<sub>PP</sub> = 24 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 19 Hz, IrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



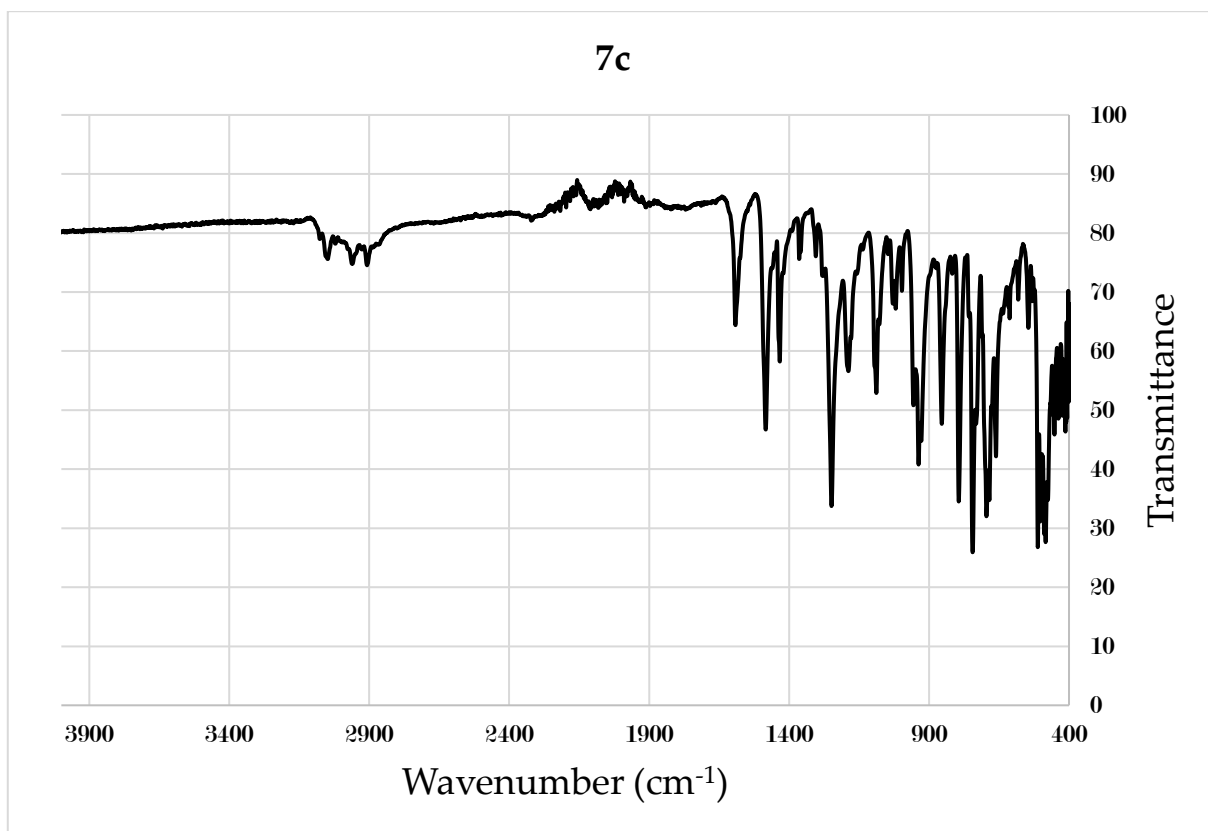


Figure 125: IR (ATR)

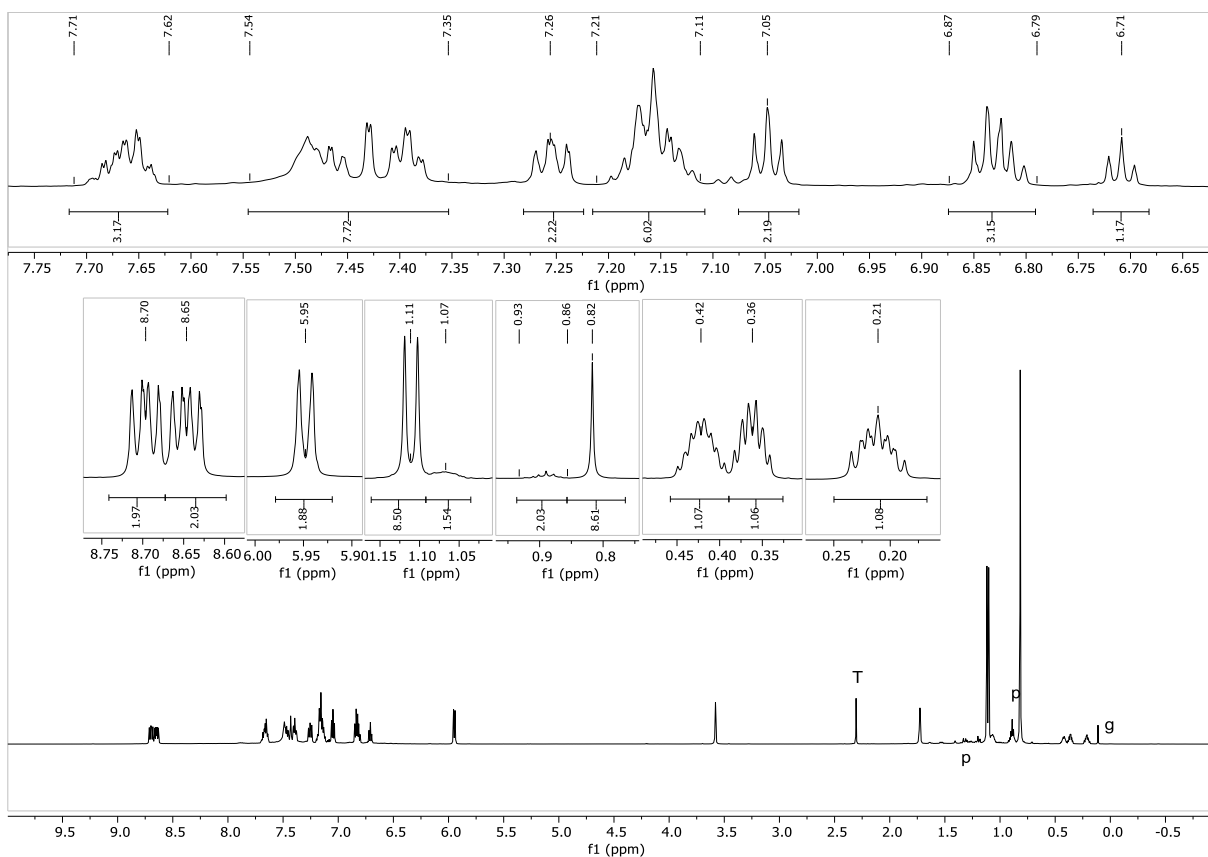


Figure 126:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)(p: pentane, g: grease, T: toluene)

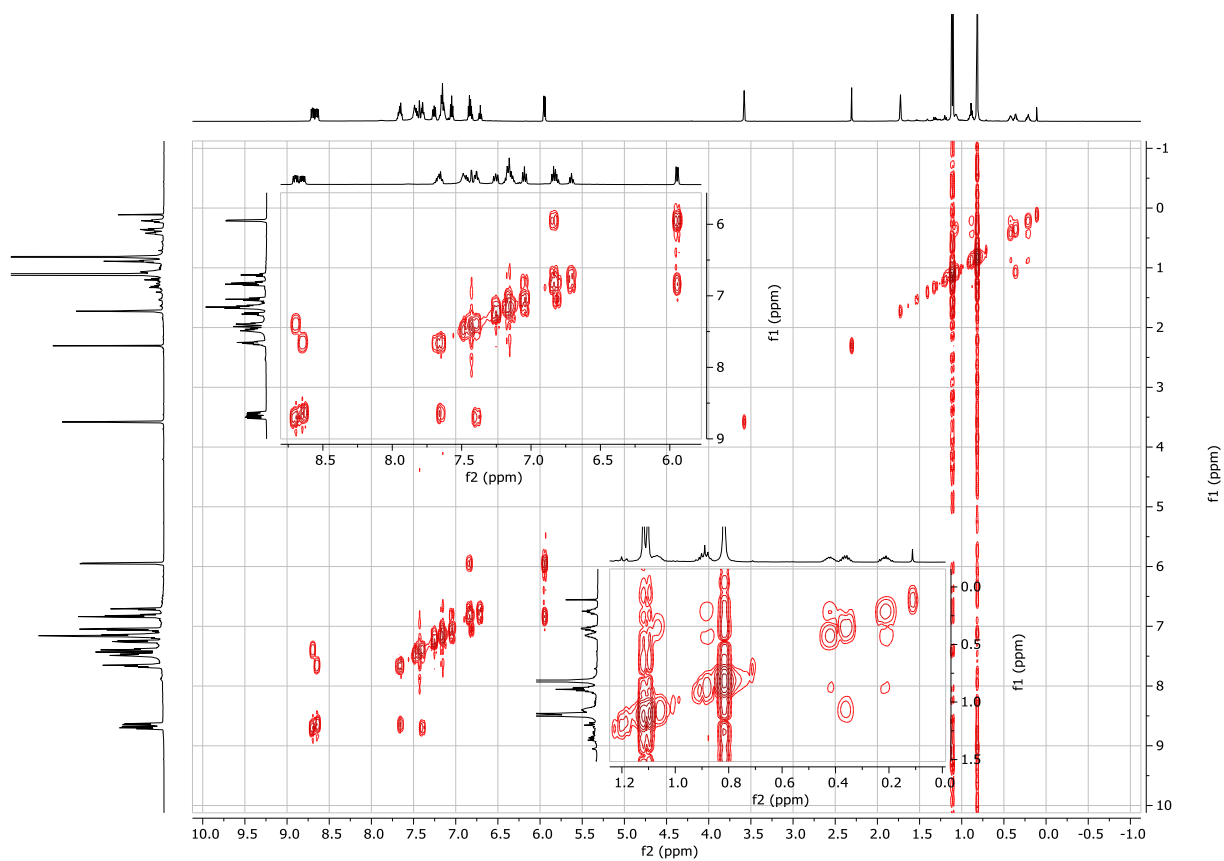


Figure 127:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

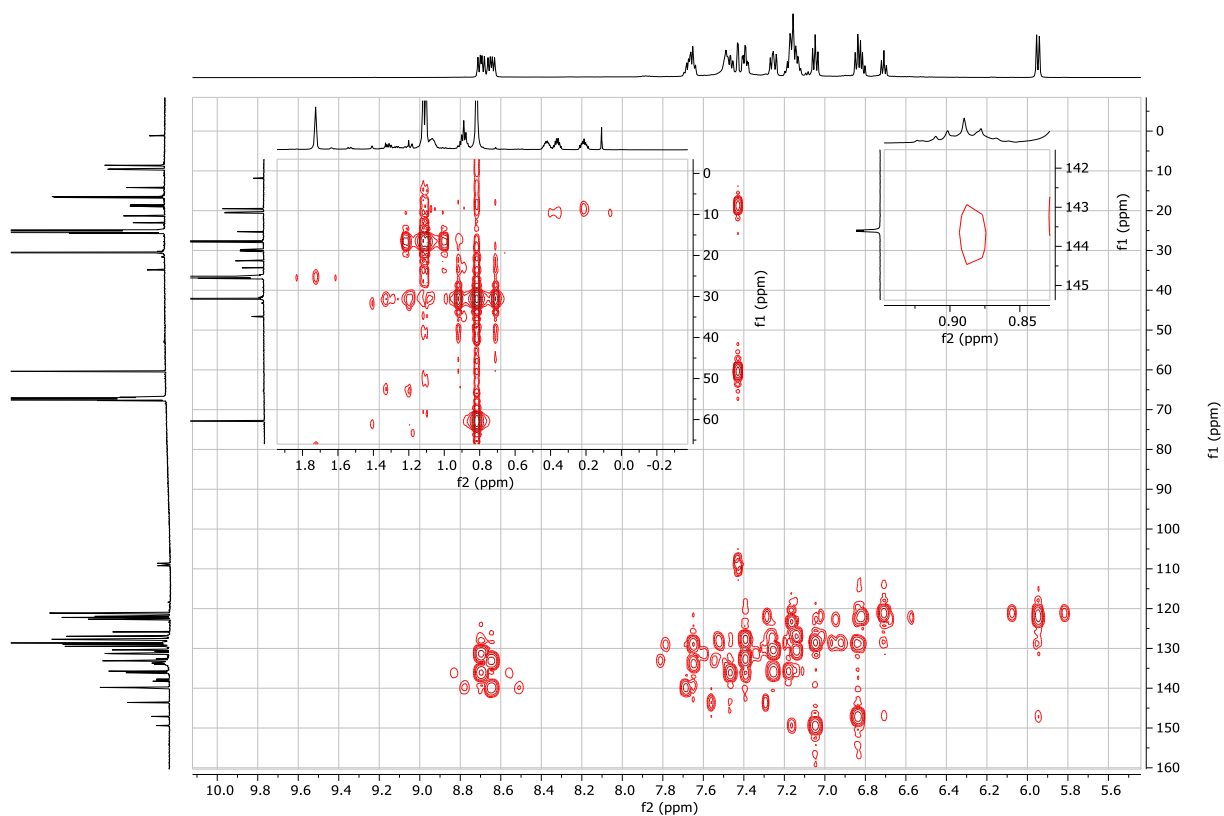


Figure 128:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

## Chapitre II

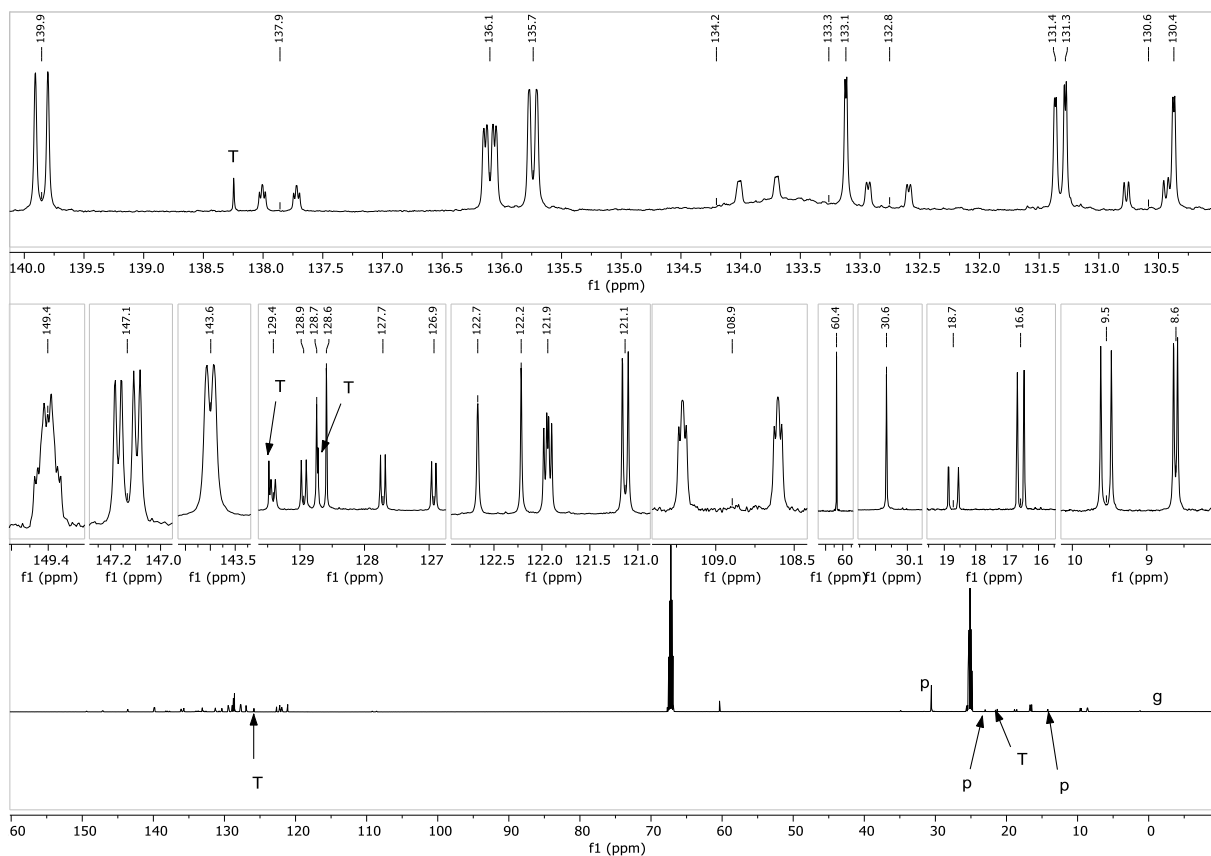


Figure 129:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)(p: pentane, T: toluene, g: grease)

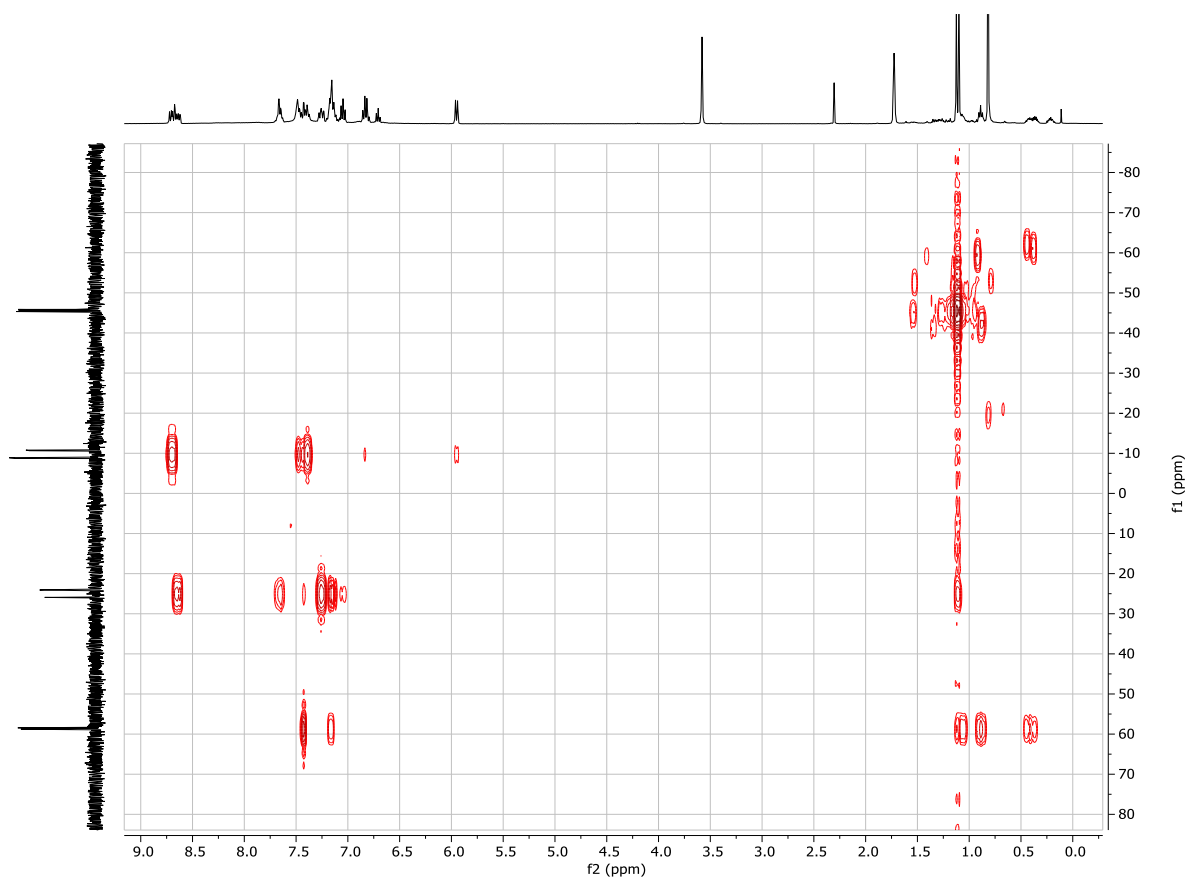


Figure 130:  $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$  HMBC (400 MHz / 162 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

## Chapitre II

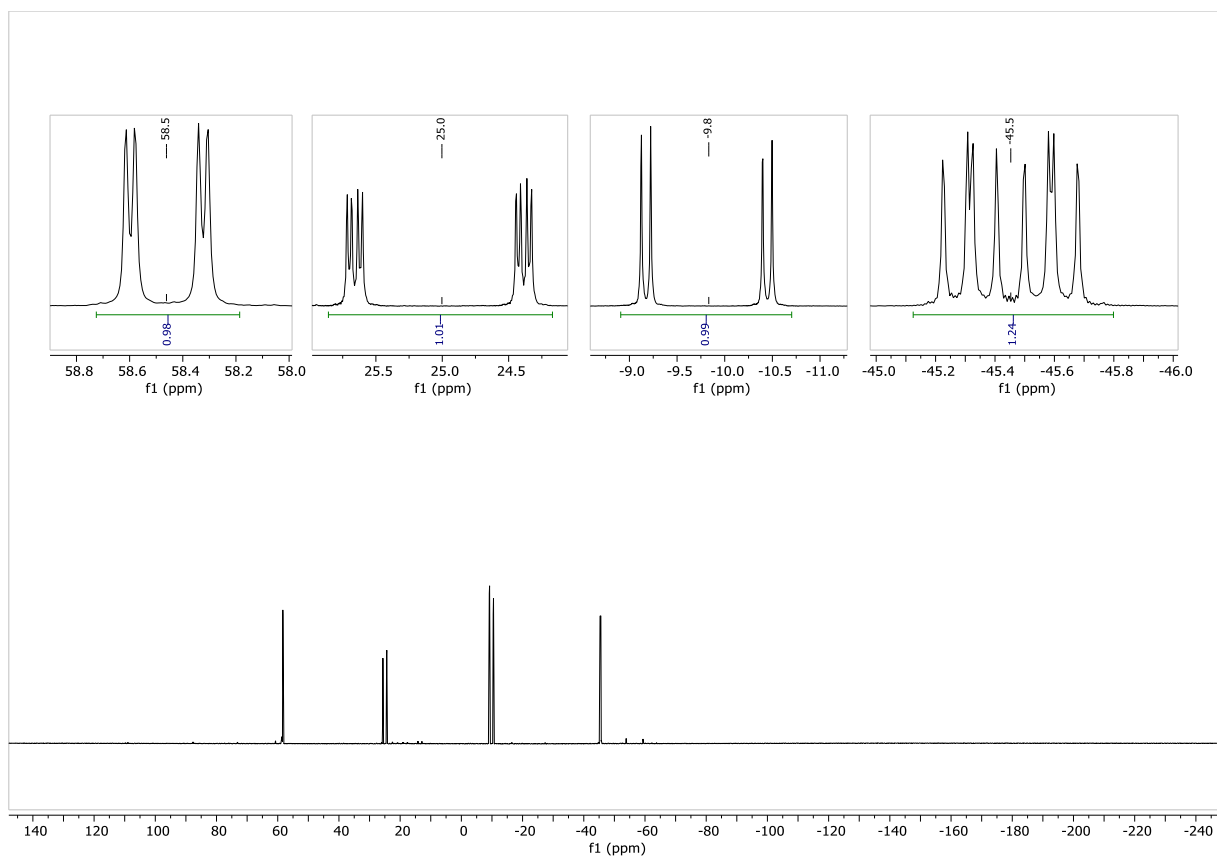


Figure 131:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

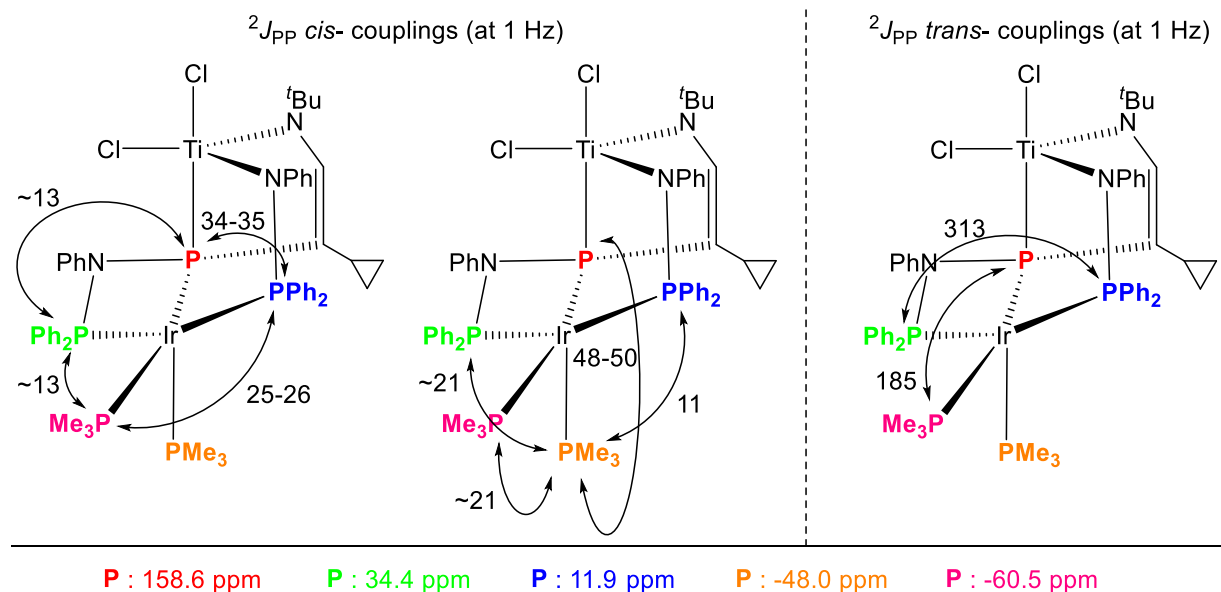
4.4.3.2. Spectroscopic characterization of **8c**

Dr. Adrien Normand realized a complementary spectroscopic study on an NMR sample prepared by adding excess  $\text{PMe}_3$  as a THF- $d_8$  solution to a solution of **2c** in THF- $d_8$  for *in-situ* measurements. The results are gathered below.

**$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):**  $\delta$  = 8.23-7.97 (m, 4H, *o*-PPh<sup>4/5</sup> overlapping with an unattributable signal), 7.67-7.54 (m, 4H, *H*-aromatic PPh signals), 7.43-7.05 (m, 13H, *H*-aromatic PPh signals overlapping with *H*-aromatic NPh signals), 6.77-6.56 (m, 8H, *H*-aromatic PPh signals overlapping with *H*-aromatic NPh signals and CHN), 1.99 (m, 1H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 1.21 (m, 9H,  $^2J_{\text{PH}} = 8.4$  Hz, *trans*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.12 (m, 9H,  $^2J_{\text{PH}} = 8.3$  Hz, *cis*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (m, 9H, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.62 (m, 2H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 0.23 (d, 2H,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 6.77-6.56 / 158.6 (CHN / PCCHN), 1.99 / 158.6 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PCCHN), 1.21 / 158.6 (*cis*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / PCCHN), 0.62 / 158.6 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PCCHN), 0.23 / 158.6 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PCCHN), 1.98 / 34.3 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PNPPh<sub>2</sub>), 8.23-7.97 / 11.9 (*o*-PPh / TiNPPh<sub>2</sub>), 1.21 / 11.9 (*trans*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / TiNPPh<sub>2</sub>), 1.12 / -48.0 (*cis*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / *cis*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.21 / -60.5 (*trans*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> / *trans*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):**  $\delta$  = 158.6 (dddd,  $^2J_{\text{PP}} = 185.0$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 47.7$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 34.3$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 13$  Hz, PCCHN), 34.4 (appt. ddt,  $^2J_{\text{PP}} = 312.6$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 21$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 2J_{\text{PP}} \approx 13$  Hz, PNPPh<sub>2</sub>), 11.9 (dddd,  $^2J_{\text{PP}} = 312.8$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 35.4$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 25.3$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 10.7$  Hz, TiNPPh<sub>2</sub>), -48.0 (appt. dtd,  $^2J_{\text{PP}} = 50.2$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 2J_{\text{PP}} \approx 21$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 11.3$  Hz, *cis*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -60.5 (dddd,  $^2J_{\text{PP}} = 184.8$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 25.9$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 21$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} \approx 13$  Hz, *trans*-PCCHNIrP(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).



## Chapitre II

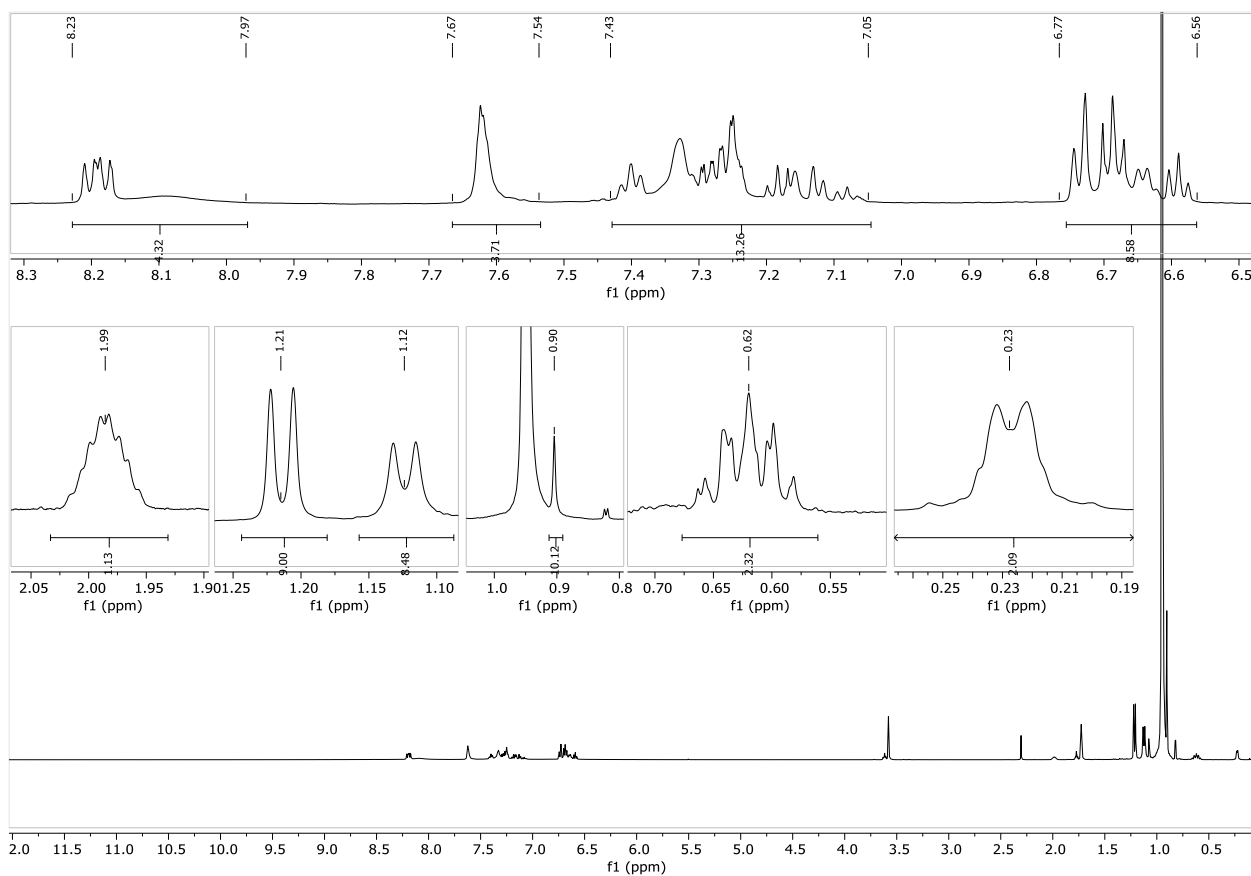


Figure 132:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)

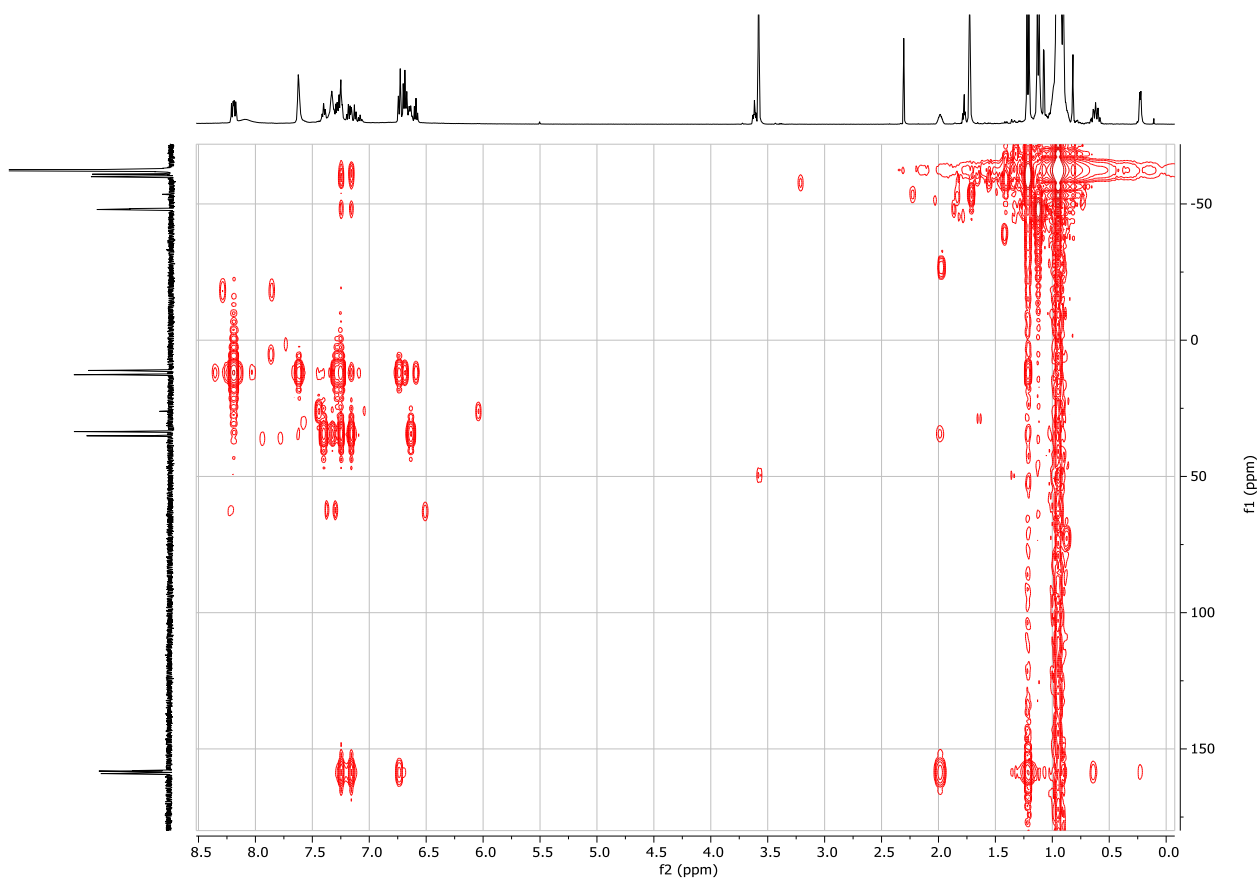


Figure 133:  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  HMBC (500 MHz / 202 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)

## Chapitre II

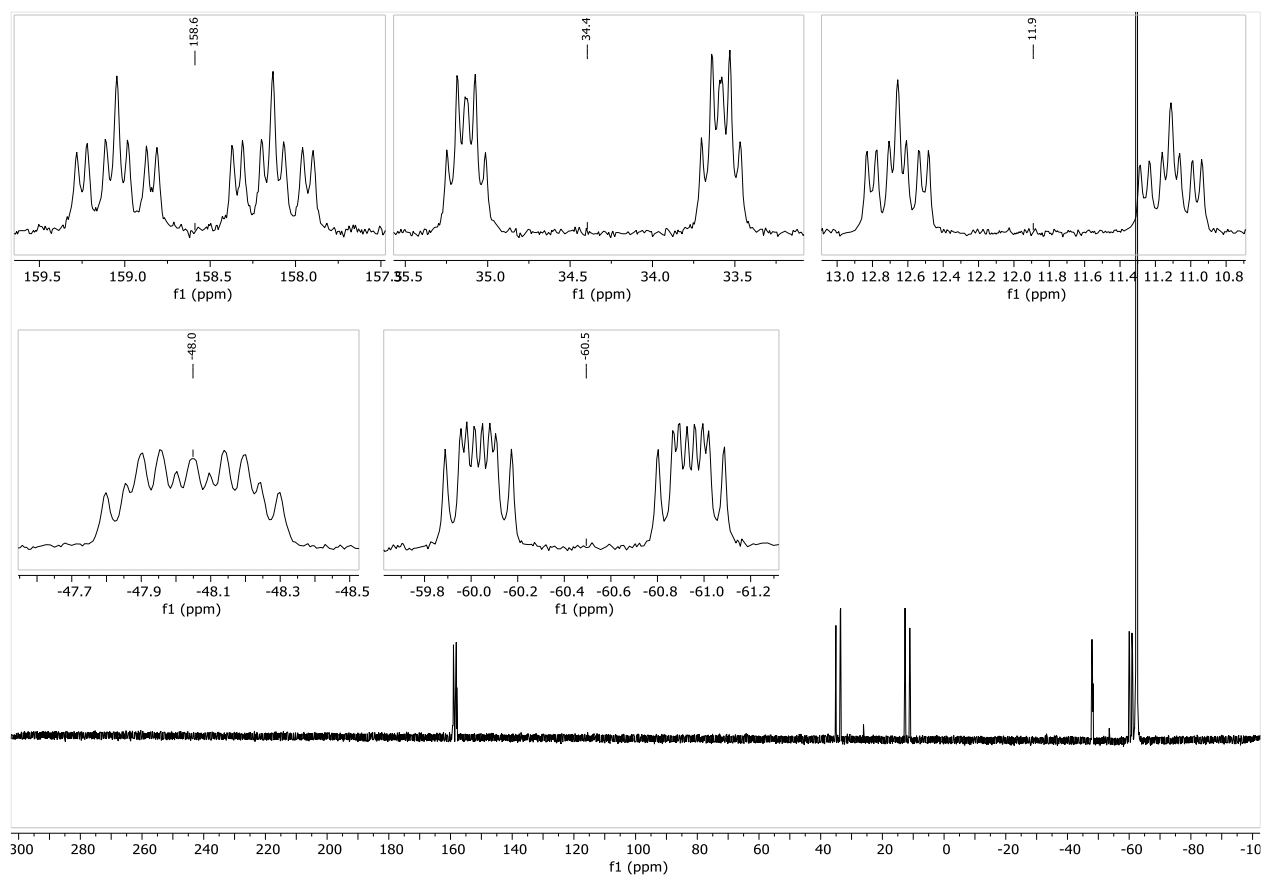
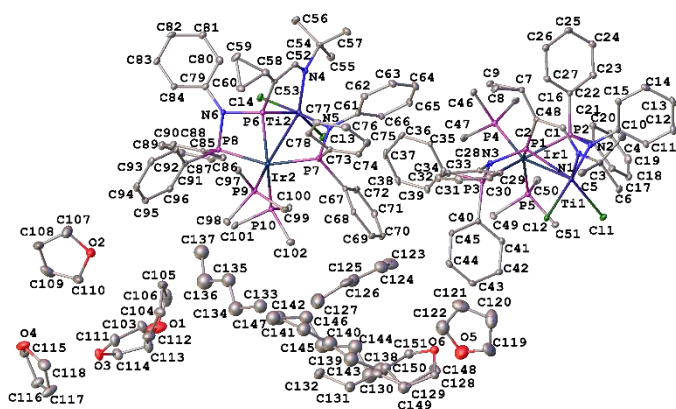


Figure 134:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

4.4.3.3. Structural characterization of **8c**

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single clear light green prism-shaped crystals of **8c** recrystallised from a mixture of tetrahydrofuran and pentane by slow evaporation. A suitable crystal with dimensions  $0.30 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker APEX-II CCD diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 115.0 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** 2018/2 (Sheldrick, 2018) solution program using Intrinsic Phasing solution method and by using **Olex2** 1.3 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with **ShelXL** 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{68}\text{H}_{99.74}\text{Cl}_2\text{IrN}_3\text{O}_{2.54}\text{P}_5\text{Ti}$ ,  $M_r = 1465.87$ , monoclinic,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 24.7305(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 19.9702(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 28.9708(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 14115.8(7) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 115.0 \text{ K}$ ,  $Z = 8$ ,  $Z' = 2$ ,  $\nu(\text{Mo K}\alpha) = 2.230$ , 237014 reflections measured, 24834 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0789$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.1375 (all data) and  $R_1$  was 0.0608 ( $I \geq 2 \sigma(I)$ ).

Compound	<b>8c</b>
Formula	$\text{C}_{68}\text{H}_{99.74}\text{Cl}_2\text{IrN}_3\text{O}_{2.54}\text{P}_5\text{Ti}$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.380
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.230
Formula Weight	1465.87
Colour	clear light green
Shape	prism-shaped
Size/ $\text{mm}^3$	$0.30 \times 0.25 \times 0.10$
$T/\text{K}$	115.0
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	24.7305(7)
$b/\text{\AA}$	19.9702(6)
$c/\text{\AA}$	28.9708(8)
$\alpha^\circ$	90
$\beta^\circ$	99.400(2)
$\gamma^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	14115.8(7)
$Z$	8
$Z'$	2
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha_1$
$\Theta_{\text{min}}/^\circ$	0.835
$\Theta_{\text{max}}/^\circ$	25.000
Measured Refl's.	237014
Indep't Refl's	24834
Refl's $I \geq 2 \sigma(I)$	20002
$R_{\text{int}}$	0.0789
Parameters	1553
Restraints	481
Largest Peak	3.274
Deepest Hole	-3.939
GooF	1.230
$wR_2$ (all data)	0.1375
$wR_2$	0.1301
$R_1$ (all data)	0.0800
$R_1$	0.0608



## Chapitre II

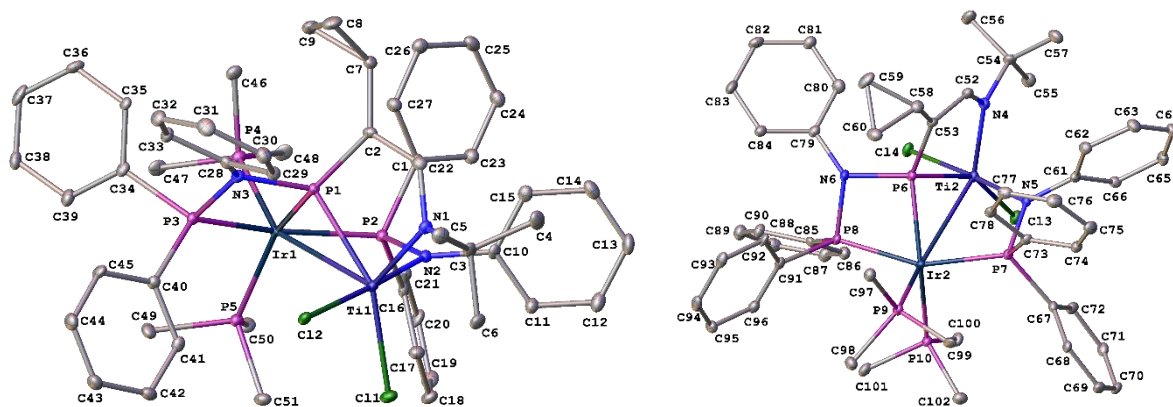
A clear light green prism-shaped crystal with dimensions  $0.30 \times 0.25 \times 0.10 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker APEX-II CCD diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 115.0 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\varphi = 25.000^\circ$  ( $0.84 \text{ \AA}$ ).

The unit cell was refined using DENZO-SMN (Otwinowski & Minor, 1997) on 9775 reflections, 4% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using DENZO-SMN (Otwinowski & Minor, 1997). The final completeness is 99.80 % out to  $25.000^\circ$  in  $\varphi$ . SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0771 before and 0.0604 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.7813. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $2.230 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.230 and 0.295.

The structure was solved and the space group  $P2_1/c$  (# 14) determined by the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) structure solution program using using Intrinsic Phasing solution method and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of **ShelXL** 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. The solvent part is complex, but rather to use the squeeze procedure, we propose a model with six tetrahydrofuran and five pentane positions. Some of these positions are disordered with a refined multiplicity. The thermal parameters were refined either isotropically or anisotropically. Some geometrical constraints were also used when necessary.



**Table 4.4.3.3.a:** Bond Lengths in  $\text{\AA}$  for **8c**.

Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$	Atom	Atom	Length/ $\text{\AA}$
Ir1	Ti1	3.1394(15)	Ti1	N1	2.043(7)
Ir1	P1	2.297(2)	Ti1	N2	2.015(7)
Ir1	P2	2.323(2)	P1	N3	1.745(7)
Ir1	P3	2.346(2)	P1	C2	1.765(8)
Ir1	P4	2.389(2)	P2	N2	1.666(7)
Ir1	P5	2.355(2)	P2	C16	1.826(8)
Ti1	C11	2.412(2)	P2	C22	1.842(8)
Ti1	C12	2.368(2)	P3	N3	1.710(7)
Ti1	P1	2.396(2)	P3	C34	1.835(8)

## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
P3	C40	1.826(8)	Ir2	P10	2.361(2)
P4	C46	1.828(9)	Ti2	Cl3	2.412(3)
P4	C47	1.836(9)	Ti2	Cl4	2.364(3)
P4	C48	1.869(8)	Ti2	P6	2.399(3)
P5	C49	1.841(9)	Ti2	N4	2.043(7)
P5	C50	1.833(9)	Ti2	N5	2.010(7)
P5	C51	1.819(9)	P6	N6	1.745(7)
N1	C1	1.362(10)	P6	C53	1.769(8)
N1	C3	1.492(10)	P7	N5	1.669(7)
N2	C10	1.432(10)	P7	C67	1.828(8)
N3	C28	1.440(10)	P7	C73	1.828(9)
C1	C2	1.394(11)	P8	N6	1.712(7)
C2	C7	1.487(11)	P8	C85	1.817(9)
C3	C4	1.534(12)	P8	C91	1.832(8)
C3	C5	1.535(13)	P9	C97	1.831(9)
C3	C6	1.532(12)	P9	C98	1.834(9)
C7	C8	1.520(12)	P9	C99	1.786(9)
C7	C9	1.501(12)	P10	C100	1.839(9)
C8	C9	1.486(13)	P10	C101	1.815(9)
C10	C11	1.393(12)	P10	C102	1.825(9)
C10	C15	1.394(12)	N4	C52	1.380(11)
C11	C12	1.381(12)	N4	C54	1.501(11)
C12	C13	1.384(14)	N5	C61	1.443(10)
C13	C14	1.387(14)	N6	C79	1.426(11)
C14	C15	1.384(12)	C52	C53	1.375(12)
C16	C17	1.386(12)	C53	C58	1.501(12)
C16	C21	1.410(12)	C54	C55	1.525(13)
C17	C18	1.387(12)	C54	C56	1.533(12)
C18	C19	1.403(13)	C54	C57	1.526(13)
C19	C20	1.361(13)	C58	C59	1.503(12)
C20	C21	1.380(12)	C58	C60	1.494(13)
C22	C23	1.403(12)	C59	C60	1.478(14)
C22	C27	1.379(12)	C61	C62	1.393(12)
C23	C24	1.375(13)	C61	C66	1.396(12)
C24	C25	1.380(13)	C62	C63	1.391(12)
C25	C26	1.378(13)	C63	C64	1.383(13)
C26	C27	1.386(12)	C64	C65	1.385(13)
C28	C29	1.382(11)	C65	C66	1.392(12)
C28	C33	1.420(11)	C67	C68	1.397(12)
C29	C30	1.385(12)	C67	C72	1.412(12)
C30	C31	1.386(13)	C68	C69	1.406(12)
C31	C32	1.377(13)	C69	C70	1.385(13)
C32	C33	1.392(12)	C70	C71	1.379(13)
C34	C35	1.392(11)	C71	C72	1.391(12)
C34	C39	1.382(12)	C73	C74	1.400(12)
C35	C36	1.366(11)	C73	C78	1.416(12)
C36	C37	1.392(13)	C74	C75	1.402(13)
C37	C38	1.382(14)	C75	C76	1.385(13)
C38	C39	1.406(12)	C76	C77	1.375(13)
C40	C41	1.409(12)	C77	C78	1.375(12)
C40	C45	1.394(11)	C79	C80	1.395(13)
C41	C42	1.380(12)	C79	C84	1.391(12)
C42	C43	1.385(13)	C80	C81	1.378(13)
C43	C44	1.374(13)	C81	C82	1.381(13)
C44	C45	1.376(12)	C82	C83	1.386(14)
Ir2	Ti2	3.1575(15)	C83	C84	1.393(12)
Ir2	P6	2.304(2)	C85	C86	1.407(12)
Ir2	P7	2.325(2)	C85	C90	1.388(12)
Ir2	P8	2.338(2)	C86	C87	1.387(13)
Ir2	P9	2.387(2)	C87	C88	1.389(13)

## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C88	C89	1.399(13)	C124	C125	1.426(16)
C89	C90	1.358(13)	C125	C126	1.453(16)
C91	C92	1.392(12)	C126	C127	1.539(17)
C91	C96	1.380(12)	C138	C139	1.528(19)
C92	C93	1.399(12)	C139	C140	1.443(18)
C93	C94	1.373(14)	C140	C141	1.450(18)
C94	C95	1.370(14)	C141	C142	1.543(19)
C95	C96	1.405(12)	C143	C144	1.527(19)
O1	C103	1.401(11)	C144	C145	1.442(18)
O1	C106	1.401(12)	C145	C146	1.437(18)
C103	C104	1.472(11)	C146	C147	1.546(18)
C104	C105	1.489(12)	O5	C119	1.408(13)
C105	C106	1.475(12)	O5	C122	1.412(13)
O2	C107	1.411(11)	C119	C120	1.433(14)
O2	C110	1.402(11)	C120	C121	1.471(16)
C107	C108	1.457(12)	C121	C122	1.450(14)
C108	C109	1.498(14)	C128	C129	1.550(17)
C109	C110	1.460(13)	C129	C130	1.461(16)
O3	C111	1.419(10)	C130	C131	1.465(16)
O3	C114	1.418(10)	C131	C132	1.530(16)
C111	C112	1.471(11)	O6	C148	1.411(14)
C112	C113	1.495(12)	O6	C151	1.418(14)
C113	C114	1.475(11)	C148	C149	1.466(15)
O4	C115	1.407(11)	C149	C150	1.495(17)
O4	C118	1.427(11)	C150	C151	1.467(15)
C115	C116	1.471(11)	C133	C134	1.532(18)
C116	C117	1.480(12)	C134	C135	1.455(18)
C117	C118	1.457(12)	C135	C136	1.454(18)
C123	C124	1.518(17)	C136	C137	1.535(18)

**Table 4.4.3.3.b:** Bond Angles in ° for **8c**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
P1	Ir1	Ti1	49.38(6)	N1	Ti1	P1	78.1(2)
P1	Ir1	P2	88.44(7)	N2	Ti1	Ir1	73.32(19)
P1	Ir1	P3	68.88(7)	N2	Ti1	Cl1	93.7(2)
P1	Ir1	P4	115.93(7)	N2	Ti1	Cl2	177.0(2)
P1	Ir1	P5	148.21(8)	N2	Ti1	P1	87.8(2)
P2	Ir1	Ti1	66.60(6)	N2	Ti1	N1	87.5(3)
P2	Ir1	P3	156.83(8)	Ir1	P1	Ti1	83.93(8)
P2	Ir1	P4	96.61(8)	N3	P1	Ir1	95.5(2)
P2	Ir1	P5	98.17(7)	N3	P1	Ti1	124.4(2)
P3	Ir1	Ti1	93.81(6)	N3	P1	C2	111.7(3)
P3	Ir1	P4	97.59(7)	C2	P1	Ir1	139.6(3)
P3	Ir1	P5	98.92(7)	C2	P1	Ti1	102.7(3)
P4	Ir1	Ti1	155.66(6)	N2	P2	Ir1	105.8(2)
P5	Ir1	Ti1	105.14(6)	N2	P2	C16	106.3(4)
P5	Ir1	P4	94.28(8)	N2	P2	C22	104.3(4)
Cl1	Ti1	Ir1	107.93(7)	C16	P2	Ir1	119.8(3)
Cl2	Ti1	Ir1	103.74(7)	C16	P2	C22	103.1(4)
Cl2	Ti1	Cl1	87.72(9)	C22	P2	Ir1	116.1(3)
Cl2	Ti1	P1	89.73(8)	N3	P3	Ir1	94.8(2)
P1	Ti1	Ir1	46.69(6)	N3	P3	C34	106.7(4)
P1	Ti1	Cl1	152.78(10)	N3	P3	C40	107.7(4)
N1	Ti1	Ir1	120.88(19)	C34	P3	Ir1	120.0(3)
N1	Ti1	Cl1	129.1(2)	C40	P3	Ir1	125.3(3)
N1	Ti1	Cl2	93.6(2)	C40	P3	C34	100.5(4)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C46	P4	Ir1	121.3(3)
C46	P4	C47	98.4(4)
C46	P4	C48	98.7(4)
C47	P4	Ir1	118.3(3)
C47	P4	C48	98.2(4)
C48	P4	Ir1	117.4(3)
C49	P5	Ir1	114.7(3)
C50	P5	Ir1	119.2(3)
C50	P5	C49	99.8(4)
C51	P5	Ir1	120.4(3)
C51	P5	C49	99.7(4)
C51	P5	C50	99.2(4)
C1	N1	Ti1	120.4(5)
C1	N1	C3	115.7(7)
C3	N1	Ti1	123.9(5)
P2	N2	Ti1	113.0(3)
C10	N2	Ti1	125.0(5)
C10	N2	P2	122.0(6)
P3	N3	P1	99.0(3)
C28	N3	P1	124.5(5)
C28	N3	P3	130.0(5)
N1	C1	C2	125.1(7)
C1	C2	P1	109.0(6)
C1	C2	C7	120.3(7)
C7	C2	P1	130.6(6)
N1	C3	C4	112.3(7)
N1	C3	C5	109.4(7)
N1	C3	C6	107.9(7)
C4	C3	C5	110.6(8)
C6	C3	C4	107.6(7)
C6	C3	C5	109.1(7)
C2	C7	C8	119.4(8)
C2	C7	C9	120.7(7)
C9	C7	C8	58.9(6)
C9	C8	C7	59.9(6)
C8	C9	C7	61.2(6)
C11	C10	N2	120.1(7)
C11	C10	C15	118.3(8)
C15	C10	N2	121.6(7)
C12	C11	C10	121.0(9)
C11	C12	C13	120.0(9)
C12	C13	C14	119.9(8)
C15	C14	C13	119.9(9)
C14	C15	C10	120.9(9)
C17	C16	P2	118.4(7)
C17	C16	C21	117.6(8)
C21	C16	P2	123.9(7)
C16	C17	C18	121.1(9)
C17	C18	C19	120.0(9)
C20	C19	C18	119.5(9)
C19	C20	C21	120.7(9)
C20	C21	C16	121.1(9)
C23	C22	P2	123.4(6)
C27	C22	P2	118.7(6)
C27	C22	C23	117.4(8)
C24	C23	C22	120.6(8)
C23	C24	C25	120.3(9)
C26	C25	C24	120.4(9)
C25	C26	C27	118.5(8)
C22	C27	C26	122.6(8)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C29	C28	N3	120.9(7)
C29	C28	C33	119.8(8)
C33	C28	N3	119.2(7)
C28	C29	C30	120.0(8)
C29	C30	C31	120.8(9)
C32	C31	C30	119.7(8)
C31	C32	C33	121.0(8)
C32	C33	C28	118.7(8)
C35	C34	P3	121.2(6)
C39	C34	P3	119.5(7)
C39	C34	C35	119.2(8)
C36	C35	C34	121.3(8)
C35	C36	C37	119.8(8)
C38	C37	C36	120.0(8)
C37	C38	C39	119.7(8)
C34	C39	C38	120.0(9)
C41	C40	P3	119.3(6)
C45	C40	P3	121.9(6)
C45	C40	C41	118.8(8)
C42	C41	C40	120.7(8)
C41	C42	C43	119.6(8)
C44	C43	C42	119.9(8)
C43	C44	C45	121.5(8)
C44	C45	C40	119.5(8)
P6	Ir2	Ti2	49.12(6)
P6	Ir2	P7	88.58(8)
P6	Ir2	P8	68.90(8)
P6	Ir2	P9	115.46(8)
P6	Ir2	P10	148.48(8)
P7	Ir2	Ti2	66.80(6)
P7	Ir2	P8	156.93(8)
P7	Ir2	P9	96.72(8)
P7	Ir2	P10	97.84(7)
P8	Ir2	Ti2	93.50(6)
P8	Ir2	P9	97.51(8)
P8	Ir2	P10	99.04(8)
P9	Ir2	Ti2	155.32(6)
P10	Ir2	Ti2	105.52(6)
P10	Ir2	P9	94.50(8)
Cl3	Ti2	Ir2	107.63(7)
Cl4	Ti2	Ir2	103.90(7)
Cl4	Ti2	Cl3	87.33(9)
Cl4	Ti2	P6	89.61(9)
P6	Ti2	Ir2	46.57(6)
P6	Ti2	Cl3	152.12(10)
N4	Ti2	Ir2	120.7(2)
N4	Ti2	Cl3	129.5(2)
N4	Ti2	Cl4	94.2(2)
N4	Ti2	P6	78.4(2)
N5	Ti2	Ir2	72.62(19)
N5	Ti2	Cl3	94.19(19)
N5	Ti2	Cl4	176.5(2)
N5	Ti2	P6	87.56(19)
N5	Ti2	N4	87.3(3)
Ir2	P6	Ti2	84.31(8)
N6	P6	Ir2	95.4(2)
N6	P6	Ti2	123.7(3)
N6	P6	C53	112.2(4)
C53	P6	Ir2	139.3(3)
C53	P6	Ti2	102.7(3)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
N5	P7	Ir2	105.1(2)
N5	P7	C67	106.9(4)
N5	P7	C73	103.6(4)
C67	P7	Ir2	119.0(3)
C67	P7	C73	102.8(4)
C73	P7	Ir2	118.0(3)
N6	P8	Ir2	95.2(2)
N6	P8	C85	108.5(4)
N6	P8	C91	106.9(4)
C85	P8	Ir2	124.7(3)
C85	P8	C91	99.2(4)
C91	P8	Ir2	121.0(3)
C97	P9	Ir2	120.6(3)
C97	P9	C98	99.1(4)
C98	P9	Ir2	117.7(3)
C99	P9	Ir2	116.1(3)
C99	P9	C97	100.1(4)
C99	P9	C98	99.4(4)
C100	P10	Ir2	120.5(3)
C101	P10	Ir2	114.0(3)
C101	P10	C100	99.5(4)
C101	P10	C102	100.2(4)
C102	P10	Ir2	120.0(3)
C102	P10	C100	99.0(4)
C52	N4	Ti2	119.2(6)
C52	N4	C54	116.2(7)
C54	N4	Ti2	124.6(5)
P7	N5	Ti2	114.3(3)
C61	N5	Ti2	123.8(5)
C61	N5	P7	121.8(6)
P8	N6	P6	98.9(4)
C79	N6	P6	125.5(6)
C79	N6	P8	129.0(6)
C53	C52	N4	125.8(8)
C52	C53	P6	109.3(6)
C52	C53	C58	120.4(8)
C58	C53	P6	130.2(6)
N4	C54	C55	107.6(7)
N4	C54	C56	108.3(7)
N4	C54	C57	113.1(8)
C55	C54	C56	108.7(8)
C55	C54	C57	108.7(8)
C57	C54	C56	110.3(8)
C53	C58	C59	120.7(8)
C60	C58	C53	120.5(8)
C60	C58	C59	59.1(6)
C60	C59	C58	60.1(6)
C59	C60	C58	60.8(6)
C62	C61	N5	121.9(8)
C62	C61	C66	118.6(8)
C66	C61	N5	119.5(7)
C63	C62	C61	120.4(8)
C64	C63	C62	121.2(9)
C63	C64	C65	118.3(8)
C64	C65	C66	121.4(8)
C65	C66	C61	120.1(8)
C68	C67	P7	123.3(6)
C68	C67	C72	118.4(8)
C72	C67	P7	118.2(7)
C67	C68	C69	121.0(8)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C70	C69	C68	118.9(8)
C71	C70	C69	121.3(8)
C70	C71	C72	119.9(9)
C71	C72	C67	120.4(8)
C74	C73	P7	123.3(7)
C74	C73	C78	117.3(8)
C78	C73	P7	118.7(6)
C73	C74	C75	120.9(8)
C76	C75	C74	119.7(9)
C77	C76	C75	120.5(9)
C78	C77	C76	120.3(9)
C77	C78	C73	121.4(8)
C80	C79	N6	120.1(8)
C84	C79	N6	121.8(8)
C84	C79	C80	118.1(8)
C81	C80	C79	120.4(9)
C80	C81	C82	121.5(9)
C81	C82	C83	118.8(9)
C82	C83	C84	120.0(9)
C79	C84	C83	121.1(9)
C86	C85	P8	119.3(7)
C90	C85	P8	123.1(7)
C90	C85	C86	117.4(8)
C87	C86	C85	120.1(8)
C86	C87	C88	120.8(9)
C87	C88	C89	119.1(9)
C90	C89	C88	119.4(9)
C89	C90	C85	123.1(9)
C92	C91	P8	121.1(7)
C96	C91	P8	119.2(7)
C96	C91	C92	119.7(8)
C91	C92	C93	120.0(9)
C94	C93	C92	119.6(9)
C95	C94	C93	121.0(9)
C94	C95	C96	119.7(9)
C91	C96	C95	120.0(9)
C103	O1	C106	109.7(9)
O1	C103	C104	107.6(9)
C103	C104	C105	104.6(8)
C106	C105	C104	103.7(8)
O1	C106	C105	108.3(9)
C110	O2	C107	108.9(8)
O2	C107	C108	108.4(9)
C107	C108	C109	104.1(9)
C110	C109	C108	103.7(9)
O2	C110	C109	107.2(9)
C114	O3	C111	108.7(7)
O3	C111	C112	107.7(8)
C111	C112	C113	102.7(8)
C114	C113	C112	103.4(8)
O3	C114	C113	106.8(8)
C115	O4	C118	107.4(8)
O4	C115	C116	107.6(8)
C115	C116	C117	106.3(8)
C118	C117	C116	105.6(9)
O4	C118	C117	107.9(9)
C125	C124	C123	119.9(17)
C124	C125	C126	116.2(17)
C125	C126	C127	111.4(17)
C140	C139	C138	118(2)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C139	C140	C141	117(3)	C129	C130	C131	115.6(16)
C140	C141	C142	115(2)	C130	C131	C132	116.3(15)
C145	C144	C143	115(2)	C148	O6	C151	106.9(14)
C146	C145	C144	123(3)	O6	C148	C149	107.6(14)
C145	C146	C147	115(2)	C148	C149	C150	105.1(14)
C119	O5	C122	109.4(12)	C151	C150	C149	103.6(16)
O5	C119	C120	107.2(12)	O6	C151	C150	104.6(14)
C119	C120	C121	106.9(12)	C135	C134	C133	114(2)
C122	C121	C120	106.1(11)	C136	C135	C134	116(2)
O5	C122	C121	107.6(12)	C135	C136	C137	114(2)
C130	C129	C128	115.4(17)				

**Table 4.4.3.3.c:** Torsion Angles in ° for **8c**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Ir1	P1	N3	P3	11.6(3)
Ir1	P1	N3	C28	165.5(6)
Ir1	P1	C2	C1	-111.8(6)
Ir1	P1	C2	C7	69.4(9)
Ir1	P2	N2	Ti1	11.8(4)
Ir1	P2	N2	C10	-167.2(6)
Ir1	P2	C16	C17	-83.3(7)
Ir1	P2	C16	C21	93.1(7)
Ir1	P2	C22	C23	-160.5(6)
Ir1	P2	C22	C27	27.5(8)
Ir1	P3	N3	P1	-11.4(3)
Ir1	P3	N3	C28	-163.1(7)
Ir1	P3	C34	C35	-79.7(7)
Ir1	P3	C34	C39	96.1(7)
Ir1	P3	C40	C41	6.8(8)
Ir1	P3	C40	C45	-172.4(6)
Ti1	P1	N3	P3	-74.8(4)
Ti1	P1	N3	C28	79.1(7)
Ti1	P1	C2	C1	-16.2(6)
Ti1	P1	C2	C7	165.1(7)
Ti1	N1	C1	C2	14.4(11)
Ti1	N1	C3	C4	129.4(7)
Ti1	N1	C3	C5	-107.5(7)
Ti1	N1	C3	C6	11.0(9)
Ti1	N2	C10	C11	77.5(9)
Ti1	N2	C10	C15	-102.2(8)
P1	N3	C28	C29	-15.9(11)
P1	N3	C28	C33	161.2(6)
P1	C2	C7	C8	82.1(10)
P1	C2	C7	C9	12.9(13)
P2	N2	C10	C11	-103.6(8)
P2	N2	C10	C15	76.8(9)
P2	C16	C17	C18	175.8(7)
P2	C16	C21	C20	-176.1(7)
P2	C22	C23	C24	-176.2(7)
P2	C22	C27	C26	176.9(7)
P3	N3	C28	C29	129.6(7)
P3	N3	C28	C33	-53.3(11)
P3	C34	C35	C36	175.8(7)
P3	C34	C39	C38	-176.3(7)
P3	C40	C41	C42	-178.6(7)
P3	C40	C45	C44	179.4(7)
N1	C1	C2	P1	4.2(10)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
N1	C1	C2	C7	-176.9(7)
N2	P2	C16	C17	36.4(7)
N2	P2	C16	C21	-147.2(7)
N2	P2	C22	C23	83.5(8)
N2	P2	C22	C27	-88.5(7)
N2	C10	C11	C12	179.7(8)
N2	C10	C15	C14	179.7(8)
N3	P1	C2	C1	119.3(6)
N3	P1	C2	C7	-59.4(9)
N3	P3	C34	C35	26.2(8)
N3	P3	C34	C39	-158.0(7)
N3	P3	C40	C41	-102.7(7)
N3	P3	C40	C45	78.2(8)
N3	C28	C29	C30	174.9(8)
N3	C28	C33	C32	-176.0(8)
C1	N1	C3	C4	-53.7(10)
C1	N1	C3	C5	69.4(9)
C1	N1	C3	C6	-172.1(7)
C1	C2	C7	C8	-96.5(10)
C1	C2	C7	C9	-165.7(8)
C2	P1	N3	P3	161.1(4)
C2	P1	N3	C28	-45.0(7)
C2	C7	C8	C9	-110.1(9)
C2	C7	C9	C8	108.1(9)
C3	N1	C1	C2	-162.5(8)
C10	C11	C12	C13	0.0(14)
C11	C10	C15	C14	0.0(13)
C11	C12	C13	C14	1.3(15)
C12	C13	C14	C15	-1.9(15)
C13	C14	C15	C10	1.3(14)
C15	C10	C11	C12	-0.7(13)
C16	P2	N2	Ti1	-116.6(4)
C16	P2	N2	C10	64.3(7)
C16	P2	C22	C23	-27.5(8)
C16	P2	C22	C27	160.6(7)
C16	C17	C18	C19	0.8(13)
C17	C16	C21	C20	0.3(12)
C17	C18	C19	C20	-0.3(14)
C18	C19	C20	C21	-0.2(14)
C19	C20	C21	C16	0.2(13)
C21	C16	C17	C18	-0.8(12)
C22	P2	N2	Ti1	134.8(4)
C22	P2	N2	C10	-44.3(7)
C22	P2	C16	C17	145.8(7)
C22	P2	C16	C21	-37.8(8)
C22	C23	C24	C25	1.8(14)
C23	C22	C27	C26	4.5(13)
C23	C24	C25	C26	0.4(14)
C24	C25	C26	C27	-0.2(13)
C25	C26	C27	C22	-2.4(13)
C27	C22	C23	C24	-4.2(13)
C28	C29	C30	C31	0.9(13)
C29	C28	C33	C32	1.1(12)
C29	C30	C31	C32	1.4(14)
C30	C31	C32	C33	-2.4(14)
C31	C32	C33	C28	1.2(13)
C33	C28	C29	C30	-2.2(12)
C34	P3	N3	P1	-134.7(4)
C34	P3	N3	C28	73.6(8)
C34	P3	C40	C41	145.8(7)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C34	P3	C40	C45	-33.3(8)
C34	C35	C36	C37	0.3(13)
C35	C34	C39	C38	-0.4(13)
C35	C36	C37	C38	0.0(14)
C36	C37	C38	C39	-0.5(14)
C37	C38	C39	C34	0.7(14)
C39	C34	C35	C36	-0.1(12)
C40	P3	N3	P1	118.1(4)
C40	P3	N3	C28	-33.6(8)
C40	P3	C34	C35	138.4(7)
C40	P3	C34	C39	-45.7(8)
C40	C41	C42	C43	-0.2(13)
C41	C40	C45	C44	0.2(13)
C41	C42	C43	C44	-1.0(14)
C42	C43	C44	C45	1.8(14)
C43	C44	C45	C40	-1.4(14)
C45	C40	C41	C42	0.5(13)
Ir2	P6	N6	P8	-11.1(3)
Ir2	P6	N6	C79	-164.3(7)
Ir2	P6	C53	C52	109.7(6)
Ir2	P6	C53	C58	-70.4(9)
Ir2	P7	N5	Ti2	-11.4(4)
Ir2	P7	N5	C61	168.3(5)
Ir2	P7	C67	C68	-92.4(7)
Ir2	P7	C67	C72	83.6(7)
Ir2	P7	C73	C74	161.2(6)
Ir2	P7	C73	C78	-28.5(8)
Ir2	P8	N6	P6	10.9(3)
Ir2	P8	N6	C79	162.8(7)
Ir2	P8	C85	C86	-9.3(8)
Ir2	P8	C85	C90	174.2(6)
Ir2	P8	C91	C92	82.8(7)
Ir2	P8	C91	C96	-94.4(7)
Ti2	P6	N6	P8	75.7(4)
Ti2	P6	N6	C79	-77.6(7)
Ti2	P6	C53	C52	13.6(6)
Ti2	P6	C53	C58	-166.5(7)
Ti2	N4	C52	C53	-18.0(12)
Ti2	N4	C54	C55	-3.8(10)
Ti2	N4	C54	C56	113.5(8)
Ti2	N4	C54	C57	-123.9(7)
Ti2	N5	C61	C62	107.0(8)
Ti2	N5	C61	C66	-73.8(9)
P6	N6	C79	C80	12.9(12)
P6	N6	C79	C84	-164.6(7)
P6	C53	C58	C59	-77.1(11)
P6	C53	C58	C60	-7.1(13)
P7	N5	C61	C62	-72.7(10)
P7	N5	C61	C66	106.5(8)
P7	C67	C68	C69	175.4(6)
P7	C67	C72	C71	-174.3(7)
P7	C73	C74	C75	170.8(7)
P7	C73	C78	C77	-170.1(7)
P8	N6	C79	C80	-132.2(8)
P8	N6	C79	C84	50.2(12)
P8	C85	C86	C87	-179.7(7)
P8	C85	C90	C89	179.5(8)
P8	C91	C92	C93	-177.4(7)
P8	C91	C96	C95	177.8(7)
N4	C52	C53	P6	0.0(11)

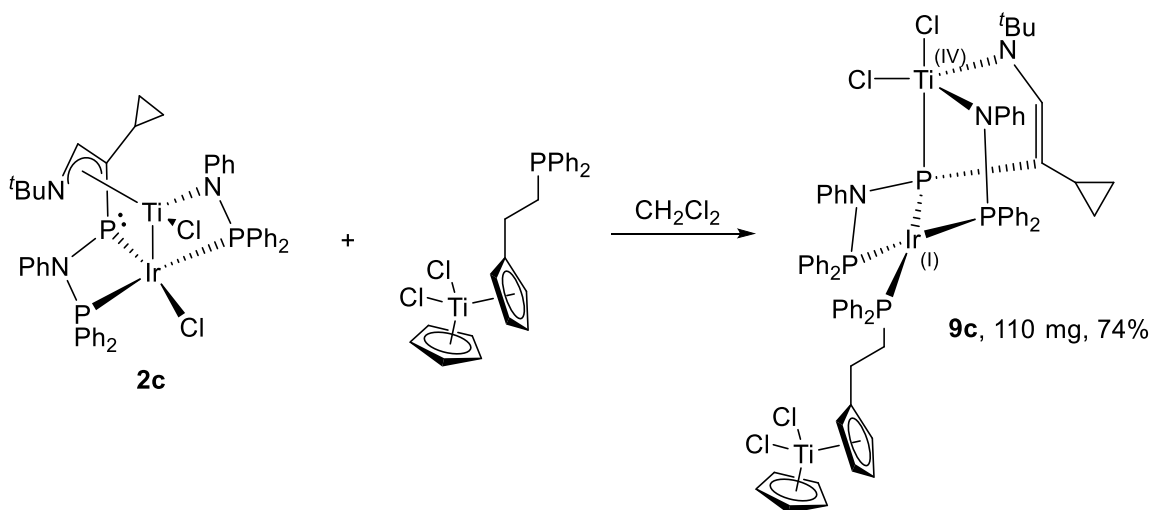


## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
N4	C52	C53	C58	-179.9(8)
N5	P7	C67	C68	148.9(7)
N5	P7	C67	C72	-35.1(7)
N5	P7	C73	C74	-83.2(8)
N5	P7	C73	C78	87.1(7)
N5	C61	C62	C63	178.0(8)
N5	C61	C66	C65	-180.0(8)
N6	P6	C53	C52	-121.3(6)
N6	P6	C53	C58	58.6(9)
N6	P8	C85	C86	101.0(7)
N6	P8	C85	C90	-75.5(8)
N6	P8	C91	C92	-24.2(8)
N6	P8	C91	C96	158.7(7)
N6	C79	C80	C81	-177.6(8)
N6	C79	C84	C83	178.8(8)
C52	N4	C54	C55	175.9(7)
C52	N4	C54	C56	-66.8(10)
C52	N4	C54	C57	55.8(10)
C52	C53	C58	C59	102.8(10)
C52	C53	C58	C60	172.8(8)
C53	P6	N6	P8	-160.5(4)
C53	P6	N6	C79	46.3(8)
C53	C58	C59	C60	109.5(9)
C53	C58	C60	C59	-109.7(10)
C54	N4	C52	C53	162.3(8)
C61	C62	C63	C64	1.8(15)
C62	C61	C66	C65	-0.7(13)
C62	C63	C64	C65	-0.5(15)
C63	C64	C65	C66	-1.5(15)
C64	C65	C66	C61	2.1(14)
C66	C61	C62	C63	-1.2(13)
C67	P7	N5	Ti2	116.0(4)
C67	P7	N5	C61	-64.3(7)
C67	P7	C73	C74	28.0(8)
C67	P7	C73	C78	-161.7(7)
C67	C68	C69	C70	-0.2(13)
C68	C67	C72	C71	1.9(12)
C68	C69	C70	C71	-0.1(13)
C69	C70	C71	C72	1.4(14)
C70	C71	C72	C67	-2.3(13)
C72	C67	C68	C69	-0.6(12)
C73	P7	N5	Ti2	-135.8(4)
C73	P7	N5	C61	43.9(7)
C73	P7	C67	C68	40.2(8)
C73	P7	C67	C72	-143.8(7)
C73	C74	C75	C76	-0.5(14)
C74	C73	C78	C77	0.8(12)
C74	C75	C76	C77	-0.4(15)
C75	C76	C77	C78	1.5(14)
C76	C77	C78	C73	-1.7(13)
C78	C73	C74	C75	0.3(13)
C79	C80	C81	C82	-0.8(14)
C80	C79	C84	C83	1.2(13)
C80	C81	C82	C83	0.2(14)
C81	C82	C83	C84	1.0(14)
C82	C83	C84	C79	-1.8(14)
C84	C79	C80	C81	0.0(13)
C85	P8	N6	P6	-118.4(4)
C85	P8	N6	C79	33.5(8)
C85	P8	C91	C92	-136.8(7)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C85	P8	C91	C96	46.0(8)
C85	C86	C87	C88	1.1(14)
C86	C85	C90	C89	3.0(14)
C86	C87	C88	C89	1.0(14)
C87	C88	C89	C90	-1.1(15)
C88	C89	C90	C85	-0.9(15)
C90	C85	C86	C87	-3.0(13)
C91	P8	N6	P6	135.5(4)
C91	P8	N6	C79	-72.6(8)
C91	P8	C85	C86	-147.7(7)
C91	P8	C85	C90	35.8(8)
C91	C92	C93	C94	0.9(13)
C92	C91	C96	C95	0.5(13)
C92	C93	C94	C95	-2.1(14)
C93	C94	C95	C96	2.4(15)
C94	C95	C96	C91	-1.6(14)
C96	C91	C92	C93	-0.2(13)
O1	C103	C104	C105	21.8(15)
C103	O1	C106	C105	-6.3(18)
C103	C104	C105	C106	-24.7(14)
C104	C105	C106	O1	19.5(15)
C106	O1	C103	C104	-9.9(17)
O2	C107	C108	C109	-16.2(19)
C107	O2	C110	C109	17.9(18)
C107	C108	C109	C110	26.1(18)
C108	C109	C110	O2	-27.3(17)
C110	O2	C107	C108	-0.6(19)
O3	C111	C112	C113	-26.0(14)
C111	O3	C114	C113	12.2(14)
C111	C112	C113	C114	32.4(14)
C112	C113	C114	O3	-28.0(15)
C114	O3	C111	C112	9.1(14)
O4	C115	C116	C117	-12.4(16)
C115	O4	C118	C117	-23.3(16)
C115	C116	C117	C118	-1.7(18)
C116	C117	C118	O4	15.0(18)
C118	O4	C115	C116	22.0(14)
C123	C124	C125	C126	180(2)
C124	C125	C126	C127	-173(2)
C138	C139	C140	C141	-171(4)
C139	C140	C141	C142	-169(4)
C143	C144	C145	C146	162(4)
C144	C145	C146	C147	-164(4)
O5	C119	C120	C121	16(3)
C119	O5	C122	C121	10(3)
C119	C120	C121	C122	-10(3)
C120	C121	C122	O5	0(3)
C122	O5	C119	C120	-17(3)
C128	C129	C130	C131	-175(3)
C129	C130	C131	C132	-180(3)
O6	C148	C149	C150	1(7)
C148	O6	C151	C150	35(3)
C148	C149	C150	C151	19(7)
C149	C150	C151	O6	-33(5)
C151	O6	C148	C149	-22(5)
C133	C134	C135	C136	-178(4)
C134	C135	C136	C137	-171(4)

4.4.4. Compound **9c**

In an Ar glovebox, **2c** (107.2 mg, 0.1 mmol, 1 eq) and [Ti]PPh<sub>2</sub> (46.2 mg, 0.1 mmol, 1 eq) were mixed in DCM (10 mL). The solution was stirred for 1h at rt and was then evaporated and the residue was triturated in pentane (30 mL). The suspension was filtered and dried over a sintered glass frit, yielding complex **9c** as a dark powder (110 mg, 74%).

**Elemental Analysis:** calculated for (C<sub>69</sub>H<sub>68</sub>Cl<sub>4</sub>IrN<sub>3</sub>P<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>)<sub>100</sub>(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sub>25</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)<sub>15</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)<sub>40</sub>: C, 55.92; H, 4.72; N, 2.70. Found: C, 55.51; H, 4.59; N, 2.81.

**<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K):** δ = 8.30 (m, 2H, *o*-PPh), 7.67 (m, 3H, *o*-PPh overlapping with impurities), 7.60 (m, 2H, *p*-PPh overlapping with impurities), 7.55 (m, 3H, *m*-PPh overlapping with impurities), 7.41 (m, 3H, *m*-PPh overlapping with impurities), 7.30-7.20 (m, 9H, *p*-PPh overlapping with *o*-PPh and impurities), 7.14-7.02 (m, 11H, *m*-PPh overlapping with *o*-NPh, 2 *o*-PPh, *m*-PPh and impurities), 6.99-6.73 (m, 27H, 4 *p*-PPh overlapping with 2 *m*-NPh, *o*-PPh, 2 *m*-PPh, *o*-NPh, 2 *p*-NPh, CHN and impurities), 6.62 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.54 (m, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 6.50 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.32 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 6.19 (m, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 3.35 (m, 1H, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.47 (m, 1H, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.06 (m, 1H, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.84 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 1.18 (m, 9H, CH<sub>3</sub> of N<sup>t</sup>Bu), 0.68 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.61 (m, 1H, PC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.43 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.37 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), -0.18 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

**<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.30 / 7.55 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.55 / 8.30 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.67 / 7.30-7.20 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.30-7.20 / 7.67 (*p*-PPh / *o*-PPh), 7.41 / 7.30-7.20 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.30-7.20 / 7.41 (*o*-PPh / *m*-PPh), 3.35 / 2.06 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> / C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.06 / 3.35 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> / C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 2.47 / 0.61 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> / C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 0.61 / 2.47 (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> / C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 1.84 / 0.37 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.37 / 1.84 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 1.84 / 0.68 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.68 / 1.84 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), 0.43 / -0.18 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH), -0.18 / 0.43 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH / (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH).

## Chapitre II

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 8.30 / 138.4 (*o*-PPh / *i*-PPh), 8.30 / 135.6 (*o*-PPh / *o*-PPh), 8.30 / 131.6 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.67 / 137.6 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.67 / 131.0 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.60 / 135.6 (*p*-PPh / *o*-PPh), 7.41 / 137.6 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.41 / 126.5 (*m*-PPh / *p*-PPh), 7.30-7.20 / 132.6 (*p*-PPh / *o*-PPh), 7.30-7.20 / 128.6-128.3 (*p*-PPh / *m*-PPh), 7.30-7.20 / 138.3 (*o*-PPh / *i*-PPh), 7.30-7.20 / 130.4 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.14-7.02 / 129.1 (*o*-NPh / *o*-NPh), 7.14-7.02 / 132.6 (*o*-PPh / *o*-PPh), 6.99-6.73 / 146.1 (*m*-NPh / *i*-NPh), 6.99-6.73 / 133.1 (*o*-PPh or *p*-PPh / *o*-PPh), 6.99-6.73 / 149.0 (*m*-NPh / *i*-NPh), 6.99-6.73 / 127.9 (*m*-NPh or *p*-NPh / *m*-NPh), 6.99-6.73 / 121.6 (*o*-NPh / *p*-NPh), 6.62 / 139.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 6.62 / 119.1 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.54 / 120.4 ( $\text{C}_5\text{H}_5$  /  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 6.50 / 139.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 6.50 / 113.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.32 / 139.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 6.32 / 124.5 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.19 / 139.0 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 6.19 / 113.6 ( $\text{C}_5\text{H}_4$  /  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 6.99-6.73 / 119.7 (CHN / PCCHN), 6.99-6.73 / 62.6 (CHN / C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 6.99-6.73 / 14.8 (CHN /  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 3.35 / 139.0 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 2.47 / 139.0 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 2.06 / 139.0 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 0.61 / 139.0 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 0.43 / 119.7 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PCCHN), -0.18 / 119.7 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$  / PCCHN), 3.35 / 24.5 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 2.06 / 24.5 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 2.47 / 27.7 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 0.61 / 27.7 ( $\text{PC}_2\text{H}_4$  /  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 1.18 / 62.6 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$  / C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 1.18 / 30.6 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$  /  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta$  = 154.1 (dd,  $^2J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz,  $^4J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz, CHN), 149.0 (m, *i*-NPh), 146.1 (m, *i*-NPh), 139.1 (dm,  $^1J_{\text{PC}} = 42.4$  Hz, *i*-PPh), 139.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 20.3$  Hz,  $\text{C}^{\text{IV}}$  of Cp'), 138.4 (dm,  $^1J_{\text{PC}} = 42.1$  Hz, *i*-PPh), 138.3 (dm,  $^1J_{\text{PC}} = 44.3$  Hz, *i*-PPh), 137.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.4$  Hz, *o*-PPh), 135.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.4$  Hz, *o*-PPh), 135.4 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 46.2$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 3.7$  Hz, *i*-PPh), 134.0 (dd,  $^1J_{\text{PC}} = 39.9$  Hz,  $^3J_{\text{PC}} = 4.8$  Hz, *i*-PPh), 133.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 12.5$  Hz, *o*-PPh), 132.6 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.8$  Hz, *o*-PPh), 132.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.7$  Hz, *o*-PPh), 131.8 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 11.5$  Hz, *o*-PPh), 131.6 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz, *p*-PPh), 131.0 (m, *p*-PPh), 130.4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz, *p*-PPh), 129.9 (dm,  $^1J_{\text{PC}} = 46.2$  Hz, *i*-PPh), 129.9 (m, *p*-PPh), 129.1 (dm,  $^2J_{\text{PC}} = 12.2$  Hz, *o*-NPh), 129.0 (s, *p*-NPh), 128.6-128.3 (m, *m*-PPh overlapping with 2 *m*-PPh and *m*-NPh), 128.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.6$  Hz, *m*-PPh), 127.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 2.2$  Hz, *m*-PPh), 127.9 (s, *m*-NPh), 127.8-127.6 (m, *m*-PPh overlapping with *p*-PPh), 127.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz, *o*-NPh), 126.5 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.3$  Hz, *p*-PPh), 124.5 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 123.0 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 121.6 (s, *p*-NPh), 120.4 (s,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 119.7 (m, PCCHN), 119.1 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 113.6 (s,  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 62.6 (s, C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 30.6 (s,  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 27.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 9.6$  Hz,  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 24.5 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 31.4$  Hz,  $\text{PC}_2\text{H}_4$ ), 14.8 (s,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 7.6 (s,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ), 6.1 (m,  $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):**  $\delta$  = 111.4 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 208$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 35$  Hz,  $\text{PNPPh}_2$ ), 80.4 (dd,  $^2J_{\text{PP}} = 332$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 13$  Hz,  $\text{TiNPPPh}_2$ ), 35.9 (ddd,  $^2J_{\text{PP}} = 332$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 35$  Hz,  $^2J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $\text{PNPPh}_2$ ), 21.5 (ddd,  $^2J_{\text{PP}} = 208$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 22$  Hz,  $J_{\text{PP}} = 13$  Hz,  $\text{IrPPh}_3$ ).

## Chapitre II

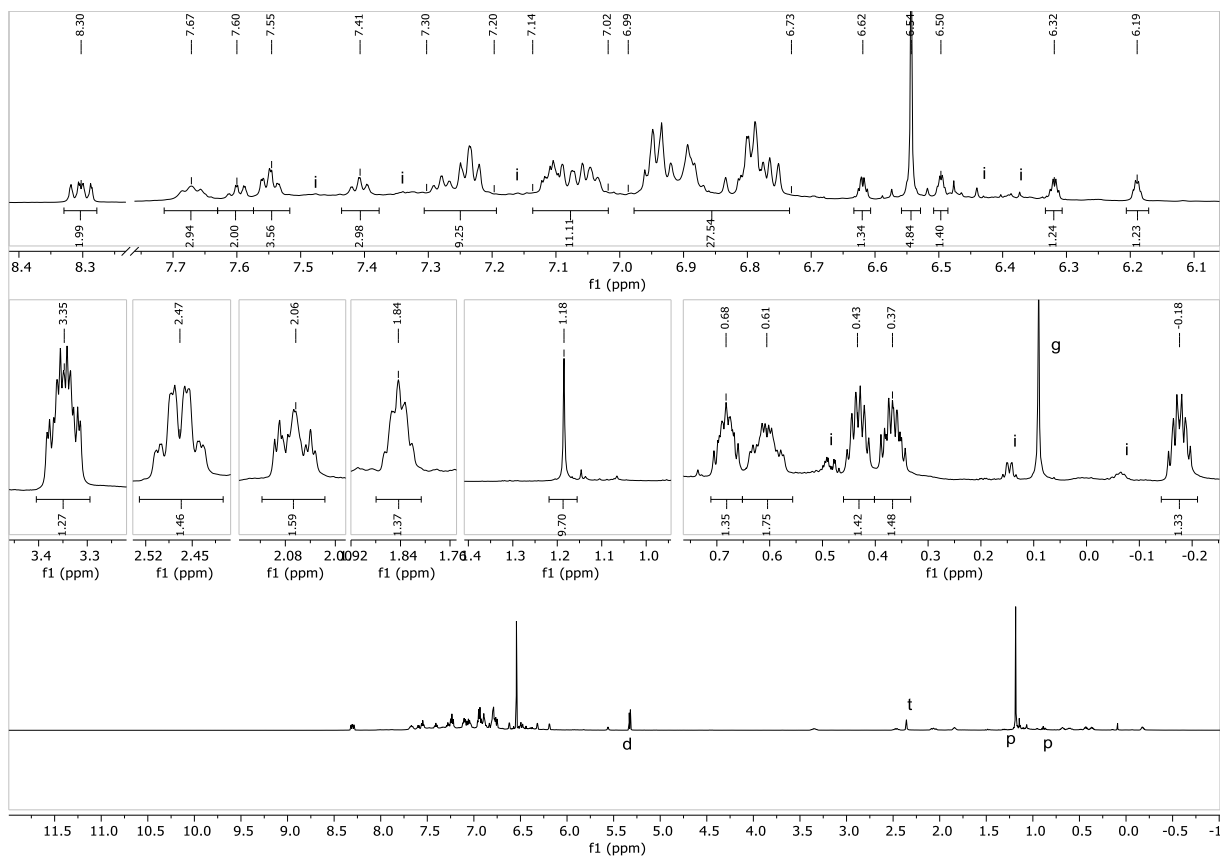


Figure 135:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(d: dichloromethane, t: toluene, p: pentane, g: grease, i: impurity)

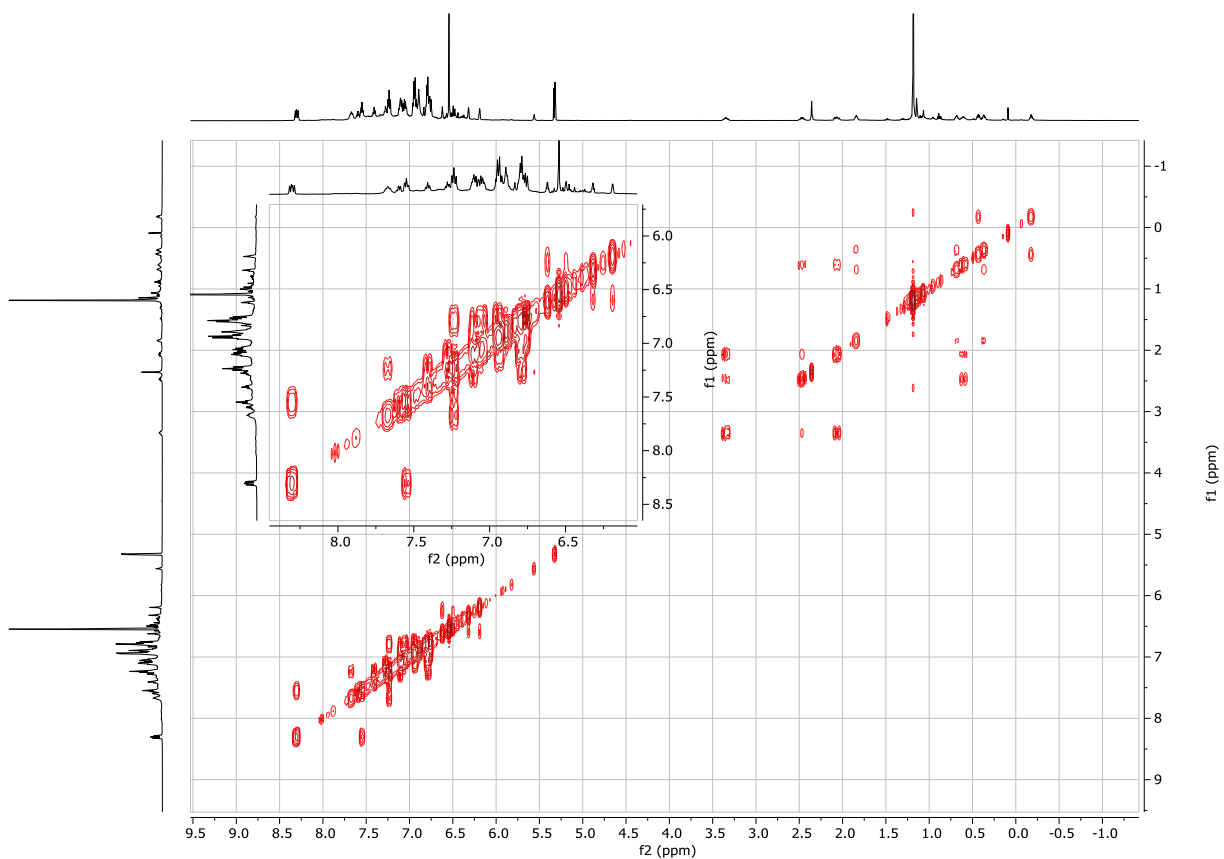


Figure 136:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

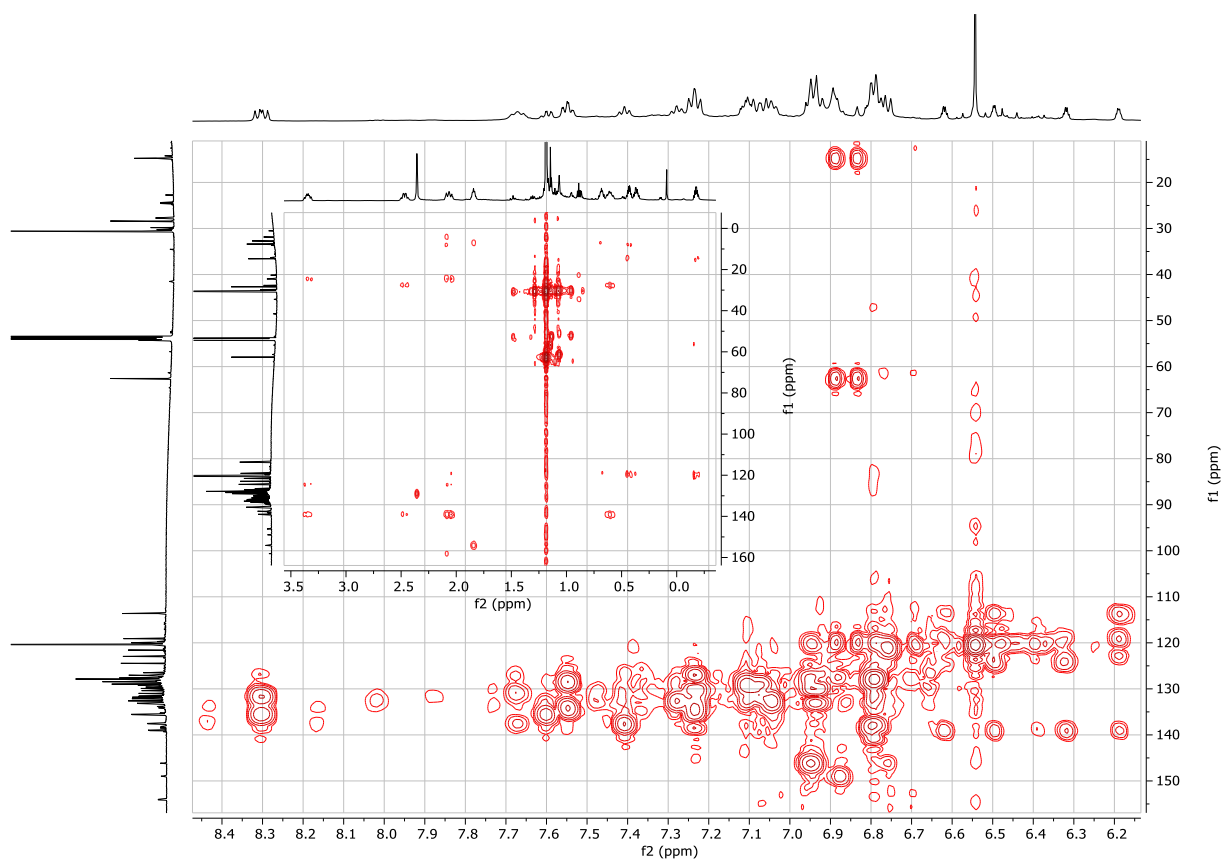


Figure 137:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

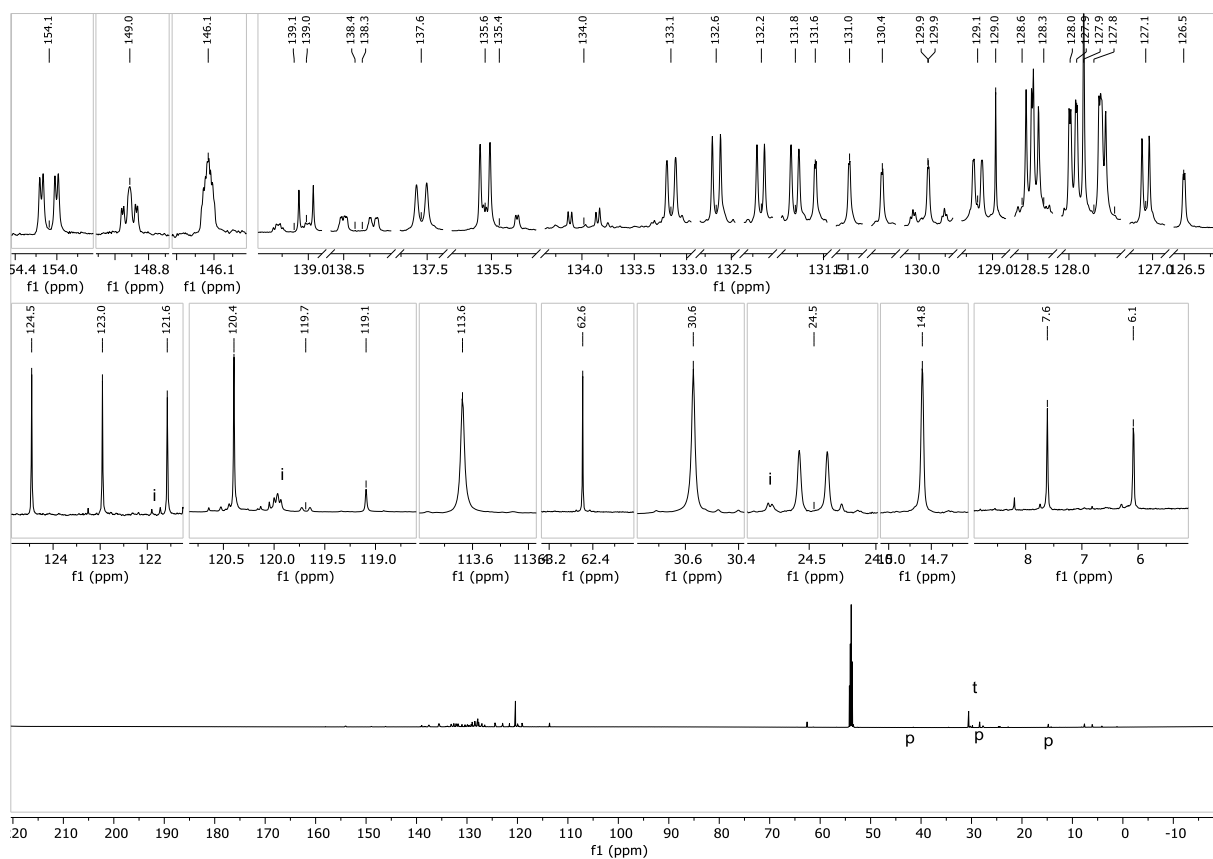


Figure 138:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(t: toluene, p: pentane, i: impurity)

## Chapitre II

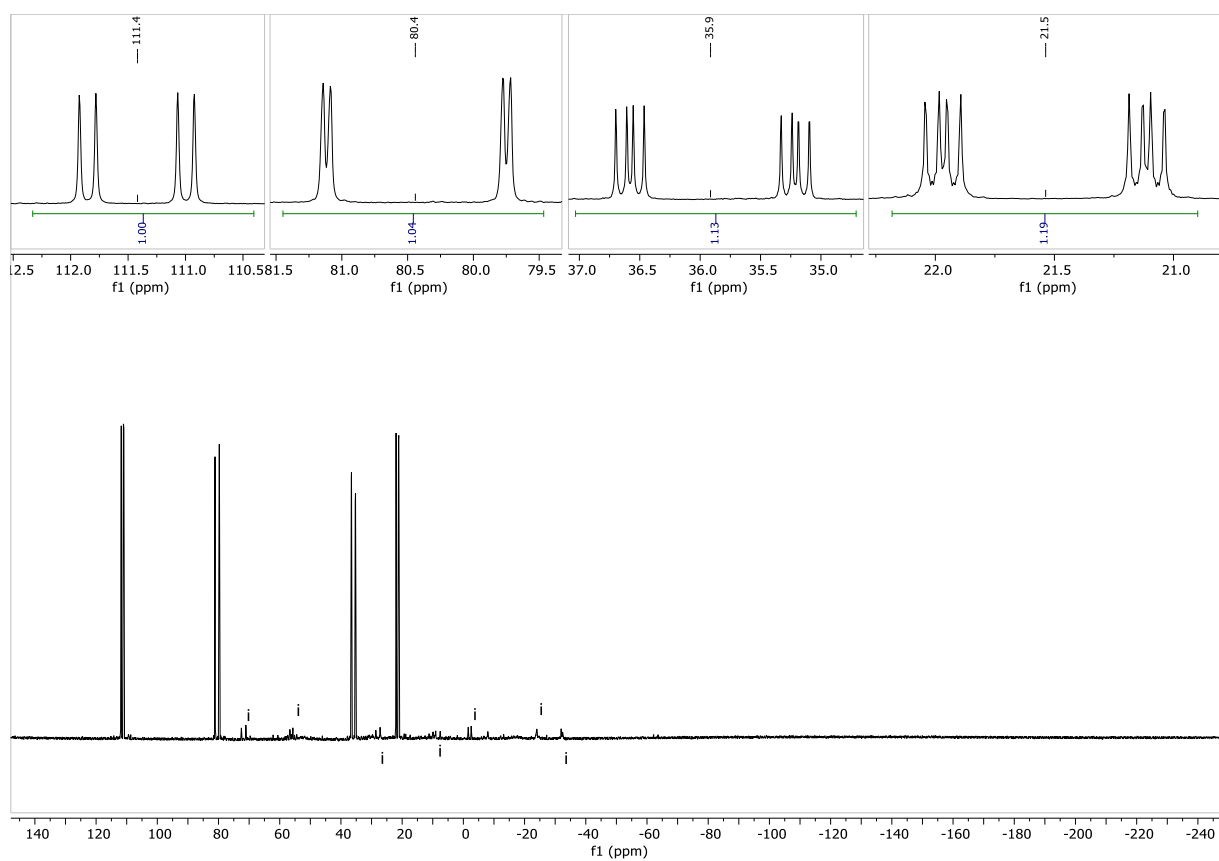
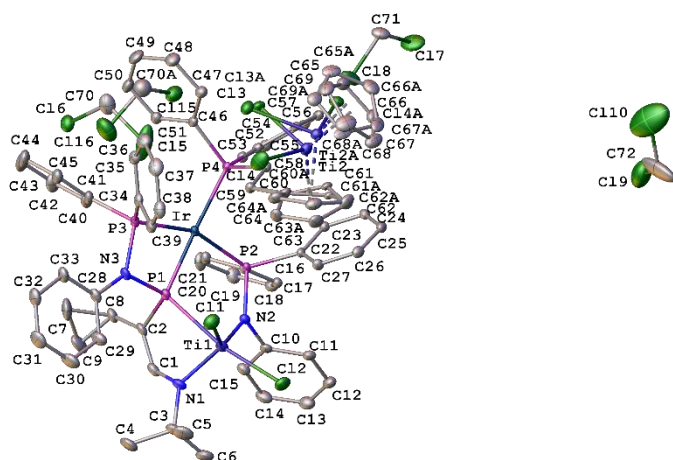


Figure 139:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)(i: impurity)

## Crystal Data and Experimental



**Experimental.** Single dark black prism-shaped crystals of **9c** recrystallised from a mixture of DCM and pentane by slow evaporation. A suitable crystal with dimensions  $0.24 \times 0.22 \times 0.12 \text{ mm}^3$  was selected and mounted on a mylar loop oil on a Bruker D8 Venture Mo diffractometer. The crystal was kept at a steady  $T = 100.0 \text{ K}$  during data collection. The structure was solved with the **ShelXT** 2018/2 (Sheldrick, 2018) solution program using dual methods and by using **Olex2** 1.3 (Dolomanov et al., 2009) as the graphical interface. The model was refined with **ShelXL** 2018/3 (Sheldrick, 2015) using full matrix least squares minimisation on  $F^2$ .

**Crystal Data.**  $\text{C}_{71.66}\text{H}_{73.32}\text{Cl}_{9.32}\text{IrN}_3\text{P}_4\text{Ti}_2$ ,  $M_r = 1718.84$ , monoclinic,  $P2_1/c$  (No. 14),  $a = 22.5365(19) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.5074(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 25.470(2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.214(3)^\circ$ ,  $\beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $V = 8035.6(12) \text{ \AA}^3$ ,  $T = 100.0 \text{ K}$ ,  $Z = 4$ ,  $Z' = 1$ ,  $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 2.275$ , 335337 reflections measured, 18514 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0509$ ) which were used in all calculations. The final  $wR_2$  was 0.1065 (all data) and  $R_1$  was 0.0429 ( $I \geq 2 \sigma(I)$ ).

Compound	<b>9c</b>
Formula	$\text{C}_{71.66}\text{H}_{73.32}\text{Cl}_{9.32}\text{IrN}_3\text{P}_4\text{Ti}_2$
$D_{\text{calc.}} / \text{g cm}^{-3}$	1.421
$\mu / \text{mm}^{-1}$	2.275
Formula Weight	1718.84
Colour	dark black
Shape	prism-shaped
Size/ $\text{mm}^3$	$0.24 \times 0.22 \times 0.12$
$T / \text{K}$	100.0
Crystal System	monoclinic
Space Group	$P2_1/c$
$a / \text{ \AA}$	22.5365(19)
$b / \text{ \AA}$	14.5074(12)
$c / \text{ \AA}$	25.470(2)
$\alpha^\circ$	90
$\beta^\circ$	105.214(3)
$\gamma^\circ$	90
$V / \text{ \AA}^3$	8035.6(12)
$Z$	4
$Z'$	1
Wavelength/ $\text{ \AA}$	0.71073
Radiation type	Mo $\text{K}\alpha_1$
$\theta_{\text{min}} / ^\circ$	2.313
$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	27.557
Measured Refl's.	335337
Indep't Refl's	18514
Refl's $I \geq 2 \sigma(I)$	15812
$R_{\text{int}}$	0.0509
Parameters	965
Restraints	364
Largest Peak	3.433
Deepest Hole	-1.493
GooF	1.088
$wR_2$ (all data)	0.1065
$wR_2$	0.0989
$R_1$ (all data)	0.0552
$R_1$	0.0429



## Chapitre II

A dark black prism-shaped crystal with dimensions  $0.24 \times 0.22 \times 0.12 \text{ mm}^3$  was mounted on a mylar loop oil. Data were collected using a Bruker D8 Venture Mo diffractometer equipped with an Oxford Cryosystems low-temperature device operating at  $T = 100.0 \text{ K}$ .

Data were measured using  $\omega$  and  $\varphi$  scans' using Mo  $K_{\alpha 1}$  radiation. The diffraction pattern was indexed and the total number of runs and images was based on the strategy calculation from the program APEX3 (Bruker, 2020). The maximum resolution that was achieved was  $\varphi = 27.557^\circ$  ( $0.77 \text{ \AA}$ ).

The unit cell was refined using SAINT (Bruker, 2013) on 9456 reflections, 3% of the observed reflections.

Data reduction, scaling and absorption corrections were performed using SAINT (Bruker, 2013). The final completeness is 99.90 % out to  $27.557^\circ$  in  $\varphi$ . SADABS-2016/2 (Bruker, 2016/2) was used for absorption correction.  $wR_2(\text{int})$  was 0.0831 before and 0.0603 after correction. The Ratio of minimum to maximum transmission is 0.8059. The absorption coefficient  $\mu$  of this material is  $2.275 \text{ mm}^{-1}$  at this wavelength ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) and the minimum and maximum transmissions are 0.601 and 0.746.

The structure was solved and the space group  $P2_1/c$  (# 14) determined by the ShelXT 2018/2 (Sheldrick, 2018) structure solution program using dual methods and refined by full matrix least squares minimisation on  $F^2$  using version 2018/3 of ShelXL 2018/3 (Sheldrick, 2015). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Most hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model, but some hydrogen atoms were refined freely. The refinement of the two cyclopentadienyl groups did not lead to very correct structural parameters. We have therefore chosen to refine them as rigid groups with the associated restraints or constraints (SADI, SIMU, DANG, FLAT, DFIX) used in order to improve refinement stability. Their occupation factors were equal respectively to 0.66:0.34. During the refinement, atoms of solvent (pentane and dichloromethane) were observed. One dichloromethane molecule was found disordered over two positions with occupation factors converged to 0.55:0.45. The carbon atom of the minor part was isotropically refined. Unlikely, sometimes, dichloromethane and pentane molecules occupy the same location in the unit cell. In one place, the pentane was isotropically refined with occupation factors converged to 0.42 and the two chloride atoms of the dichloromethane were located with occupation factors equal to 0.22, unlike the carbon atom, which could not be located. In another place, only the pentane could be located and refined anisotropically with partial occupation factors equal to 0.85 and close to it, a Q peak is remaining, suggesting the presence of a dichloromethane molecule with a low occupation factor. The last Fourier map shows areas with high residual electron density probably due to the presence of a disordered mixture of dichloromethane and pentane molecules. Unfortunately, it was not possible to modeled them satisfactorily.

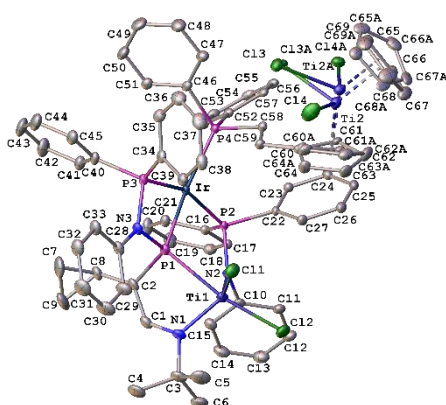


Table 4.4.4.a: Bond Lengths in Å for **9c**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C1	C2	1.349(7)	C34	P3	1.817(4)
C1	N1	1.400(6)	C35	C36	1.390(7)
C2	C8	1.483(6)	C36	C37	1.384(8)
C2	P1	1.809(4)	C37	C38	1.378(8)
C3	C4	1.531(8)	C38	C39	1.399(6)
C3	C5	1.528(8)	C40	C41	1.390(7)
C3	C6	1.522(8)	C40	C45	1.395(7)
C3	N1	1.512(6)	C40	P3	1.826(4)
C7	C8	1.506(7)	C41	C42	1.391(7)
C7	C9	1.472(10)	C42	C43	1.368(9)
C8	C9	1.502(7)	C43	C44	1.370(9)
C10	C11	1.394(6)	C44	C45	1.383(7)
C10	C15	1.392(6)	C46	C47	1.397(6)
C10	N2	1.445(5)	C46	C51	1.394(6)
C11	C12	1.391(6)	C46	P4	1.836(4)
C12	C13	1.377(7)	C47	C48	1.398(7)
C13	C14	1.386(8)	C48	C49	1.381(8)
C14	C15	1.390(7)	C49	C50	1.372(8)
C16	C17	1.396(6)	C50	C51	1.390(6)
C16	C21	1.398(6)	C52	C53	1.401(6)
C16	P2	1.830(4)	C52	C57	1.396(6)
C17	C18	1.386(6)	C52	P4	1.843(4)
C18	C19	1.380(7)	C53	C54	1.389(6)
C19	C20	1.385(7)	C54	C55	1.385(6)
C20	C21	1.397(6)	C55	C56	1.383(6)
C22	C23	1.393(5)	C56	C57	1.388(6)
C22	C27	1.400(5)	C58	P4	1.833(4)
C22	P2	1.830(4)	C58	C59	1.526(5)
C23	C24	1.388(6)	C11	Ti1	2.3112(14)
C24	C25	1.384(6)	C12	Ti1	2.3557(14)
C25	C26	1.387(6)	Ir	P1	2.2647(11)
C26	C27	1.391(6)	Ir	P2	2.2626(10)
C28	C29	1.389(7)	Ir	P3	2.2845(10)
C28	C33	1.389(7)	Ir	P4	2.3041(10)
C28	N3	1.415(5)	N1	Ti1	1.934(4)
C29	C30	1.400(7)	N2	P2	1.717(3)
C30	C31	1.380(8)	N2	Ti1	1.966(3)
C31	C32	1.367(8)	N3	P1	1.749(4)
C32	C33	1.398(6)	N3	P3	1.709(4)
C34	C35	1.388(7)	P1	P3	2.6544(16)
C34	C39	1.392(6)	P1	Ti1	2.5169(14)

## Chapitre II

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
C60A	C61A	1.413(12)	Ti2	C14	2.358(2)
C60A	C64A	1.415(12)	Ti2	C13	2.331(2)
C60A	Ti2A	2.49(4)	Ti2	C66	2.360(7)
C60A	C59	1.55(2)	Ti2	C64	2.415(9)
C61A	C62A	1.410(12)	Ti2	C69	2.400(10)
C61A	Ti2A	2.43(3)	Ti2	C63	2.338(9)
C62A	C63A	1.411(12)	Ti2	C65	2.394(8)
C62A	Ti2A	2.36(4)	Ti2	C61	2.394(12)
C63A	C64A	1.405(12)	Ti2	C60	2.486(16)
C63A	Ti2A	2.371(18)	Ti2	C62	2.343(16)
C64A	Ti2A	2.421(17)	Ti2	C67	2.365(12)
C65A	C66A	1.421(11)	Ti2	C68	2.393(15)
C65A	C69A	1.406(11)	C16	C70	1.7625
C65A	Ti2A	2.348(14)	C15	C70	1.7582
C66A	C67A	1.403(12)	C17	C71	1.754(8)
C66A	Ti2A	2.392(14)	C18	C71	1.777(8)
C67A	C68A	1.409(12)	C59	C60	1.479(12)
C67A	Ti2A	2.412(18)	C66	C65	1.401(8)
C68A	C69A	1.411(11)	C66	C67	1.402(9)
C68A	Ti2A	2.38(2)	C64	C63	1.416(8)
C69A	Ti2A	2.356(18)	C64	C60	1.416(9)
C13A	Ti2A	2.371(5)	C69	C65	1.409(10)
C14A	Ti2A	2.347(4)	C69	C68	1.405(10)
C110	C72	1.7608	C63	C62	1.411(9)
C72	C19	1.7607	C61	C60	1.418(8)
C116	C70A	1.7605	C61	C62	1.412(8)
C70A	C115	1.7589	C67	C68	1.388(10)

**Table 4.4.4.b:** Bond Angles in ° for **9c**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
C2	C1	N1	124.3(4)	C18	C17	C16	120.4(4)
C1	C2	C8	123.0(4)	C19	C18	C17	119.9(4)
C1	C2	P1	113.1(3)	C18	C19	C20	120.8(4)
C8	C2	P1	123.9(4)	C19	C20	C21	119.7(4)
C5	C3	C4	107.7(5)	C20	C21	C16	120.0(4)
C6	C3	C4	110.7(5)	C23	C22	C27	118.9(4)
C6	C3	C5	111.6(5)	C23	C22	P2	122.4(3)
N1	C3	C4	111.4(5)	C27	C22	P2	118.4(3)
N1	C3	C5	107.7(4)	C24	C23	C22	120.3(4)
N1	C3	C6	107.8(4)	C25	C24	C23	120.5(4)
C9	C7	C8	60.6(4)	C24	C25	C26	120.0(4)
C2	C8	C7	119.0(4)	C25	C26	C27	119.8(4)
C2	C8	C9	121.5(5)	C26	C27	C22	120.6(4)
C9	C8	C7	58.6(4)	C29	C28	C33	119.2(4)
C7	C9	C8	60.8(4)	C29	C28	N3	119.0(4)
C11	C10	N2	121.4(4)	C33	C28	N3	121.8(4)
C15	C10	C11	119.2(4)	C28	C29	C30	119.8(5)
C15	C10	N2	119.4(4)	C31	C30	C29	120.5(5)
C12	C11	C10	120.2(4)	C32	C31	C30	119.9(5)
C13	C12	C11	120.4(5)	C31	C32	C33	120.4(5)
C12	C13	C14	119.7(5)	C28	C33	C32	120.2(5)
C13	C14	C15	120.4(5)	C35	C34	C39	119.1(4)
C14	C15	C10	120.1(5)	C35	C34	P3	121.5(3)
C17	C16	C21	119.3(4)	C39	C34	P3	118.8(3)
C17	C16	P2	124.3(3)	C34	C35	C36	120.3(5)
C21	C16	P2	116.2(3)	C37	C36	C35	120.2(5)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C38	C37	C36	120.2(5)
C37	C38	C39	119.7(5)
C34	C39	C38	120.5(5)
C41	C40	C45	119.0(4)
C41	C40	P3	116.0(3)
C45	C40	P3	125.0(4)
C40	C41	C42	120.2(5)
C43	C42	C41	119.8(5)
C42	C43	C44	120.8(5)
C43	C44	C45	120.1(5)
C44	C45	C40	120.1(5)
C47	C46	P4	124.1(3)
C51	C46	C47	118.5(4)
C51	C46	P4	117.4(3)
C46	C47	C48	120.1(5)
C49	C48	C47	120.1(5)
C50	C49	C48	120.4(5)
C49	C50	C51	119.9(5)
C50	C51	C46	121.0(4)
C53	C52	P4	118.2(3)
C57	C52	C53	118.7(4)
C57	C52	P4	123.0(3)
C54	C53	C52	120.7(4)
C55	C54	C53	119.8(4)
C56	C55	C54	120.1(4)
C55	C56	C57	120.5(4)
C56	C57	C52	120.2(4)
C59	C58	P4	112.0(3)
P1	Ir	P3	71.39(4)
P1	Ir	P4	164.95(4)
P2	Ir	P1	85.71(4)
P2	Ir	P3	156.92(4)
P2	Ir	P4	99.09(4)
P3	Ir	P4	102.42(4)
C1	N1	C3	116.5(4)
C1	N1	Ti1	117.0(3)
C3	N1	Ti1	126.2(3)
C10	N2	P2	116.1(3)
C10	N2	Ti1	112.1(2)
P2	N2	Ti1	131.6(2)
C28	N3	P1	128.5(3)
C28	N3	P3	131.1(3)
P3	N3	P1	100.28(17)
C2	P1	Ir	126.56(15)
C2	P1	P3	126.11(16)
C2	P1	Ti1	93.77(16)
Ir	P1	P3	54.65(3)
Ir	P1	Ti1	110.17(4)
N3	P1	C2	107.66(19)
N3	P1	Ir	93.82(12)
N3	P1	P3	39.30(12)
N3	P1	Ti1	128.52(13)
Ti1	P1	P3	139.42(5)
C16	P2	C22	104.51(18)
C16	P2	Ir	115.57(13)
C22	P2	Ir	117.92(13)
N2	P2	C16	104.47(17)
N2	P2	C22	102.93(17)
N2	P2	Ir	109.92(12)
C34	P3	C40	106.3(2)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C34	P3	Ir	119.83(14)
C34	P3	P1	126.24(15)
C40	P3	Ir	119.78(15)
C40	P3	P1	122.34(16)
Ir	P3	P1	53.96(3)
N3	P3	C34	106.42(19)
N3	P3	C40	108.16(19)
N3	P3	Ir	94.25(13)
N3	P3	P1	40.42(12)
C46	P4	C52	101.65(18)
C46	P4	Ir	116.64(13)
C52	P4	Ir	118.13(13)
C58	P4	C46	105.47(19)
C58	P4	C52	102.25(18)
C58	P4	Ir	110.99(13)
Cl1	Ti1	Cl2	92.18(5)
Cl1	Ti1	P1	85.18(5)
Cl2	Ti1	P1	169.55(5)
N1	Ti1	Cl1	115.34(12)
N1	Ti1	Cl2	110.21(13)
N1	Ti1	N2	105.07(15)
N1	Ti1	P1	79.98(13)
N2	Ti1	Cl1	131.60(11)
N2	Ti1	Cl2	98.04(11)
N2	Ti1	P1	76.46(11)
C61A	C60A	C64A	107.7(10)
C61A	C60A	Ti2A	71.3(13)
C61A	C60A	C59	130.8(17)
C64A	C60A	Ti2A	70.7(14)
C64A	C60A	C59	121.6(18)
C59	C60A	Ti2A	123.6(19)
C60A	C61A	Ti2A	75.3(14)
C62A	C61A	C60A	108.2(10)
C62A	C61A	Ti2A	70.1(15)
C61A	C62A	C63A	107.8(11)
C61A	C62A	Ti2A	75.7(15)
C63A	C62A	Ti2A	73.0(14)
C62A	C63A	Ti2A	72.3(16)
C64A	C63A	C62A	108.3(10)
C64A	C63A	Ti2A	74.9(9)
C60A	C64A	Ti2A	75.8(16)
C63A	C64A	C60A	108.1(10)
C63A	C64A	Ti2A	71.0(9)
C66A	C65A	Ti2A	74.3(7)
C69A	C65A	C66A	107.8(9)
C69A	C65A	Ti2A	72.9(9)
C65A	C66A	Ti2A	70.9(7)
C67A	C66A	C65A	107.2(9)
C67A	C66A	Ti2A	73.8(8)
C66A	C67A	C68A	109.3(10)
C66A	C67A	Ti2A	72.2(8)
C68A	C67A	Ti2A	71.8(10)
C67A	C68A	C69A	106.9(10)
C67A	C68A	Ti2A	74.1(10)
C69A	C68A	Ti2A	71.7(10)
C65A	C69A	C68A	108.7(10)
C65A	C69A	Ti2A	72.3(9)
C68A	C69A	Ti2A	73.7(11)
C61A	Ti2A	C60A	33.4(5)
C62A	Ti2A	C60A	56.2(6)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C62A	Ti2A	C61A	34.2(5)
C62A	Ti2A	C63A	34.7(4)
C62A	Ti2A	C64A	57.0(6)
C62A	Ti2A	C66A	107.3(8)
C62A	Ti2A	C67A	79.6(8)
C62A	Ti2A	C68A	85.5(8)
C62A	Ti2A	C13A	134.6(7)
C63A	Ti2A	C60A	56.0(6)
C63A	Ti2A	C61A	56.6(5)
C63A	Ti2A	C64A	34.1(3)
C63A	Ti2A	C66A	121.3(6)
C63A	Ti2A	C67A	87.4(6)
C63A	Ti2A	C68A	73.2(6)
C63A	Ti2A	C13A	106.9(5)
C64A	Ti2A	C60A	33.5(4)
C64A	Ti2A	C61A	56.1(6)
C65A	Ti2A	C60A	166.7(7)
C65A	Ti2A	C61A	158.4(8)
C65A	Ti2A	C62A	136.6(8)
C65A	Ti2A	C63A	130.4(5)
C65A	Ti2A	C64A	143.2(6)
C65A	Ti2A	C66A	34.9(3)
C65A	Ti2A	C67A	57.0(4)
C65A	Ti2A	C68A	57.9(5)
C65A	Ti2A	C69A	34.8(3)
C65A	Ti2A	C13A	83.1(4)
C66A	Ti2A	C60A	157.0(7)
C66A	Ti2A	C61A	123.9(8)
C66A	Ti2A	C64A	154.5(6)
C66A	Ti2A	C67A	34.0(3)
C67A	Ti2A	C60A	135.8(7)
C67A	Ti2A	C61A	107.8(8)
C67A	Ti2A	C64A	120.8(6)
C68A	Ti2A	C60A	128.9(7)
C68A	Ti2A	C61A	119.7(8)
C68A	Ti2A	C64A	99.0(6)
C68A	Ti2A	C66A	57.4(5)
C68A	Ti2A	C67A	34.2(4)
C69A	Ti2A	C60A	142.5(7)
C69A	Ti2A	C61A	152.9(7)
C69A	Ti2A	C62A	119.3(8)
C69A	Ti2A	C63A	98.2(5)
C69A	Ti2A	C64A	109.8(6)
C69A	Ti2A	C66A	57.5(4)
C69A	Ti2A	C67A	56.7(5)
C69A	Ti2A	C68A	34.6(3)
C69A	Ti2A	C13A	78.6(4)
C13A	Ti2A	C60A	83.7(6)
C13A	Ti2A	C61A	115.9(7)
C13A	Ti2A	C64A	77.9(4)
C13A	Ti2A	C66A	116.7(4)
C13A	Ti2A	C67A	134.8(4)
C13A	Ti2A	C68A	108.5(5)
C14A	Ti2A	C60A	90.4(5)
C14A	Ti2A	C61A	79.5(5)
C14A	Ti2A	C62A	104.6(6)
C14A	Ti2A	C63A	135.9(4)
C14A	Ti2A	C64A	123.6(4)
C14A	Ti2A	C65A	89.0(4)
C14A	Ti2A	C66A	77.8(4)

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C14A	Ti2A	C67A	103.5(5)
C14A	Ti2A	C68A	134.9(5)
C14A	Ti2A	C69A	123.7(4)
C14A	Ti2A	C13A	95.23(17)
C19	C72	C110	112.9
C115	C70A	C116	112.9
C14	Ti2	C66	134.3(2)
C14	Ti2	C64	79.0(2)
C14	Ti2	C69	84.0(3)
C14	Ti2	C65	117.3(2)
C14	Ti2	C61	135.6(3)
C14	Ti2	C60	106.8(3)
C14	Ti2	C67	106.2(3)
C14	Ti2	C68	77.9(3)
C13	Ti2	C14	93.85(9)
C13	Ti2	C66	106.0(2)
C13	Ti2	C64	97.6(2)
C13	Ti2	C69	88.0(3)
C13	Ti2	C63	131.5(2)
C13	Ti2	C65	79.0(2)
C13	Ti2	C61	93.6(3)
C13	Ti2	C60	77.4(3)
C13	Ti2	C62	128.1(3)
C13	Ti2	C67	136.2(2)
C13	Ti2	C68	121.6(3)
C66	Ti2	C64	135.7(3)
C66	Ti2	C69	56.8(3)
C66	Ti2	C65	34.3(2)
C66	Ti2	C61	84.7(4)
C66	Ti2	C60	117.4(4)
C66	Ti2	C67	34.5(2)
C66	Ti2	C68	56.5(4)
C64	Ti2	C60	33.5(3)
C69	Ti2	C64	162.4(4)
C69	Ti2	C60	162.2(4)
C63	Ti2	C14	85.5(2)
C63	Ti2	C66	108.6(3)
C63	Ti2	C64	34.6(2)
C63	Ti2	C69	139.8(4)
C63	Ti2	C65	142.7(3)
C63	Ti2	C61	57.7(3)
C63	Ti2	C60	56.8(4)
C63	Ti2	C62	35.1(3)
C63	Ti2	C67	89.4(3)
C63	Ti2	C68	105.7(3)
C65	Ti2	C64	163.3(3)
C65	Ti2	C69	34.2(2)
C65	Ti2	C61	107.1(4)
C65	Ti2	C60	130.8(4)
C61	Ti2	C64	56.6(3)
C61	Ti2	C69	140.0(4)
C61	Ti2	C60	33.7(2)
C62	Ti2	C14	119.9(3)
C62	Ti2	C66	78.8(4)
C62	Ti2	C64	57.3(3)
C62	Ti2	C69	130.3(4)
C62	Ti2	C65	112.0(4)
C62	Ti2	C61	34.7(2)
C62	Ti2	C60	56.7(3)
C62	Ti2	C67	74.1(4)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C62	Ti2	C68	104.3(4)	C62	C63	Ti2	72.6(8)
C67	Ti2	C64	123.9(3)	C62	C63	C64	107.7(6)
C67	Ti2	C69	57.0(3)	C66	C65	Ti2	71.5(4)
C67	Ti2	C65	57.2(3)	C66	C65	C69	107.3(7)
C67	Ti2	C61	98.1(4)	C69	C65	Ti2	73.1(5)
C67	Ti2	C60	129.7(4)	C60	C61	Ti2	76.7(6)
C67	Ti2	C68	33.9(3)	C62	C61	Ti2	70.7(7)
C68	Ti2	C64	135.3(4)	C62	C61	C60	108.5(6)
C68	Ti2	C69	34.1(3)	C59	C60	Ti2	130.3(10)
C68	Ti2	C65	56.6(3)	C64	C60	Ti2	70.5(6)
C68	Ti2	C61	132.0(5)	C64	C60	C59	125.0(10)
C68	Ti2	C60	160.5(4)	C64	C60	C61	107.0(7)
Cl5	C70	Cl6	112.8	C61	C60	Ti2	69.6(6)
C58	C59	C60A	112.3(11)	C61	C60	C59	127.6(9)
C60	C59	C58	114.0(6)	C63	C62	Ti2	72.3(7)
C65	C66	Ti2	74.2(4)	C63	C62	C61	108.0(6)
C65	C66	C67	108.8(7)	C61	C62	Ti2	74.7(7)
C67	C66	Ti2	72.9(6)	C66	C67	Ti2	72.5(5)
C63	C64	Ti2	69.7(5)	C68	C67	Ti2	74.1(8)
C60	C64	Ti2	76.0(8)	C68	C67	C66	107.5(7)
C60	C64	C63	108.6(7)	C69	C68	Ti2	73.2(7)
C65	C69	Ti2	72.7(5)	C67	C68	Ti2	71.9(7)
C68	C69	Ti2	72.7(7)	C67	C68	C69	108.9(8)
C68	C69	C65	107.6(7)	Cl7	C71	Cl8	112.6(4)
C64	C63	Ti2	75.7(5)				

**Table 4.4.4.c:** Torsion Angles in ° for **9c**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C1	C2	C8	C7	98.2(6)
C1	C2	C8	C9	29.3(7)
C1	C2	P1	Ir	135.4(3)
C1	C2	P1	N3	-115.7(3)
C1	C2	P1	P3	-155.1(3)
C1	C2	P1	Ti1	16.8(3)
C2	C1	N1	C3	153.2(4)
C2	C1	N1	Ti1	-32.9(6)
C2	C8	C9	C7	107.0(6)
C4	C3	N1	C1	-30.5(6)
C4	C3	N1	Ti1	156.3(4)
C5	C3	N1	C1	-148.3(5)
C5	C3	N1	Ti1	38.5(6)
C6	C3	N1	C1	91.1(5)
C6	C3	N1	Ti1	-82.1(5)
C8	C2	P1	Ir	-44.1(4)
C8	C2	P1	N3	64.8(4)
C8	C2	P1	P3	25.4(4)
C8	C2	P1	Ti1	-162.7(3)
C9	C7	C8	C2	-111.2(5)
C10	C11	C12	C13	-1.0(7)
C10	N2	P2	C16	35.7(3)
C10	N2	P2	C22	-73.2(3)
C10	N2	P2	Ir	160.3(3)
C11	C10	C15	C14	-0.1(6)
C11	C10	N2	P2	83.4(4)
C11	C10	N2	Ti1	-92.5(4)
C11	C12	C13	C14	0.2(8)
C12	C13	C14	C15	0.7(8)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>o</sup>
C13	C14	C15	C10	-0.7(7)
C15	C10	C11	C12	0.9(6)
C15	C10	N2	P2	-94.7(4)
C15	C10	N2	Ti1	89.4(4)
C16	C17	C18	C19	-0.6(7)
C17	C16	C21	C20	0.8(6)
C17	C16	P2	C22	36.4(4)
C17	C16	P2	Ir	167.7(3)
C17	C16	P2	N2	-71.4(4)
C17	C18	C19	C20	0.7(8)
C18	C19	C20	C21	-0.1(8)
C19	C20	C21	C16	-0.7(8)
C21	C16	C17	C18	-0.2(6)
C21	C16	P2	C22	-148.2(3)
C21	C16	P2	Ir	-16.9(4)
C21	C16	P2	N2	104.0(3)
C22	C23	C24	C25	-0.9(6)
C23	C22	C27	C26	-2.4(6)
C23	C22	P2	C16	31.8(4)
C23	C22	P2	Ir	-98.1(3)
C23	C22	P2	N2	140.7(3)
C23	C24	C25	C26	-1.1(7)
C24	C25	C26	C27	1.3(7)
C25	C26	C27	C22	0.4(6)
C27	C22	C23	C24	2.6(6)
C27	C22	P2	C16	-154.7(3)
C27	C22	P2	Ir	75.4(3)
C27	C22	P2	N2	-45.7(4)
C28	C29	C30	C31	0.5(9)
C28	N3	P1	C2	57.6(4)
C28	N3	P1	Ir	-172.0(4)
C28	N3	P1	P3	-176.4(5)
C28	N3	P1	Ti1	-52.3(4)
C28	N3	P3	C34	49.1(4)
C28	N3	P3	C40	-64.8(4)
C28	N3	P3	Ir	171.9(4)
C28	N3	P3	P1	176.3(5)
C29	C28	C33	C32	0.2(7)
C29	C28	N3	P1	6.0(6)
C29	C28	N3	P3	-169.3(4)
C29	C30	C31	C32	-1.1(10)
C30	C31	C32	C33	1.2(9)
C31	C32	C33	C28	-0.8(8)
C33	C28	C29	C30	-0.1(8)
C33	C28	N3	P1	-175.1(3)
C33	C28	N3	P3	9.6(7)
C34	C35	C36	C37	-1.0(7)
C35	C34	C39	C38	0.6(6)
C35	C34	P3	C40	-47.3(4)
C35	C34	P3	Ir	92.6(4)
C35	C34	P3	N3	-162.4(3)
C35	C34	P3	P1	157.7(3)
C35	C36	C37	C38	1.0(8)
C36	C37	C38	C39	-0.1(7)
C37	C38	C39	C34	-0.7(7)
C39	C34	C35	C36	0.2(6)
C39	C34	P3	C40	142.1(3)
C39	C34	P3	Ir	-78.0(4)
C39	C34	P3	N3	27.0(4)
C39	C34	P3	P1	-12.9(4)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle°
C40	C41	C42	C43	0.1(9)
C41	C40	C45	C44	0.5(7)
C41	C40	P3	C34	162.7(4)
C41	C40	P3	Ir	22.8(4)
C41	C40	P3	N3	-83.3(4)
C41	C40	P3	P1	-41.1(4)
C41	C42	C43	C44	0.4(10)
C42	C43	C44	C45	-0.5(10)
C43	C44	C45	C40	0.1(8)
C45	C40	C41	C42	-0.6(7)
C45	C40	P3	C34	-15.5(5)
C45	C40	P3	Ir	-155.4(3)
C45	C40	P3	N3	98.5(4)
C45	C40	P3	P1	140.7(4)
C46	C47	C48	C49	-0.4(8)
C47	C46	C51	C50	-0.7(6)
C47	C46	P4	C52	-98.9(4)
C47	C46	P4	C58	7.5(4)
C47	C46	P4	Ir	131.2(3)
C47	C48	C49	C50	-0.3(9)
C48	C49	C50	C51	0.5(8)
C49	C50	C51	C46	0.0(7)
C51	C46	C47	C48	0.9(7)
C51	C46	P4	C52	83.2(3)
C51	C46	P4	C58	-170.4(3)
C51	C46	P4	Ir	-46.7(4)
C52	C53	C54	C55	0.8(6)
C53	C52	C57	C56	-1.2(6)
C53	C52	P4	C46	-93.0(3)
C53	C52	P4	C58	158.1(3)
C53	C52	P4	Ir	36.0(4)
C53	C54	C55	C56	-1.7(6)
C54	C55	C56	C57	1.2(6)
C55	C56	C57	C52	0.3(6)
C57	C52	C53	C54	0.7(6)
C57	C52	P4	C46	90.0(4)
C57	C52	P4	C58	-18.9(4)
C57	C52	P4	Ir	-141.0(3)
C58	C59	C60	Ti2	90.8(9)
C58	C59	C60	C64	-175.8(12)
C58	C59	C60	C61	-3.5(18)
N1	C1	C2	C8	-176.1(4)
N1	C1	C2	P1	4.4(6)
N2	C10	C11	C12	-177.2(4)
N2	C10	C15	C14	178.1(4)
N3	C28	C29	C30	178.8(5)
N3	C28	C33	C32	-178.7(4)
P1	C2	C8	C7	-82.3(5)
P1	C2	C8	C9	-151.3(5)
P1	N3	P3	C34	-127.18(19)
P1	N3	P3	C40	118.9(2)
P1	N3	P3	Ir	-4.37(16)
P2	C16	C17	C18	175.2(3)
P2	C16	C21	C20	-174.9(4)
P2	C22	C23	C24	176.1(3)
P2	C22	C27	C26	-176.1(3)
P3	C34	C35	C36	-170.3(4)
P3	C34	C39	C38	171.4(3)
P3	C40	C41	C42	-178.9(4)
P3	C40	C45	C44	178.7(4)



## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
P3	N3	P1	C2	-126.0(2)
P3	N3	P1	Ir	4.41(16)
P3	N3	P1	Ti1	124.06(14)
P4	C46	C47	C48	-176.9(4)
P4	C46	C51	C50	177.3(3)
P4	C52	C53	C54	-176.5(3)
P4	C52	C57	C56	175.8(3)
P4	C58	C59	C60A	172.3(15)
P4	C58	C59	C60	170.9(8)
Ti1	N2	P2	C16	-149.4(2)
Ti1	N2	P2	C22	101.7(3)
Ti1	N2	P2	Ir	-24.8(3)
C60A	C61A	C62A	C63A	0.2(18)
C60A	C61A	C62A	Ti2A	-66.3(13)
C61A	C60A	C64A	C63A	-2(3)
C61A	C60A	C64A	Ti2A	62.1(18)
C61A	C60A	C59	C58	-23(3)
C61A	C62A	C63A	C64A	-2(3)
C61A	C62A	C63A	Ti2A	-68.4(19)
C62A	C63A	C64A	C60A	2(3)
C62A	C63A	C64A	Ti2A	-65.1(19)
C64A	C60A	C61A	C62A	1.1(18)
C64A	C60A	C61A	Ti2A	-62(2)
C64A	C60A	C59	C58	158(2)
C65A	C66A	C67A	C68A	0.9(15)
C65A	C66A	C67A	Ti2A	63.4(8)
C66A	C65A	C69A	C68A	-1.4(19)
C66A	C65A	C69A	Ti2A	-66.6(9)
C66A	C67A	C68A	C69A	-2(2)
C66A	C67A	C68A	Ti2A	62.9(11)
C67A	C68A	C69A	C65A	2(2)
C67A	C68A	C69A	Ti2A	66.2(14)
C69A	C65A	C66A	C67A	0.3(14)
C69A	C65A	C66A	Ti2A	65.7(11)
Ti2A	C60A	C61A	C62A	62.9(14)
Ti2A	C60A	C64A	C63A	-64.2(13)
Ti2A	C60A	C59	C58	71.0(15)
Ti2A	C61A	C62A	C63A	66.5(19)
Ti2A	C62A	C63A	C64A	66.8(14)
Ti2A	C63A	C64A	C60A	67.4(19)
Ti2A	C65A	C66A	C67A	-65.4(9)
Ti2A	C65A	C69A	C68A	65.2(14)
Ti2A	C66A	C67A	C68A	-62.6(13)
Ti2A	C67A	C68A	C69A	-64.6(14)
Ti2A	C68A	C69A	C65A	-64.3(12)
Ti2	C66	C65	C69	64.9(6)
Ti2	C66	C67	C68	-66.5(9)
Ti2	C64	C63	C62	-66.1(9)
Ti2	C64	C60	C59	-126.1(15)
Ti2	C64	C60	C61	60.3(9)
Ti2	C69	C65	C66	-63.8(5)
Ti2	C69	C68	C67	63.6(10)
Ti2	C63	C62	C61	-66.7(9)
Ti2	C61	C60	C59	125.7(16)
Ti2	C61	C60	C64	-60.9(9)
Ti2	C61	C62	C63	65.1(9)
Ti2	C67	C68	C69	-64.4(10)
C59	C58	P4	C46	82.3(3)
C59	C58	P4	C52	-171.8(3)
C59	C58	P4	Ir	-44.9(3)

## Chapitre II

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle <sup>°</sup>
C59	C60A	C61A	C62A	-179(4)
C59	C60A	C61A	Ti2A	119(3)
C59	C60A	C64A	C63A	178(2)
C59	C60A	C64A	Ti2A	-118(3)
C66	C67	C68	Ti2	65.4(8)
C66	C67	C68	C69	1.0(15)
C64	C63	C62	Ti2	68.1(7)
C64	C63	C62	C61	1.5(13)
C63	C64	C60	Ti2	-62.6(6)
C63	C64	C60	C59	171.4(13)
C63	C64	C60	C61	-2.2(13)
C65	C66	C67	Ti2	66.1(6)
C65	C66	C67	C68	-0.4(12)
C65	C69	C68	Ti2	-64.8(7)
C65	C69	C68	C67	-1.2(14)
C60	C64	C63	Ti2	66.6(9)
C60	C64	C63	C62	0.5(13)
C60	C61	C62	Ti2	-68.0(7)
C60	C61	C62	C63	-2.9(12)
C62	C61	C60	Ti2	64.0(7)
C62	C61	C60	C59	-170.2(17)
C62	C61	C60	C64	3.2(12)
C67	C66	C65	Ti2	-65.3(6)
C67	C66	C65	C69	-0.4(9)
C68	C69	C65	Ti2	64.8(9)
C68	C69	C65	C66	1.0(11)

## VIII. Chapitre III : Les ligands Bis(iminophosphoranyl)-phosphures – Vers une synthèse plus accessible

---

### 1. Introduction

#### 1.1. Le phosphore blanc dans l'Histoire

Le phosphore blanc  $P_4$ , l'allotrope le plus réactif du phosphore, a fait l'objet d'un nombre incommensurable d'études depuis sa découverte attribuée à l'alchimiste Hennig Brandt en 1669.<sup>331,332</sup> C'est peu avant le 19<sup>ème</sup> siècle que C.W. Scheele a préparé l'élément à partir de cendres d'ossements et que J.G. Gahn a découvert la première roche phosphorée appelée pyromorphite. En 1863, A. Albright et J. Wilson (Entreprise A&W) appliquaient le procédé de calcination réductrice des os pour leur production de phosphore. En 1888, J.B. Readman, T. Parker et A.E. Robinson ont séparément mis au point des fours à arc électriques permettant la production de phosphore, concept racheté à J.B. Readman par A&W et qui a eu le plus gros impact sur la production de cette matière. Cette entreprise fut la plus importante productrice de phosphore en 1919, notamment grâce à la demande de munitions pendant la Première Guerre Mondiale. Directement après la guerre, la demande en phosphore s'est amenuisée mais a repris de l'ampleur suite aux besoins en fertilisants et additifs alimentaires entre 1920 et 1930. La décennie suivante, la production de phosphore a continué d'augmenter et un des usages militaires les plus célèbres de la Seconde Guerre Mondiale est la destruction de Hambourg au moyen de bombes incendiaires au phosphore blanc en 1943 par les Alliés. Depuis, la production de phosphore est essentiellement destinée à l'industrie agroalimentaire et à la sécurité avec des détergents, herbicides, fertilisants et retardateurs de flammes. Après la Seconde Guerre Mondiale, le développement de l'industrie chimique ne s'est pas seulement consacré aux besoins directs des populations. Au laboratoire depuis le 19<sup>ème</sup> siècle puis dans l'industrie au 20<sup>ème</sup> siècle, le phosphore est en effet à l'origine de l'immense majorité des produits organophosphorés (par exemple les phosphines tertiaires, très utilisées en catalyse), permettant la synthèse d'un grand nombre de produits d'intérêt. De nos jours, l'essentiel des ressources phosphatées sont utilisées en agriculture et le reste est utilisé pour la production de  $P_4$  (223 millions de tonnes en 2015). Les techniques industrielles modernes permettent tout de même une manipulation, un stockage et un transport de  $P_4$  contrôlés (en citernes spécifiques) permettant de l'utiliser comme synthon en chimie industrielle (production d'halophosphines puis de phosphines, d'acides phosphoriques comme fertilisants, de phosphates comme retardant...). Industriellement, le  $P_4$  est formé par réduction à hautes pression et température (1400-1600°C) de phosphate de calcium  $Ca_3(PO_4)_2$  ou de fluoroapatite  $Ca_5F(PO_4)_3$  en présence de silice et de charbon.<sup>332,333</sup> Une fois formé en usine, il est aisément stocké dans l'eau puis transformé en  $PCl_3$  ou en  $PH_3$  (Schéma 74).

## Chapitre III

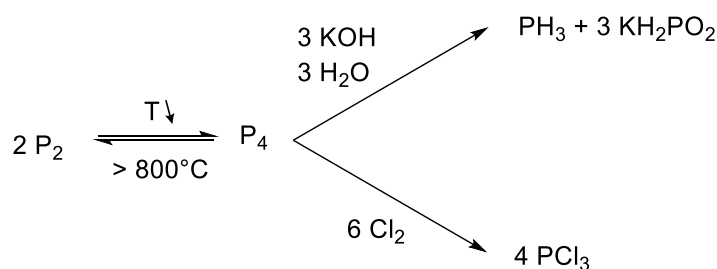
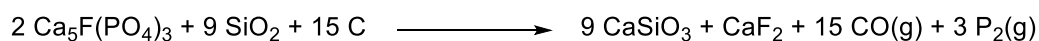
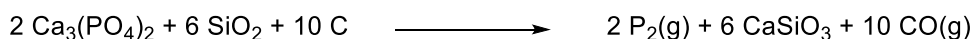


Schéma 74 : Formation industrielle de P<sub>4</sub>

### 1.2. Dangers liés au phosphore blanc

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, l'industrie de l'allumette française a remplacé le phosphore blanc par le phosphore rouge moins toxique / pyrophorique après s'être aperçue que ses ouvrières et ouvriers, exposés au phosphore blanc, souffraient notamment de nécroses de la mâchoire. Le mouvement social de l'époque émeut les populations et plusieurs pays producteurs d'allumettes signèrent en 1906 une convention internationale interdisant l'emploi du phosphore blanc dans cette industrie.<sup>334</sup> L'utilisation militaire du P<sub>4</sub> comme incendiaire des populations civiles a été interdite en 1983 lors de l'entrée en vigueur de la « Convention sur certaines armes classiques ». Les études autour de ce réactif ont démontré qu'une exposition prolongée aux vapeurs de P<sub>4</sub> peut mener sur le long terme à une nécrose osseuse (> 0.1 mg/m<sup>3</sup> d'air). Les femmes enceintes exposées à ses vapeurs ont un risque accru de perdre leur enfant (0.075 mg/kg/jour) et son ingestion (1 mg/kg de masse corporelle) est létale.<sup>332</sup> La dangerosité de ce réactif, par ailleurs pyrophorique, a mené à l'interdiction des échanges le concernant dans l'union Européenne, qui dépend maintenant notamment des productions du Kazakhstan, du Vietnam et de la Chine. Un projet Européen (2020) porté par l'université de Stuttgart en Allemagne rassemble cependant 17 pays partenaires de l'UE afin de récolter et valoriser les boues d'épuration Européennes, notamment en extrayant le phosphore qu'elles contiennent, afin de subvenir aux besoins Européens des industries qui dépendent de cette matière première.

## Chapitre III

### 1.3. Notre cas d'étude

Le phosphore rouge commercial, issu du phosphore blanc par polymérisation en phase liquide à haute température ou par exposition prolongée à la lumière, peut redevenir, suite à sa thermolyse, du phosphore blanc par sublimation. Cette réaction nous a permis de synthétiser nos ligands BIPP dans le chapitre précédent. Pas moins de 35 ans se sont écoulés sans que les BIPP n'aient été mentionnés dans la littérature.<sup>301,335</sup> Pour la synthèse de  $P_4$  au laboratoire, un matériel spécifique est nécessaire, en plus des limitations que ce réactif présente. Tous ces facteurs en sont sûrement la cause.

Dans le but de développer notre expertise des ligands BIPP, il paraissait évident qu'en établir une nouvelle voie de synthèse plus accessible était d'intérêt (Schéma 75). Un rapide aperçu des espèces envisageables pour le développement de cette nouvelle voie de synthèse sera fait, avec un focus particulier sur les sels de triphosphéniums (TP). Les résultats obtenus en rapport avec ces derniers seront ensuite présentés.

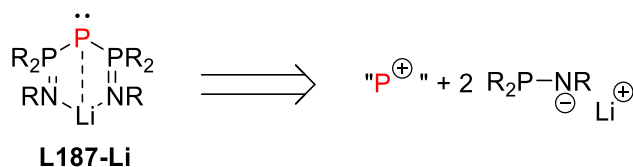
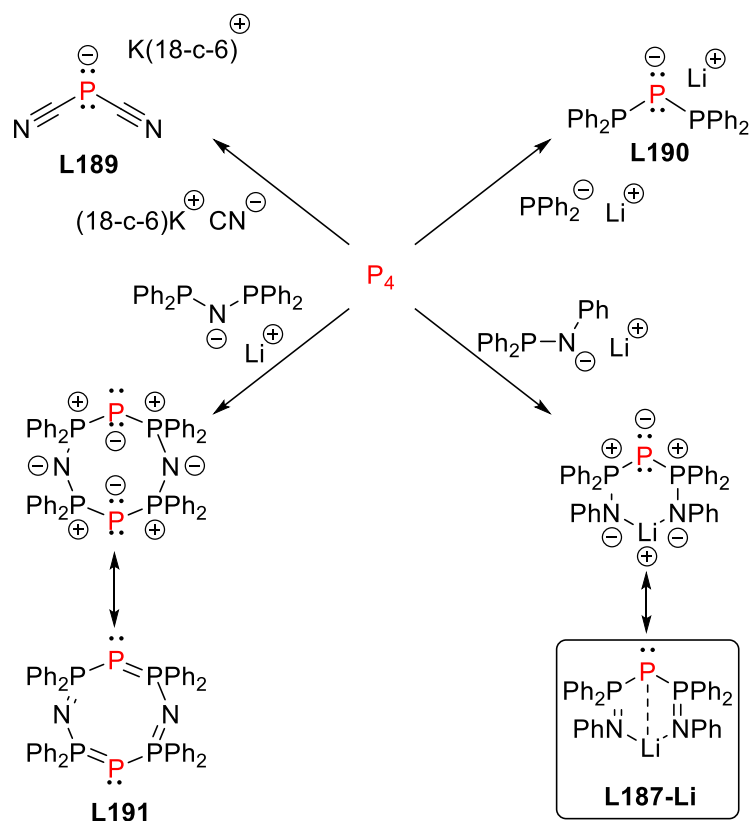


Schéma 75 : Formation de BIPP, schéma rétrosynthétique

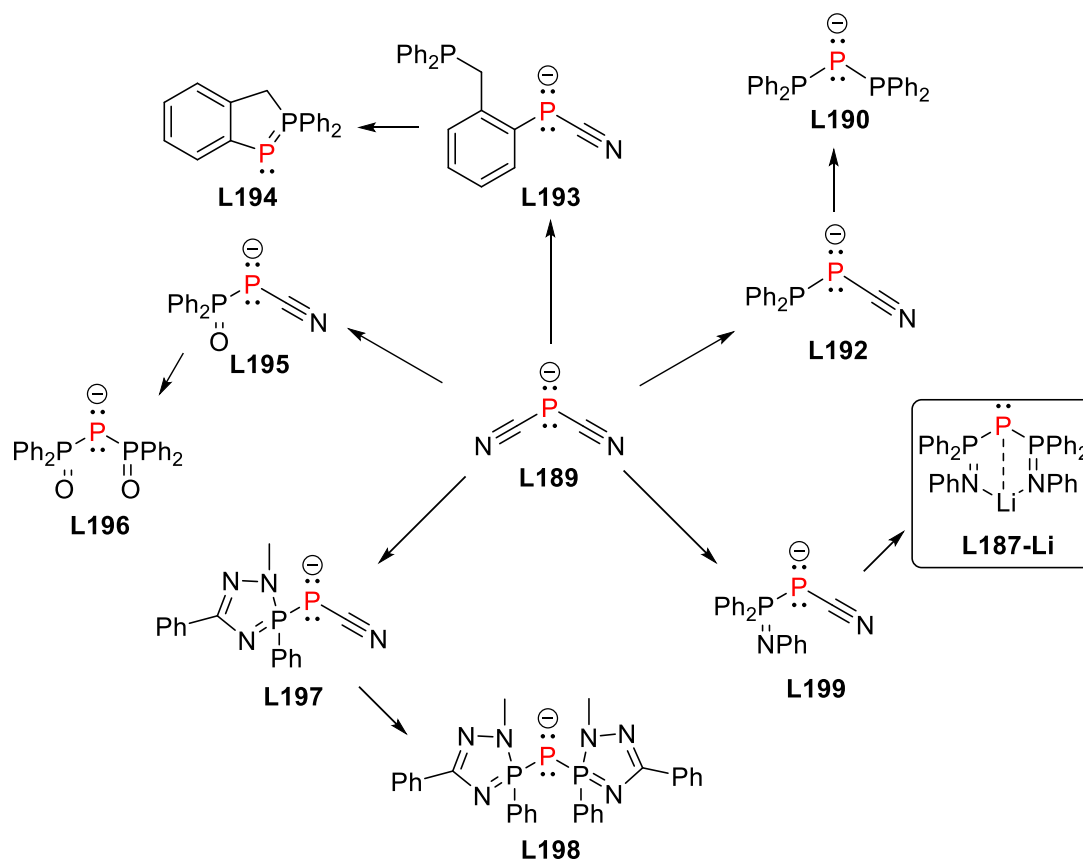
### 1.4. Les sources de $P^+$

#### 1.4.1. Dangereuses et difficiles à manipuler

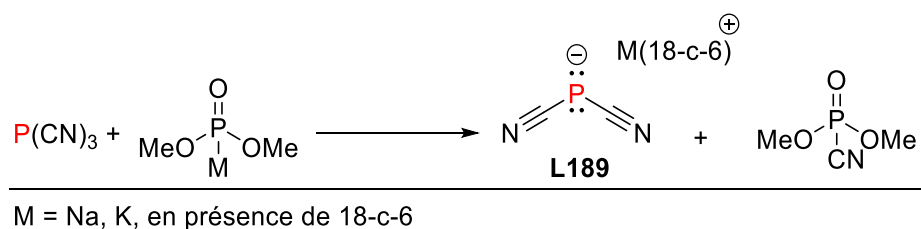
Le  $P_4$  a été utilisé pour la synthèse de composés de bas degré d'oxydation du phosphore par Schmidpeter (Schéma 76).<sup>301,336,337</sup>

Schéma 76 : Synthèse de différentes espèces P(I) via  $P_4$  par Schmidpeter

On remarque que le  $P_4$  agit formellement comme donneur d'ions  $P^+$ , au degré d'oxydation +I, stabilisés ici par deux fragments anioniques. L'anion  $P(CN)_2^-$  a été utilisé comme source d'atomes de phosphore au degré d'oxydation +I dans la formation de divers composés par substitution des groupements CN. Afin d'alléger la lecture du schéma suivant, les contre-ions positifs sont omis (Schéma 77).<sup>338</sup> Contrairement au  $P_4$ , le composé **L189** permet l'observation de dérivés mono-substitués. On remarque que le BIPP **L187-Li** qui nous intéresse pour notre étude est synthétisable à partir de  $P_4$  mais également de **L189**, issu de  $P_4$ .


 Schéma 77 : Exemples de composés P(I) formés à partir de l'anion de **L189** et identifiés par spectroscopie RMN

Il a par ailleurs été démontré par deux sulfurations/sélénations, soient deux étapes d'oxydation successives, que le phosphore de **L189** est bien au degré d'oxydation +I.<sup>338</sup> Schmidpeter a montré que **L189** est également synthétisable sans utiliser directement le  $\text{P}_4$ , par action d'un phosphite alcalin sur  $\text{P}(\text{CN})_3$  (Schéma 78).


 Schéma 78 : Synthèse de **L189** via un phosphite

Macdonald a également décrit une synthèse de **L189** à partir d'un TP **L200** stable à l'air, dont la synthèse est décrite dans la section suivante (Schéma 79).<sup>339</sup>

### Chapitre III

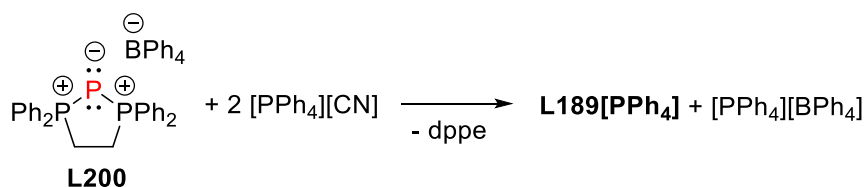


Schéma 79 : Synthèse de l'anion de **L189** par Macdonald

Malgré la réactivité intéressante qu'offre **L189**, les équivalents de cyanure hautement toxiques formés lors de ces réactions ne nous ont pas encouragés à l'utiliser pour notre étude. Dans la synthèse de **L189** décrite par Macdonald, on remarque que la diphosphine est déplacée par les ions cyanures, suggérant une meilleure labilité de la dppe relativement à  $\text{CN}^-$ . Au laboratoire, il a été tenté de former le BIPP **L187-Li** via **L189** comme l'a décrit Schmidpeter mais au vu du spectre RMN  $^{31}\text{P}$  obtenu, la conclusion a été que seul un  $\text{CN}^-$  pouvait être déplacé, en contradiction avec le résultat de la littérature. Avec ces éléments en main, nous avons donc porté notre attention sur les **TP**.

#### 1.4.2. Stables et faciles à manipuler

Contrairement à l'utilisation directe de  $\text{P}_4$  comme source de  $\text{P}^+$ , les **TP** sont synthétisables au laboratoire de manière bien moins risquée puisque ces sels sont issus d'halophosphines. Ainsi, les **TP** semblent être une alternative intéressante permettant d'éviter l'utilisation de  $\text{P}_4$  au laboratoire. Le premier **TP**  $[\text{L200}]_2[\text{SnCl}_6]$  a été synthétisé par Schmidpeter en 1982 et peut être envisagé comme un complexe de  $\text{P}^+$  stabilisé par une diphosphine (Schéma 80).<sup>340</sup>

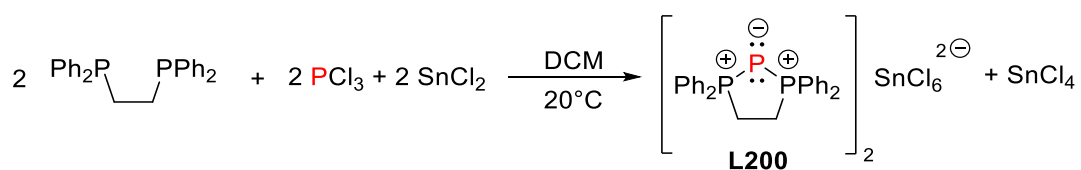


Schéma 80 : Synthèse de  $[\text{L200}]_2[\text{SnCl}_6]$  par Schmidpeter

Schmidpeter a ensuite décrit une autre méthode de synthèse de **TP** via  $\text{AlCl}_3$  et a synthétisé le **TP** bis(triphenylphosphine)  $[\text{L201}][\text{AlCl}_4]$  (Schéma 81). La dissociation des chlorures du contre-ion rend cependant instable cette espèce qui nécessite un excès d' $\text{AlCl}_3$  comme stabilisant.<sup>341-343</sup>



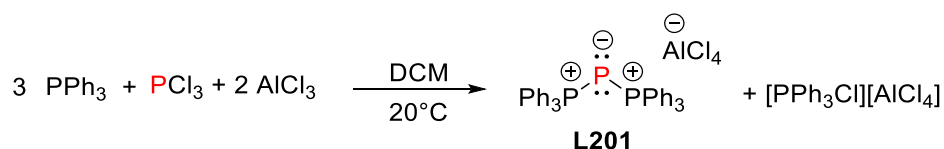
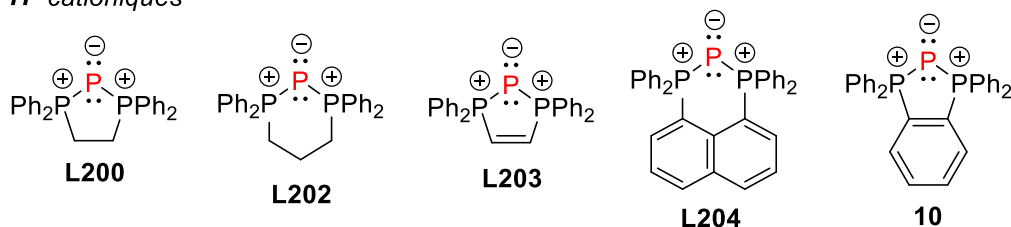


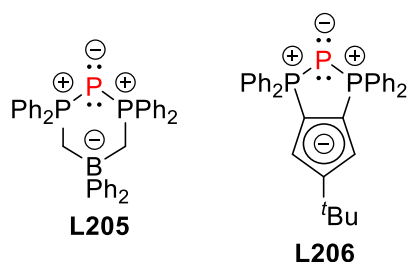
Schéma 81 : Synthèse de [L201][AlCl<sub>4</sub>]

Depuis, par réaction en présence de SnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub> ou par déplacement de la dppe de L200, un nombre conséquent de TP ont été caractérisés par spectroscopie RMN <sup>31</sup>P, parfois par DRX.<sup>343–348</sup> Puisque le phosphore central des TP est porteur de deux paires libres d'électrons, conformément à la possibilité de l'oxyder deux fois, un important travail de chimie de coordination a par ailleurs été réalisé avec des TP neutres (Figure 140).<sup>349–355</sup>

*TP cationiques*



*TP neutres*



*TP métallés*

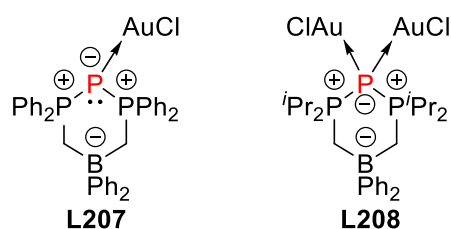


Figure 140 : Quelques exemples de TP

Certains TP peuvent se lier à au moins un métal par l'atome de phosphore central ; par ailleurs, la dppe de L200 peut être déplacée par des cyanures ou d'autres phosphines, et plusieurs études d'alkylation et de protonation du phosphore ont été réalisées.<sup>356,357</sup> Toutes ces données indiquent donc que le phosphore central des TP

possède un caractère ambiphile, comme celui des BIPP. Cette réactivité peut être appréhendée à travers l'utilisation du formalisme de la flèche pour représenter les liaisons P-P (Figure 141) : ainsi les TP apparaissent comme des complexes de P<sup>+</sup> stabilisés par des ligands phosphines (**D**), et il est plus facile de rationaliser les équilibres d'échanges de substituants autour du phosphore central. Cependant ce formalisme suggère que les liaisons P-P sont datives, alors qu'en réalité elles sont covalentes (**C**) ; il doit donc être manié avec précaution (Figure 137).<sup>335</sup>

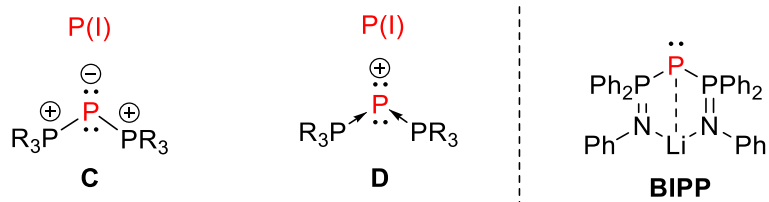


Figure 141 : Formalismes d'écriture possibles des liaisons P-P

Nous avons choisi ces sels de triphosphéniums comme source de P<sup>+</sup> pour la synthèse de nos ligands BIPP car formellement, un BIPP est un atome de P<sup>+</sup> substitué par deux phosphines porteuses de groupements anioniques lorsqu'un TP est un atome de P<sup>+</sup> substitué par deux phosphines neutres.

## 1.5. Sels de triphosphéniums

### 1.5.1. Une synthèse revisitée

Comme vu précédemment, de nombreuses recherches ont été réalisées sur la formation des TP, cependant, l'utilisation de sels d'aluminium ou d'étain rendent leur synthèse compliquée. A partir des années 2000, le groupe de Dillon a présenté plusieurs études par spectroscopie RMN sur la formation de TP cycliques par réaction entre une diphosphine et un trihalogénure de phosphore, en présence ou non d'étain (L200, L202 et L203 notamment, ainsi que le TP L209 issu du 1,4-diphénylphosphinobutane).<sup>344,345,347</sup> Parallèlement, Woolins a confirmé l'accès facile de [L204][I] à partir de PI<sub>3</sub> sur la base des travaux de Ellis<sup>346,358</sup> (Schéma 82).

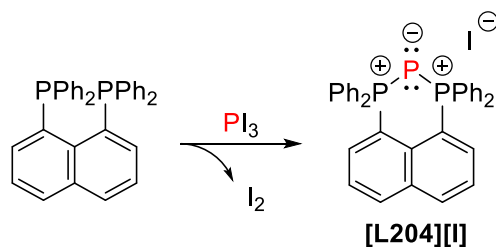


Schéma 82 : Synthèse de [L204][I] par Woolins

### Chapitre III

Tous ces travaux ont notamment mis en lumière le mécanisme réactionnel de formation de tels **TP** cycliques. L'addition d'une diphosphine à  $PX_3$  ( $X = Cl, Br$ ) se fait par deux substitutions nucléophiles successives d'halogénures, suivies d'une réduction soit par un excès de diphosphine (en absence d'étain) soit par l'étain ajouté (Schéma 83).<sup>359</sup> La présence d'étain ou de diphosphine permet d'éviter la formation de  $X_2$  et donc de sous-produits.

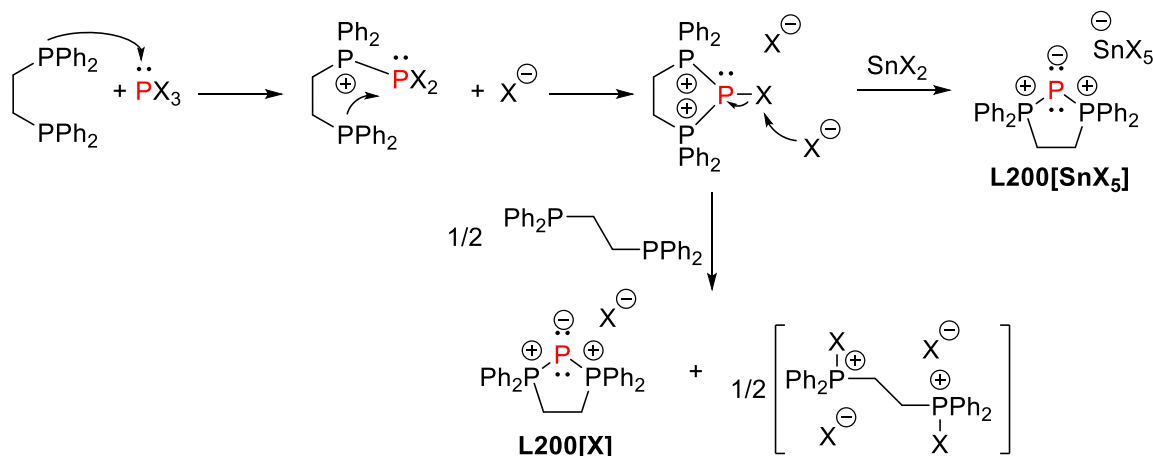


Schéma 83 : Mécanisme de synthèse de **[L200][X]** avec ou sans étain

En 2008, le groupe de Macdonald a complété la description de cette nouvelle voie de synthèse des **TP**, dans la continuité des travaux de Dillon et Woolins, utilisant un trihalogénure de phosphore, une diphosphine ainsi qu'un excès minimal en cyclohexène de 3 équivalents visant à piéger le  $Cl_2$  ou  $Br_2$  formé selon le  $PX_3$  utilisé ( $X = Cl$  ou  $Br$ ). La raison principale de l'utilisation du cyclohexène est d'éviter la génération de sels de phosphonium possédant les mêmes profils de solubilité que les **TP** désirés (Schéma 84).<sup>360</sup> A noter qu'en utilisant  $PI_3$ , aucun sous-produit halogéné n'est formé à part  $I_2$ .

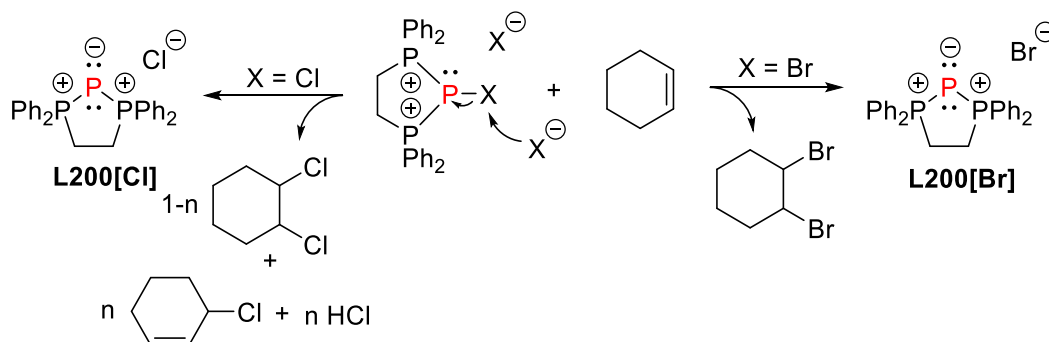


Schéma 84 : Piégeage de  $Cl_2$  ou  $Br_2$  dans la formation de **[L200][X]**

Macdonald a par ailleurs décrit que les contre-ions des **TP** peuvent être modifiés par métathèse d'anions (Schéma 85).<sup>361,362</sup>

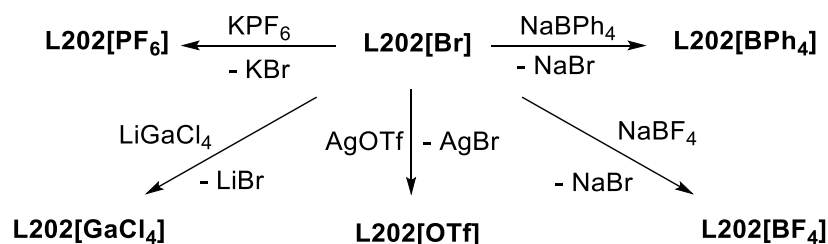


Schéma 85 : Réactions d'échange de contre-ion avec [L202][Br]

Nous avons pris appui sur la voie de synthèse décrite par Macdonald afin d'exploiter le potentiel des **TP** pour la préparation des BIPP. Avant de présenter nos résultats, un tour d'horizon des structures moléculaires obtenues par substitution des phosphores latéraux des **TP** nous semble être pertinent pour illustrer l'importance de ces derniers.<sup>355</sup>

### 1.5.2. Substitutions nucléophiles des phosphores latéraux des **TP**

Ces dernières années, le composé [L200][X] a majoritairement été utilisé comme source de P<sup>+</sup> grâce à la labilité de la dppe (Schéma 86).

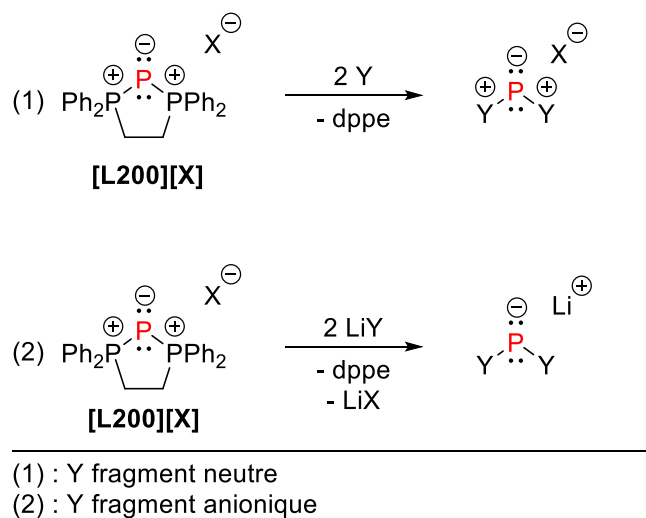
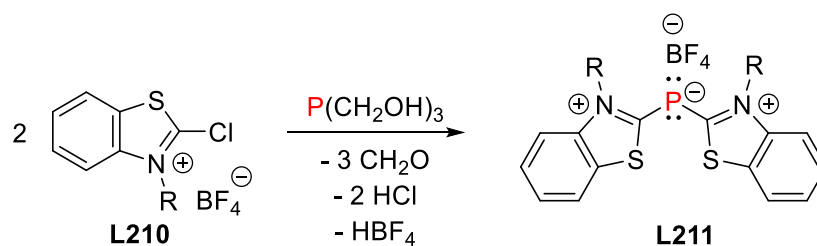


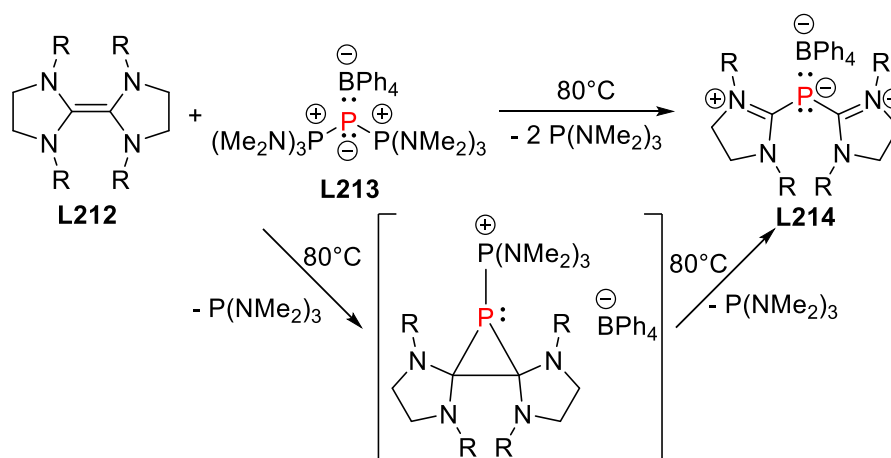
Schéma 86 : Substitutions de la dppe de L200

#### 1.5.2.1. Par des nucléophiles neutres

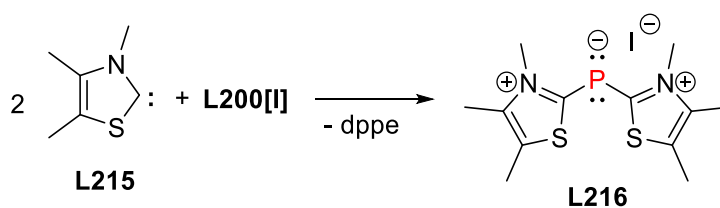
Les phosphaméthine cyanines (**PMC**) peuvent être considérées parmi les plus anciens composés porteurs d'un phosphore au degré d'oxydation +I. A l'origine, ces composés ont été synthétisés et étudiés par Dimroth par combinaisons de sels de chlorobenzothiazolium **L210** et P(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> puis une synthèse a été décrite via P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> pour mener aux composés tels que **L211** (Schéma 87).<sup>363-366</sup>



Schmidpeter a par la suite décrit qu'il est possible d'obtenir des **PMC** par cycloaddition [2+1] entre une oléfine riche et un phosphinidène (Schéma 88).<sup>367</sup>



Un grand nombre de carbènes-N-hétérocycliques (NHC) stables ont été synthétisés depuis les années 1990, certains étant commerciaux. Par analogie avec la chimie de coordination, les NHC étant de meilleurs donneurs nets d'électrons que les phosphines tertiaires, le groupe de Macdonald a décrit que la synthèse de **PMC** pouvait se faire en remplaçant la diposphine des **TP** par des NHC (réaction d'un excès de NHC avec  $PX_3$ ).<sup>368,369</sup> Cependant, cette voie de synthèse posant des problèmes de purification, Macdonald a donc utilisé le composé **[L200][I]** comme précurseur pour la synthèse de **PMC** (Schéma 89).



## Chapitre III

Depuis, la capacité des **PMC** à agir comme ligands en chimie de coordination a également été étudiée<sup>370</sup> et un nombre conséquent de dérivés de **PMC** a été synthétisé ainsi qu'un exemple d'hémi-**PMC** **L220** (Figure 142).<sup>339,370-372</sup>

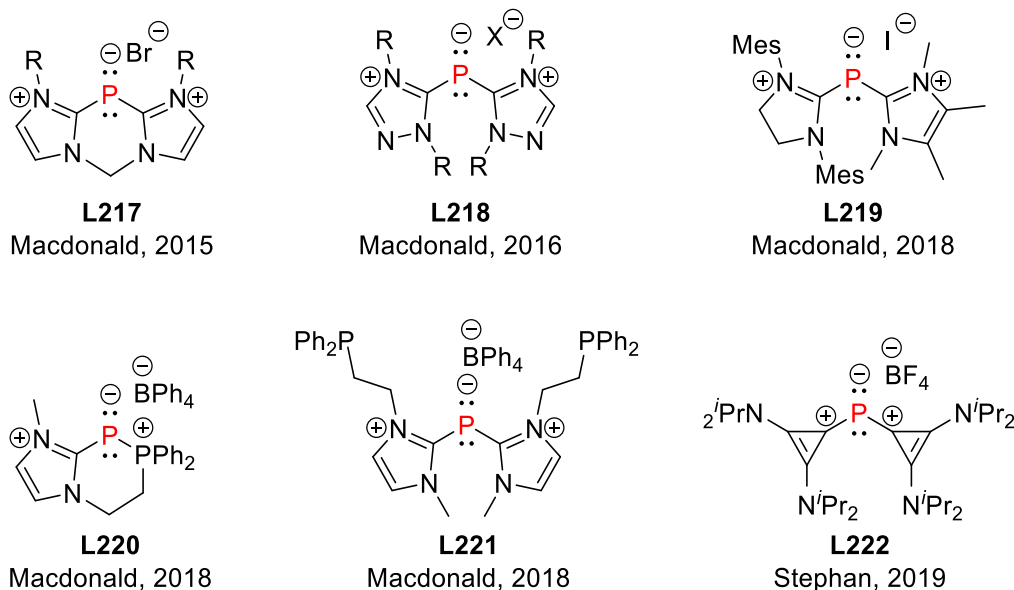


Figure 142 : Exemples de **PMC** et hémi-**PMC**

Il est à noter que le composé **L217** est le premier exemple de **PMC** à être stable à l'air et à l'humidité, rendant viable son étude en tant que colorant.

### 1.5.2.2. Par des nucléophiles anioniques

Si la substitution de **[L200][X]** par des nucléophiles neutres mène à des **TP** cationiques, nous allons voir de la même manière que la substitution de **[L200][X]** par des nucléophiles anioniques mène à des **TP** neutres ou anioniques. Afin de s'affranchir du  $P_4$  dans la formation des espèces telles que **L190** ou **L187-Li**, des études plus récentes ont montré que la substitution de la *dppe* de **[L200][Br]** par un amidure secondaire rend possible l'accès au composé **L191** (Schéma 90).<sup>373</sup>

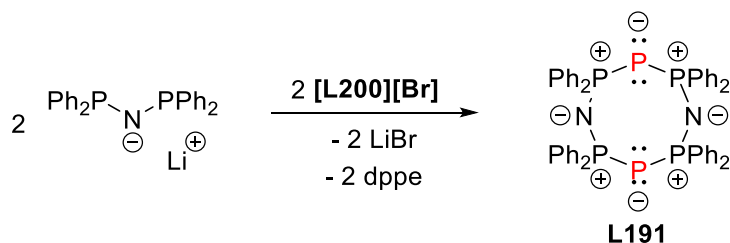


Schéma 90 : Formation de **L191** via **[L200][Br]**

## Chapitre III

Cette synthèse permettant d'obtenir un oligomère de  $P^+$ , une synthèse de **L223** a été décrite en parallèle en utilisant l'anion diphosphinocyclopentadiényle à la place du diphosphinoamidure alcalin (Schéma 91).<sup>373</sup>

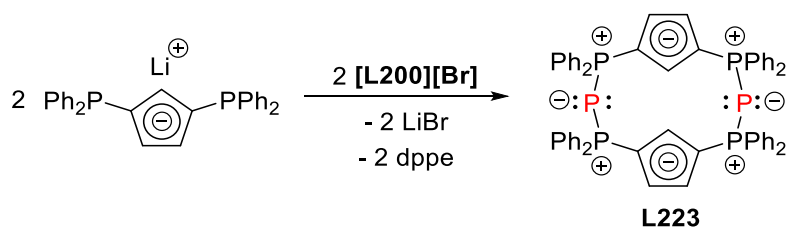


Schéma 91 : Formation de **L223** via  $[\text{L200}][\text{Br}]$

Le groupe de Ragogna a décrit la synthèse de **L205** où le borate utilisé permet d'augmenter la densité électronique sur le phosphore central du **TP**, et ainsi de stabiliser divers complexes métalliques (Schéma 92).<sup>350,353</sup>

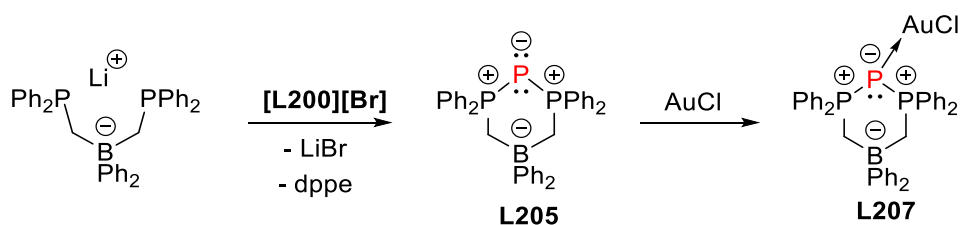


Schéma 92 : Formation de **L205** puis **L207** via  $[\text{L200}][\text{Br}]$

Le groupe de Macdonald a également apporté sa contribution dans l'étude de la chimie de coordination des **TP** grâce à la synthèse du composé **L206** qui a été pensé pour la formation d'espèces multimétalliques (Schéma 93).<sup>354</sup>

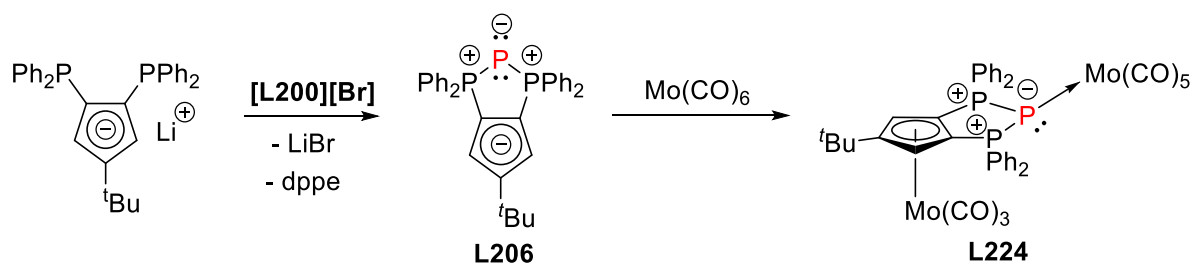


Schéma 93 : Formation de **L206** via  $[\text{L200}][\text{Br}]$

Nous avons pu voir que les **TP** peuvent être utilisés de multiples façons pour obtenir une large variété de molécules. Les BIPP nécessiteraient de substituer la diphosphine d'un **TP** par deux aminophosphines déprotonées. Notre contribution à l'étude de la réactivité des **TP** nous a ainsi menés à utiliser les anions adéquats pour la

formation des BIPP cibles. Nous allons donc à présent décrire les résultats obtenus en lien avec la synthèse de BIPP par la voie **TP**.

## 2. Résultats et discussion

### 2.1. Synthèse de sels de triphosphéniums

L'idée initiale qui était d'utiliser le très étudié composé **L200[Br]** en présence de l'amidure **L186a-Li** (équation 1) nous a mené à un mélange complexe de produits. En effet, l'acidité que présentent les protons du pont éthylénique en  $\alpha$  des phosphores est susceptible de mener à de multiples espèces. Il s'avère également que l'aminophosphine **L186a-H** (équation 2) et l'amidure **L186a-Li** (équation 3) ne présentent respectivement aucune réactivité envers  $\text{PBr}_3$  ou mènent à un mélange complexe selon la méthode de Macdonald (Schéma 94). Ces résultats préliminaires négatifs nous ont poussé à adopter une stratégie de synthèse différente.

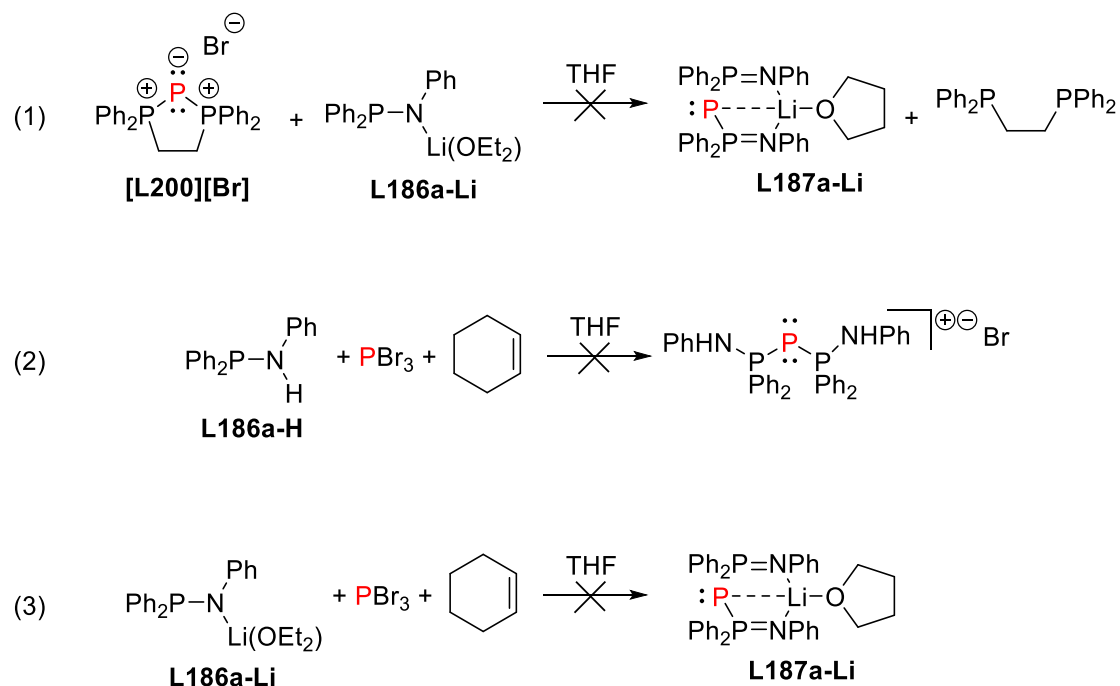


Schéma 94 : Stratégies de synthèses imaginées pour la formation de **L187a-Li**

Parmi les **TP** ayant été décrits, le composé **10**  $[\text{P}(\text{dppbz})][\text{X}]$  a particulièrement retenu notre attention car il ne possède aucun proton potentiellement réactif, limitant ainsi les réactions subsidiaires envisageables. Le composé **10** a été caractérisé par diffraction des rayons X et par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  pour la première fois par Barnham et al. en 2001, sous la forme  $[\text{P}(\text{dppbz})]_2[\text{SnCl}_6]$ , après 10 jours de réaction entre la 1,2-diphénylphosphinobenzène (dppbz) **L225**,  $\text{SnCl}_2$  et  $\text{PCl}_3$  dans le dichlorométhane.<sup>345</sup> Le composé **10** n'a cependant plus fait l'objet de recherches approfondies. Nous nous sommes inspirés de la voie de synthèse décrite par



### Chapitre III

Macdonald pour notre synthèse du **TP 10** qui nous a paru être un bon candidat pour rendre la synthèse du BIPP **L187a-Li** plus accessible. Tous les spectres RMN en rapport avec les **TP** qui seront présentés dans cette partie ont été enregistrés à 500 MHz ( $^1\text{H}$ ) et 202 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à 298K.

La synthèse du composé **10** s'est avérée plus délicate que prévue. Dans un premier temps nous avons fait réagir la diphosphine **L225**, le  $\text{PBr}_3$  et le cyclohexène dans un ratio 2 / 1 / 5 dans le dichlorométhane à une concentration en **L225** de  $1.2 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 1h à  $-20^\circ\text{C}$  (Schéma 95). Le composé **10** a ensuite été isolé par précipitation au THF. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  du **TP** obtenu dans ces conditions montre les signaux caractéristiques attendus du **TP 10** mais également la présence de signaux larges qui se dissimulent dans la ligne de base entre 12.0 et 8.0 ppm (Figure 143). Nous avons par la suite découvert que ces signaux correspondent à des entités polymériques réactives néfastes à la synthèse des ligands BIPP.

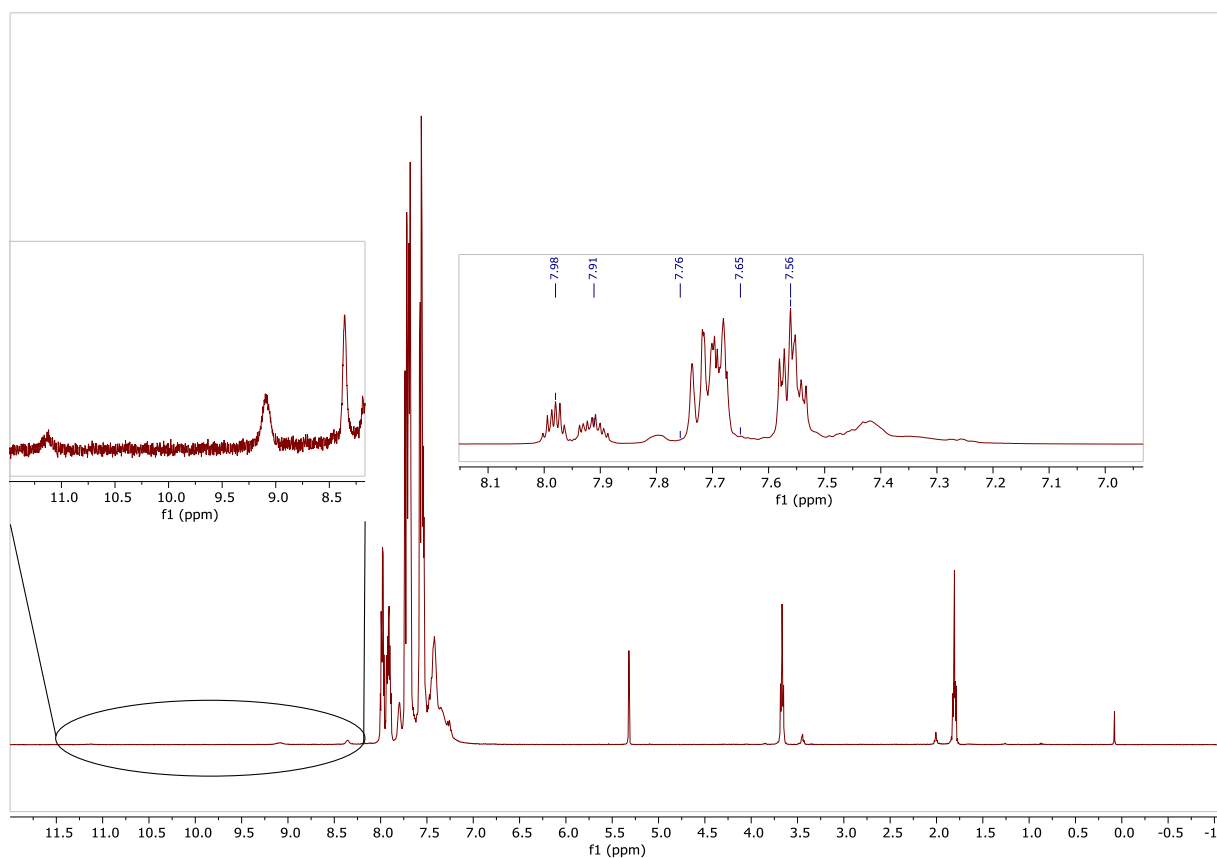
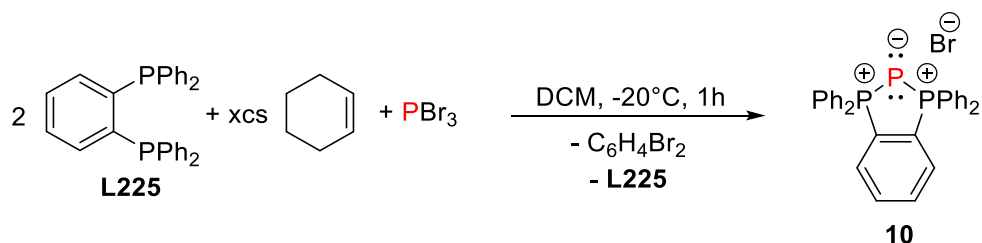


Figure 143 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la formation du composé **10**

### Chapitre III

En spectroscopie RMN, de multiples expériences ont également montré que des signaux larges ont tendance à être présents 50 et -10 ppm ( $^{31}\text{P}$ ) sur la ligne de base. Nous avons par ailleurs mis en évidence par deux expériences RMN, avec respectivement deux et trois équivalents de **L225** par rapport à  $\text{PBr}_3$  en présence de cyclohexène, que ces signaux larges correspondent à des espèces polymériques. En effet, dans ces deux expériences, aucun excès de diphosphine autour de -13.0 ppm n'a été noté (Figure 144).

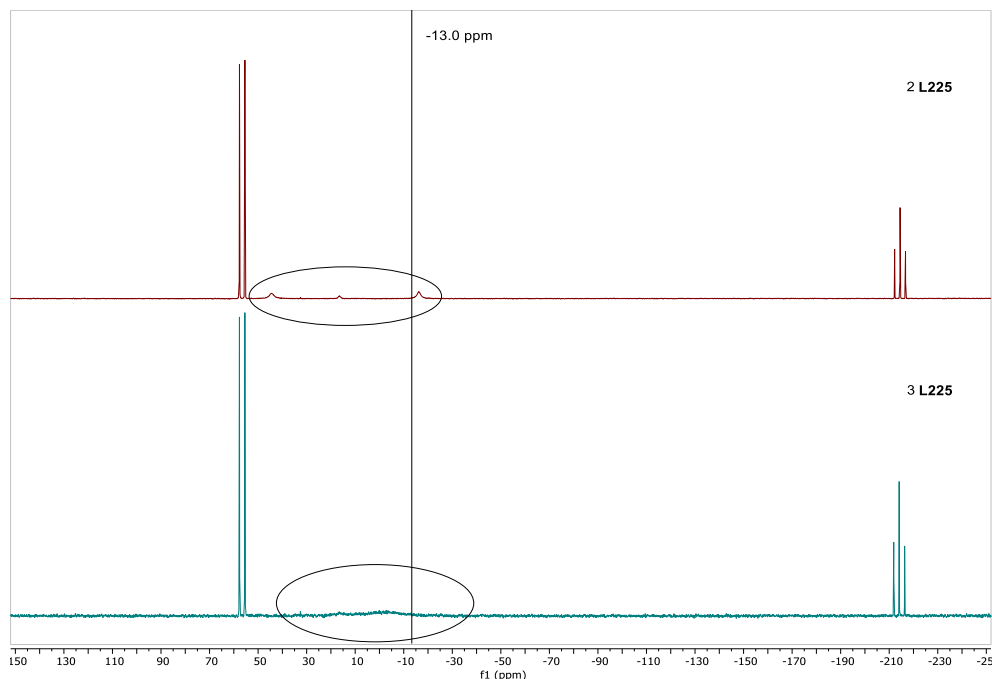


Figure 144 : Mise en évidence par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  de la formation d'espèces polymériques

Ces espèces polymériques se sont avérées problématiques lors de la synthèse du BIPP cible, nous avons donc cherché à nous en affranchir. Lorsque le milieu réactionnel contenant **10** est hydrolysé, un volumineux précipité se forme. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du composé **10** hydrolysé indique la disparition de la plupart des signaux larges, laissant apparaître un unique signal large entre 1.5 et 3.0 ppm ( $^1\text{H}$ ) que nous avons initialement attribué à de l'eau (Figure 145). Le spectre RMN  $^{31}\text{P}$  quant à lui révèle la formation de l'oxyde de **L225** (**L225-O**), sans qu'il soit possible d'établir si la formation de ce composé résulte de l'hydrolyse de **10** ou des espèces polymériques. Les composés **L225** et **L225-O** sont éliminés par lavage au THF une fois le composé **10** précipité.

## Chapitre III

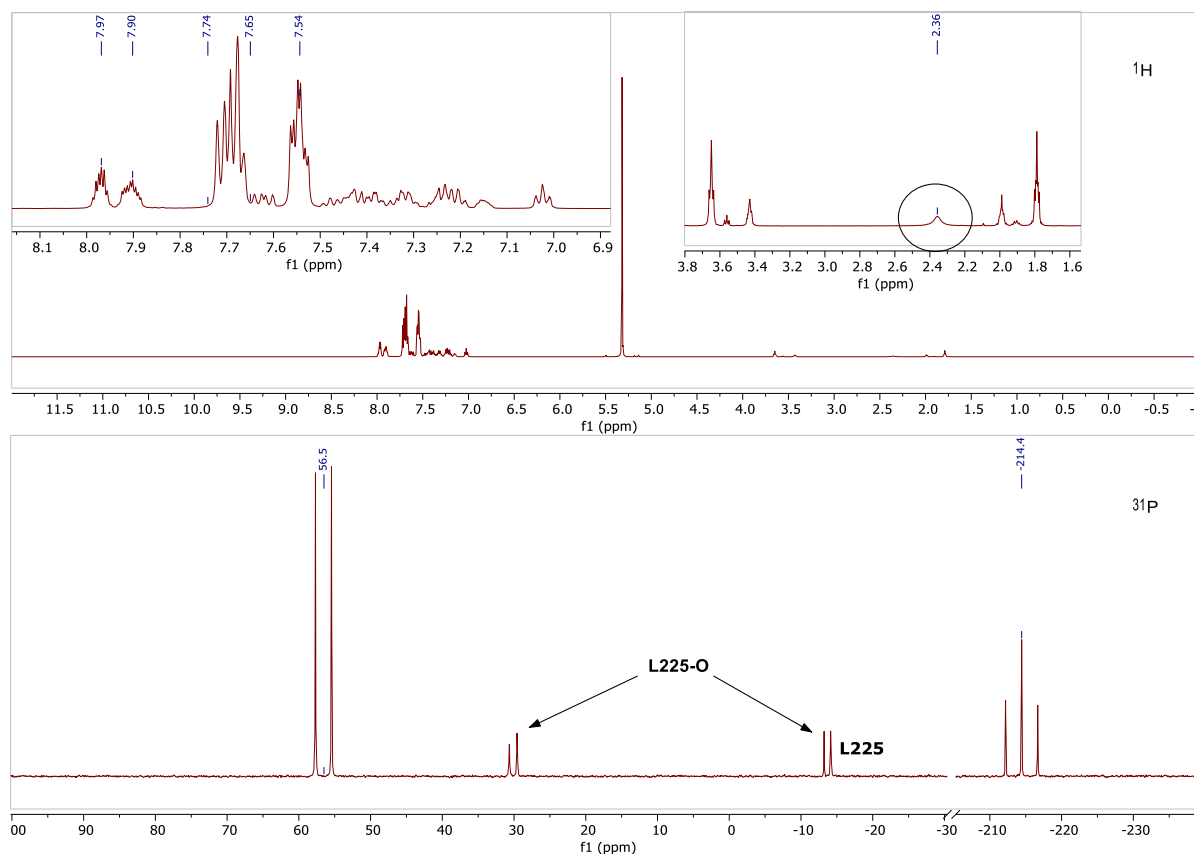


Figure 145 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  de **10** après hydrolyse

Tous les lots synthétisés de cette manière se sont révélés problématiques lors de l'étape de formation de BIPP, avec l'apparition non négligeable d'aminophosphine (voir section suivante), ce qui suggère la présence d'eau dans ces lots.

Nous avons tenté de sécher un de ces lots mais chacune de nos tentatives de séchage n'a eu pour effet que de modifier le déplacement chimique du signal large (détail en partie expérimentale, section 4.3). Ce signal large n'étant de fait pas attribuable à de l'eau, notre nouvelle hypothèse s'est tournée vers une source inconnue de protons échangeables. Notre hypothèse a alors été la présence d'une source de protons piégée dans le solide isolé ; Macdonald a montré, dans le cas de la synthèse de **[L200][Cl]** avec  $\text{PCl}_3$ , que du  $\text{HCl}$  se formait.<sup>360</sup> Afin de s'affranchir de cette source d'acidité, un lavage par une solution saturée de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a été réalisé après hydrolyse, menant à la disparition de tous les signaux larges précédemment observés et permettant d'utiliser le composé **10** pour la formation des BIPP (Figure 146). Les **TP** étant sensibles aux réactions d'échange de contre-ion, la quantification des ions bromures par chromatographie ionique a été réalisée et a permis de constater qu'aucun échange n'a eu lieu. Nous avons ainsi pu obtenir le composé **10** de manière reproductible à l'échelle du gramme avec un rendement entre 50 à 60% en moyenne. Il est intéressant de noter qu'en fin de traitement, la diphosphine excédentaire du filtrat

## Chapitre III

THF peut être facilement recyclée après évaporation par un lavage au méthanol du résidu et/ou peut être recristallisée.

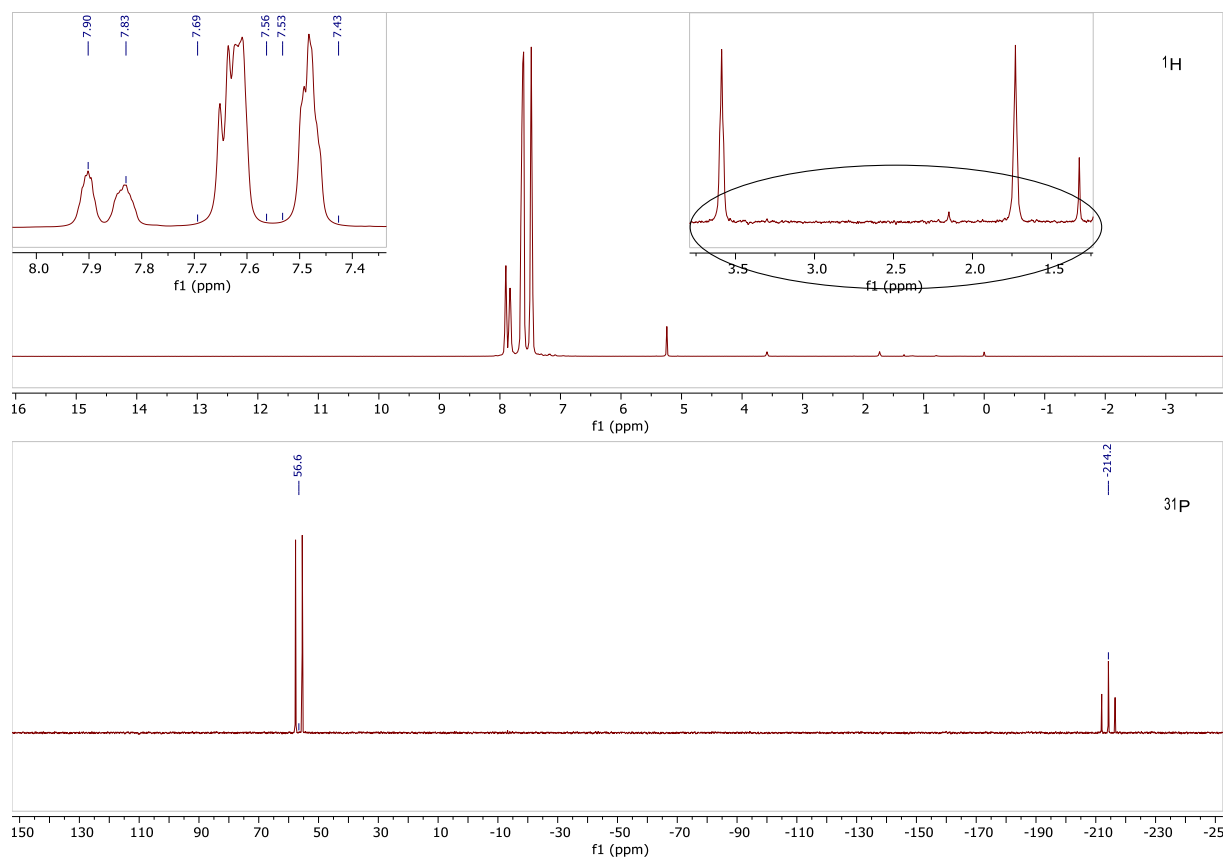


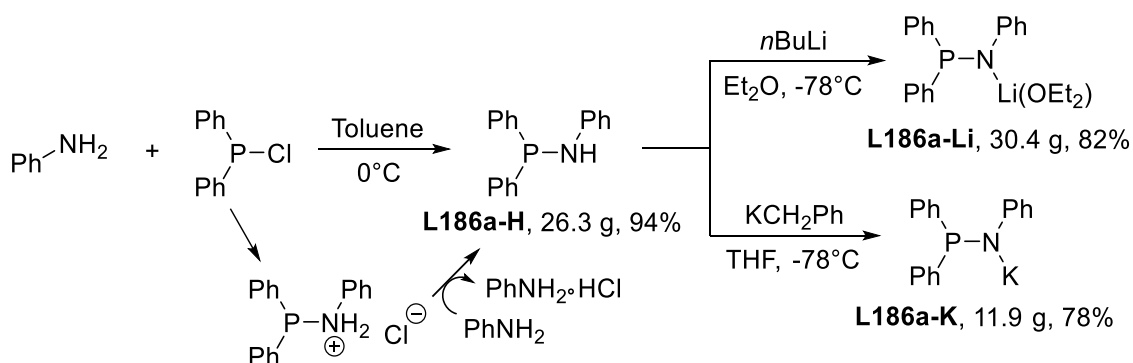
Figure 146 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  après traitement par  $\text{K}_2\text{CO}_{3\text{sat}}$

Une fois la synthèse de notre **TP 10** optimisée et les problèmes de protonation constatés lors de l'étape de formation des BIPP résolus, nous nous sommes concentrés sur la formation de ces derniers afin de déterminer quels dérivés peuvent être synthétisés.

## 2.2. Synthèse de BIPP

## 2.2.1. Synthèse de phosphinoamidures

Les synthèses de phosphinoamidures ont été réalisées dans le but de former différents ligands BIPP. Les conditions de l'étape de formation des aminophosphines sources diffèrent en fonction de la basicité de l'amine utilisée. Dans le cas de la diphenylchlorophosphine par exemple, la basicité de l'aniline est suffisante pour déprotoner l'intermédiaire et donc mener à **L186a-H** en utilisant un deuxième équivalent de PhNH<sub>2</sub>. L'action de *n*-BuLi ou de potassium benzyle (KCH<sub>2</sub>Ph), obtenu par déprotonation du toluène, mène respectivement à **L186a-Li** et **L186a-K** (Schéma 96).

Schéma 96 : Synthèse de **L186a-Li** et **L186a-K**

Un récapitulatif des amidures synthétisés est réalisé ci-dessous (Schéma 97). Les amidures de potassium ont été synthétisés par déprotonation grâce à KCH<sub>2</sub>Ph ; l'utilisation de potassium au lieu de lithium permet de faciliter le traitement du brut réactionnel lors de l'étape de formation des BIPP, voir section 2.4.

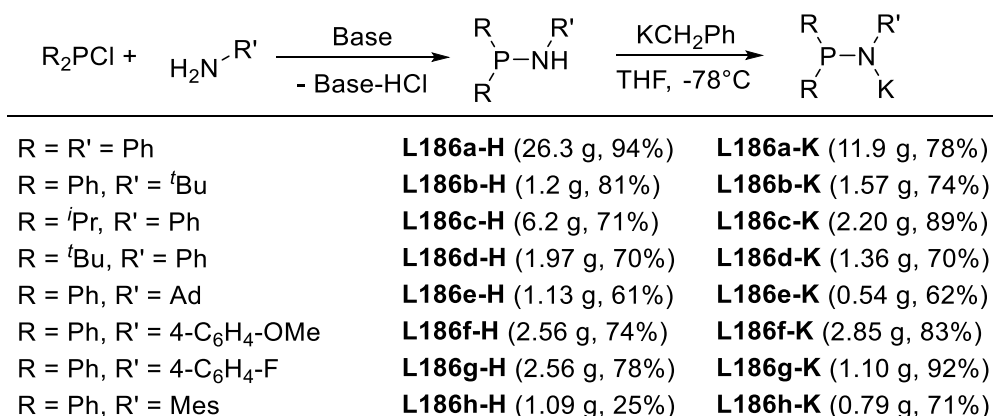


Schéma 97 : Aminophosphines et phosphinoamidures synthétisés

## Chapitre III

### 2.2.2. Synthèse de BIPP

Le schéma de la synthèse du composé **L187a-Li** par la voie **TP** est présenté ci-dessous (Schéma 98).

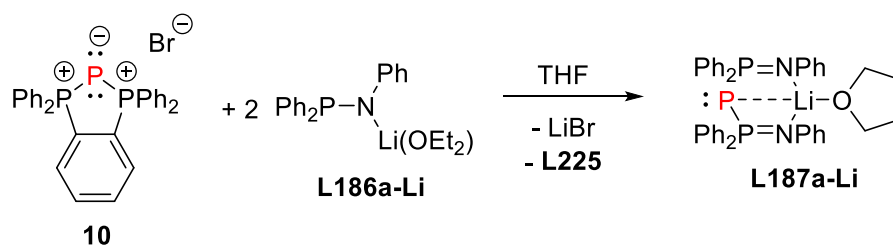


Schéma 98 : Synthèse de **L187a-Li** par la voie **TP**

Durant nos investigations, nous avons pu constater que l'ordre d'addition n'a *a priori* pas d'incidence notable sur la formation des BIPP, seule la pureté du **TP 10** a son importance. La synthèse de **L187a-Li** a été réalisée dans le THF par ajout lent à froid d'une solution de **L186a-Li** sur une suspension du composé **10**. Parmi toutes les expériences de formation de BIPP réalisées, seul le composé **L187a** s'est toujours formé correctement sans aucune difficulté. Par contraste et pour une raison encore inconnue, la formation de **L187b-h** nécessite l'absence d'agitation mécanique — substituée par une agitation très douce à la main — pour se former correctement.

Il est à noter qu'un certain nombre d'expériences visant à former **L187b-h** ont été réalisées avant que la procédure de traitement du composé **10** par K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ne soit établie, menant, comme mentionné précédemment, à l'apparition systématique d'aminophosphine. Au cours de ces tentatives, nous avons par ailleurs remarqué la formation de produits de monosubstitution **11** impossibles à isoler en l'état car trop instables (par exemple **11h**, Figure 147). Ces derniers ne permettent pas de former de BIPP dissymétriques suites à des réactions de redistribution (voir partie expérimentale, section 4.6.5).

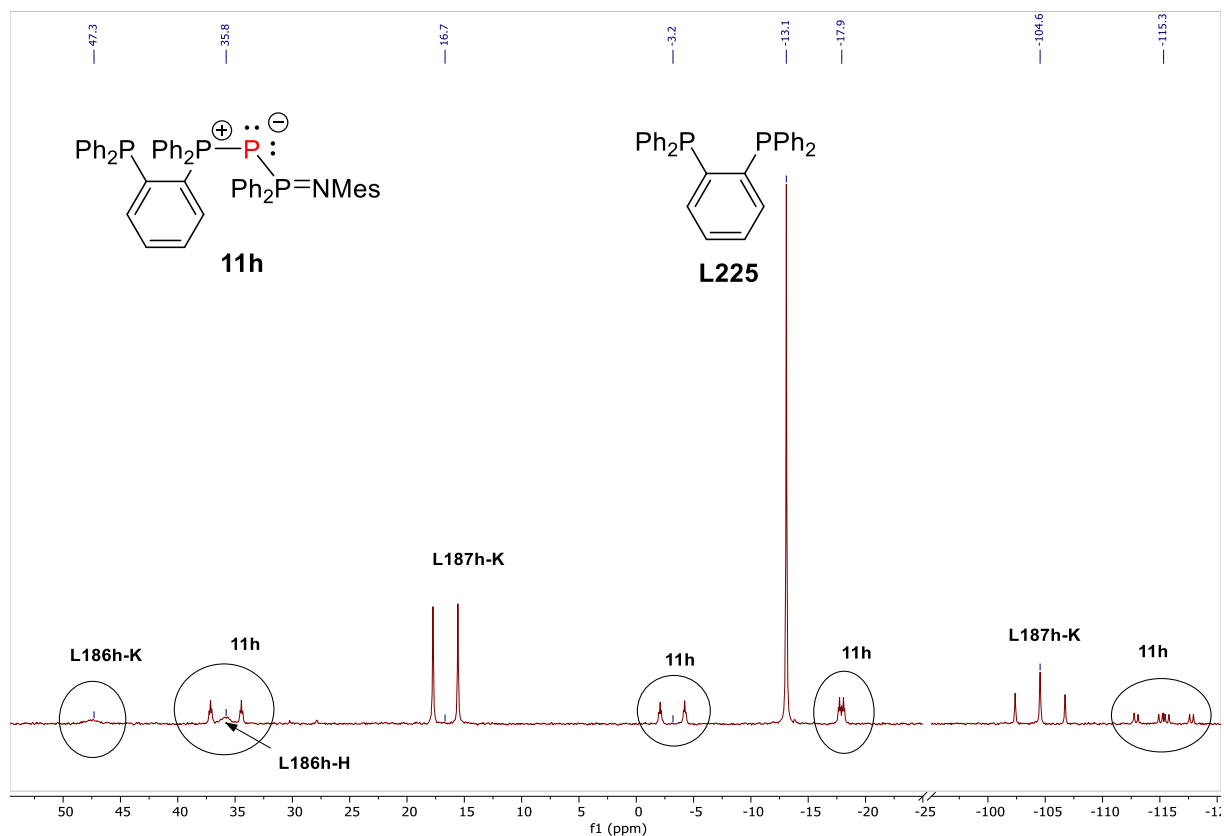


Figure 147 : Observation du produit de monosubstitution **11h** –  $\text{THF-d}_8$ , 500 MHz, 298K

Une fois le traitement basique réalisé sur le **TP**, nous avons pu démontrer que la formation de BIPP autres que **L187a** est possible (Figure 148). Dans la suite de cette section, nous allons détailler plus avant la synthèse de **L187f-K**.

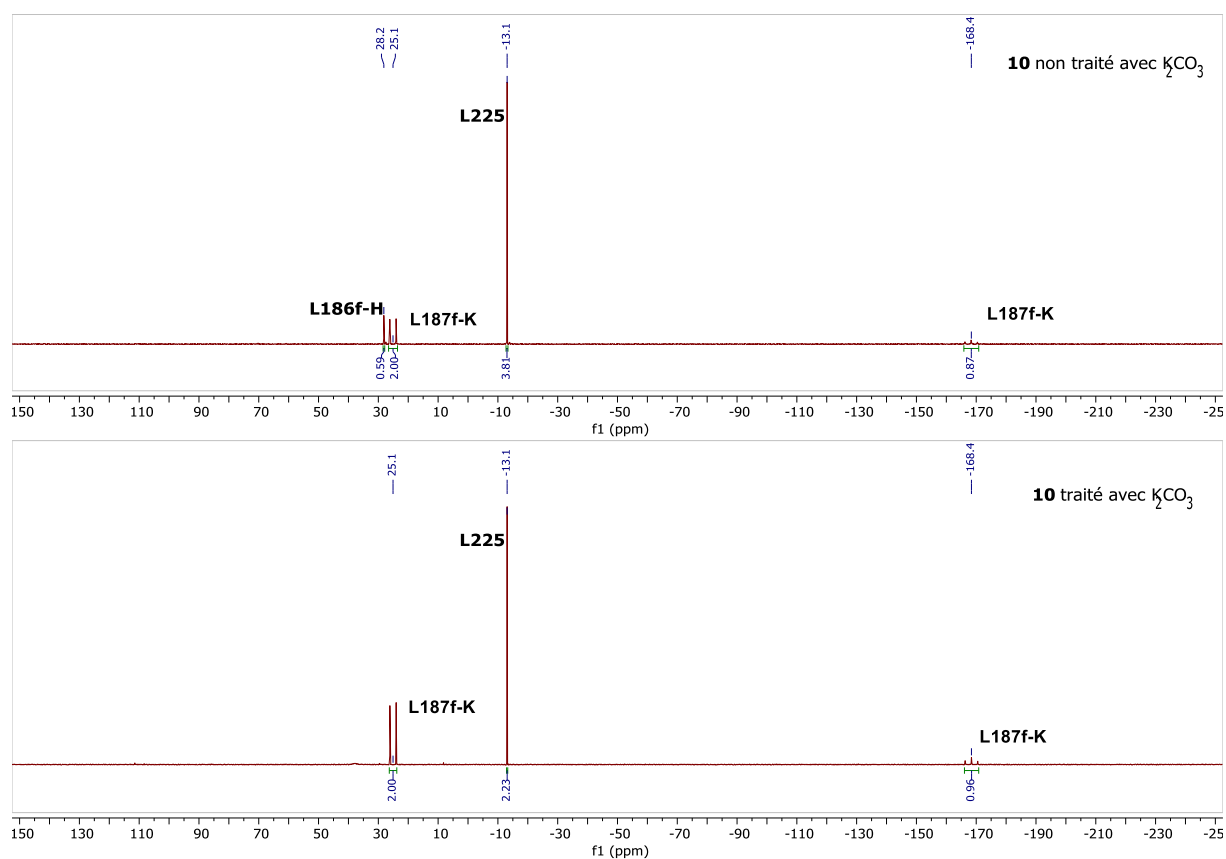


Figure 148 : Formation de **L187f-K** sans et avec traitement basique de **10** – Echelle RMN - THF- $d_6$ , 500 MHz, 298K

Grâce au traitement basique de **10**, nous avons pu déterminer par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  que la formation de tous nos BIPP est possible avec très peu d'aminophosphine résiduelle présente. Le problème majeur de cette voie de synthèse est apparu lorsque nous avons voulu isoler les BIPP formés. En effet, lors des expériences RMN en boîte à gants, l'agitation douce à la main du pilulier réactionnel était en réalité la clé de voûte de cette synthèse. A l'échelle préparative, l'agitation mécanique en Schlenk a pour effet de disperser la suspension de **10** de manière beaucoup plus vigoureuse, menant à une inexplicable et importante « disparition de matière » par spectroscopie RMN. Lorsque le milieu réactionnel est doucement agité à la main, la synthèse des BIPP **L187** devient possible à l'échelle préparative (Figure 149).



## Chapitre III

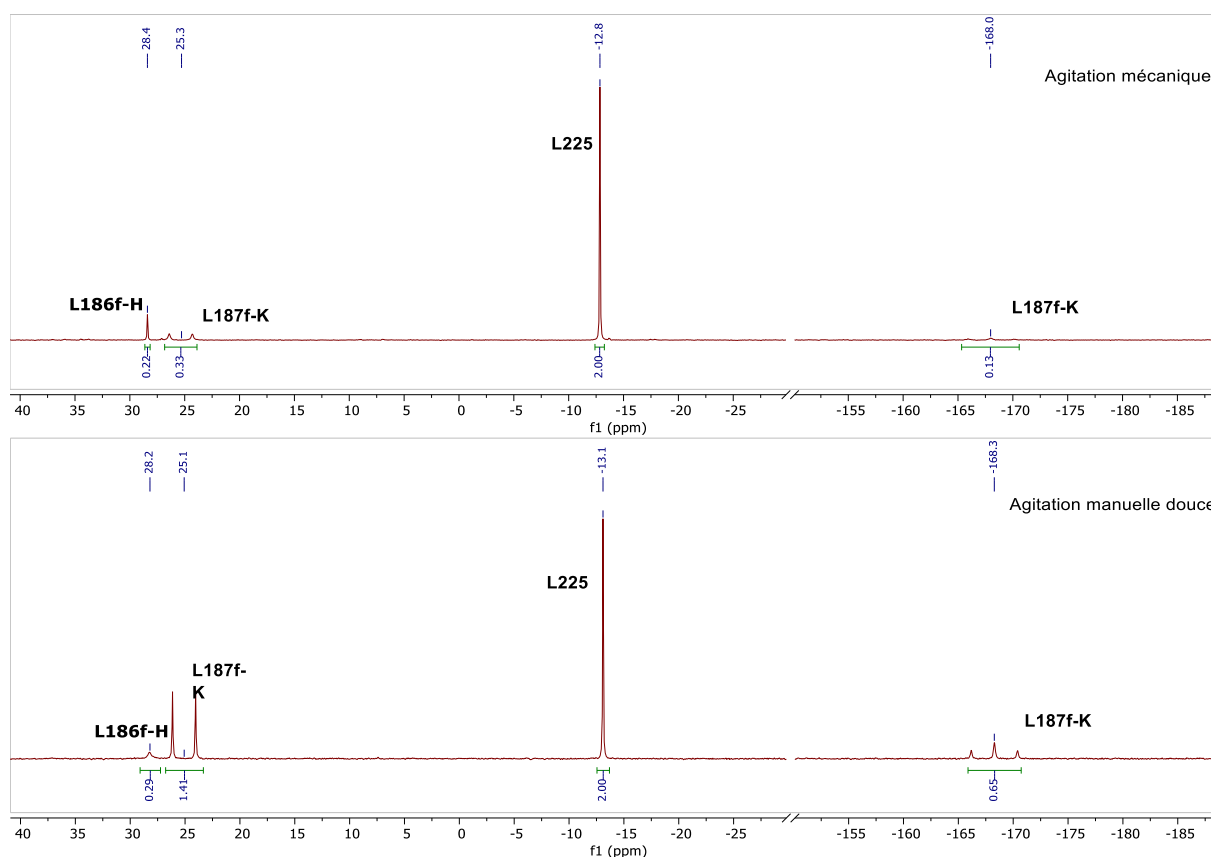


Figure 149 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  « no lock » de la formation de **L187f-K** avec et sans agitation mécanique – Echelle préparative - THF, 500 MHz, 298K

On constate que, selon le mode d'agitation, le ratio BIPP / **L225** relargué varie fortement pour des conditions expérimentales comparables. Une expérience RPE a révélé qu'aucune espèce radicalaire n'est formée et aucun précipité ne saurait expliquer ce manque constaté par spectroscopie RMN ; l'hypothèse la plus probable pouvant expliquer cette disparition est donc la formation d'espèces polymériques solubles (Figure 150). On notera d'ailleurs que Schmidpeter a rapporté la formation d'espèces polymériques lors de la synthèse de  $\text{P}(\text{CN})_2$  sous forme de sel de potassium.<sup>337</sup>

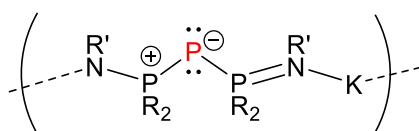


Figure 150 : Exemple de motif polymérique pouvant être imaginé

Le rapport des intégrations de **L187f-K** par rapport à **L225** reste plus bas que la théorie mais **L187f-K** est formé en quantité non négligeable et a pu être obtenu en présence de **L225**, après extraction au toluène, à hauteur de 175 mg et 47% de rendement. De manière analogue, **L187h-K** et **L187a-K** ont également pu être obtenus,

### Chapitre III

en présence de **L225**, à hauteur de 39% et 90% de rendement respectivement (lignes vertes). Enfin **L187c-K** a été observé en présence de ce qui semble être son aminophosphine. Les données spectroscopiques RMN  $^{31}\text{P}$  concernant les phosphores latéraux ( $\text{P}_{\text{lat}}$ ) et le phosphore central ( $\text{P}_{\text{c}}$ ) des BIPP que nous avons observés ou synthétisés sont répertoriées ci-dessous (Tableau 12).

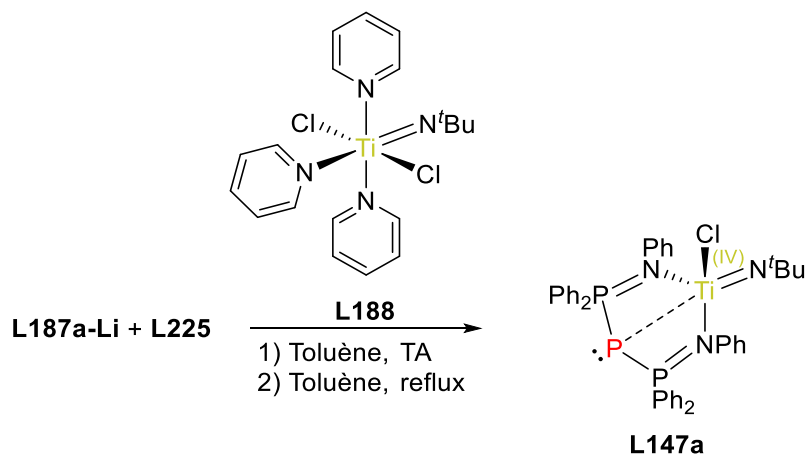
BIPP	Déplacement chimique $\text{P}_{\text{lat}} / \text{P}_{\text{c}}$ (ppm)	$J_{\text{PP}}$ (Hz)
<b>L187a-K<sup>a</sup></b>	26.9 / -169.9 <sup>a</sup>	426 <sup>a</sup>
<b>L187b-K</b>	18.5 / -104.1	427
<b>L187c-K</b>	51.1 / -183.1	443
<b>L187e-K</b>	16.9 / -98.2	431
<b>L187f-K</b>	26.9 / -169.9	426
<b>L187h-K</b>	16.7 / -104.6	442

Tableau 12 : Données spectroscopiques  $^{31}\text{P}$  de **L187a-K**, **L187b-K**, **L187c-K**, **L187e-K**, **L187f-K** et **L187h-K** dans THF- $d_6$ , 202 MHz, 298K. a :  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 202 MHz, 298K

Nous avons donc obtenu confirmation, sans agitation mécanique du milieu réactionnel, que les BIPP **L187** peuvent être synthétisés via le sel de triphosphénium **10** afin d'éviter la formation d'espèces (probablement) polymériques. Malgré toutes les tentatives d'isolement (extractions, lavages et recristallisations) des ligands **L187**, **L225** n'a jamais pu être retirée et toutes les tentatives de cristallisation pour obtenir leur structure ont échoué jusqu'à présent. Avec ces ligands entre nos mains, des réactions de complexation au titane ont été réalisées.

## 2.3. Synthèses de complexes Ti-BIPP

La méthode de synthèse des ligands BIPP étant différente de celle employée dans le chapitre précédent, il était primordial de vérifier que de tels complexes Ti-BIPP pouvaient être obtenus par la voie TP. La synthèse du complexe Ti-BIPP **L147a** a d'abord été réalisée par addition du mélange {**L187a-Li**; **L225**} au complexe de Mountford à température ambiante (Schéma 99).<sup>250,302</sup>

Schéma 99 : Obtention de **L147a** par la voie TP

L'observation de deux composés par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}$  lors de la formation de **L147a** via **L187a-Li** nous a amené à penser que le composé Ti-Br **L147a'** est formé (Figure 151).

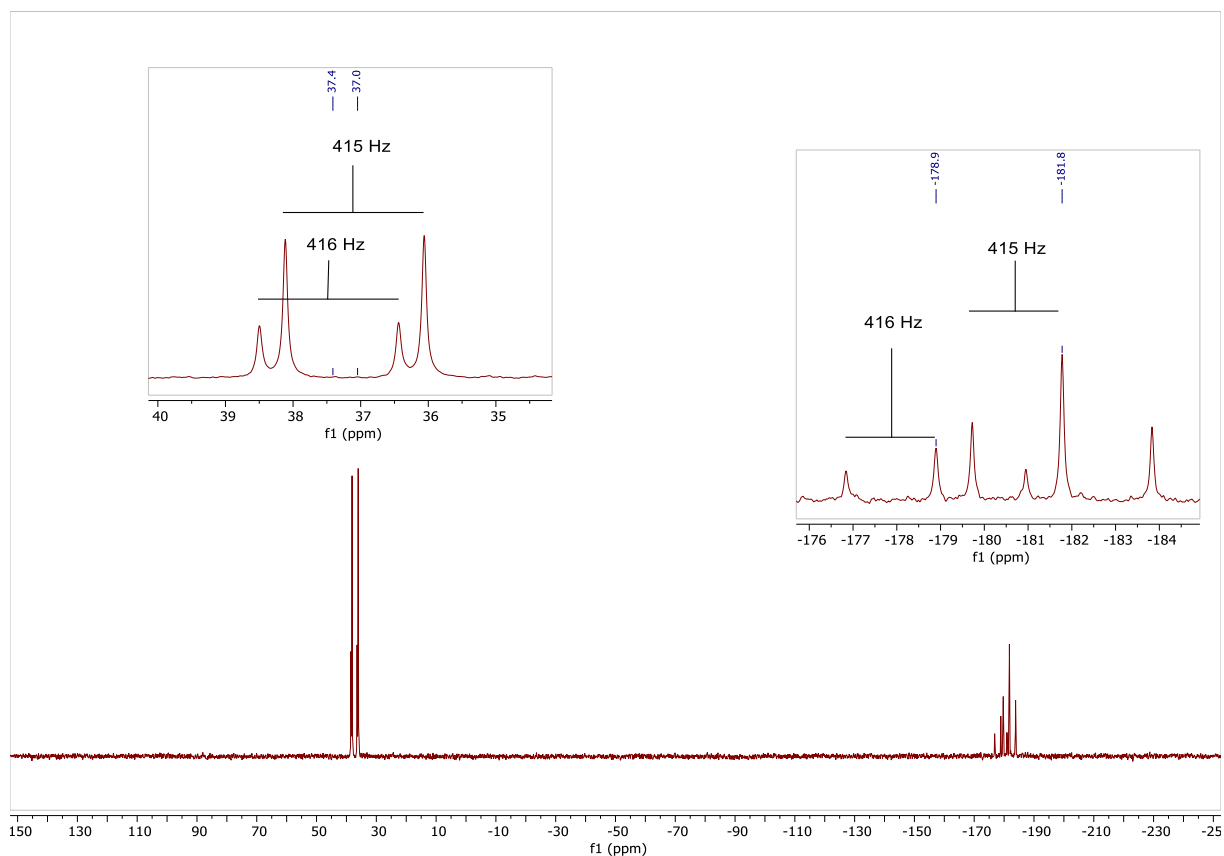


Figure 151 : Complexation de Ti par **L187a-Li**

Lorsque **L187a-K** est utilisé, seul le signal de **L147a** apparaît (Figure 152). Il est ainsi raisonnable de penser que le composé **L147a'** est formé lorsque du LiBr résiduel se trouve dans le lot de **L187a-Li** utilisé et effectue une métathèse d'anion sur le composé **L147a** (Schéma 100).

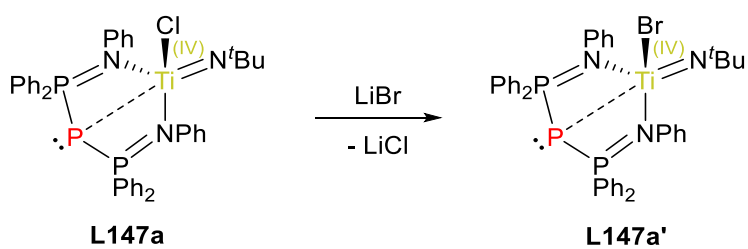


Schéma 100 : Formation de **L147a'** par métathèse d'anions

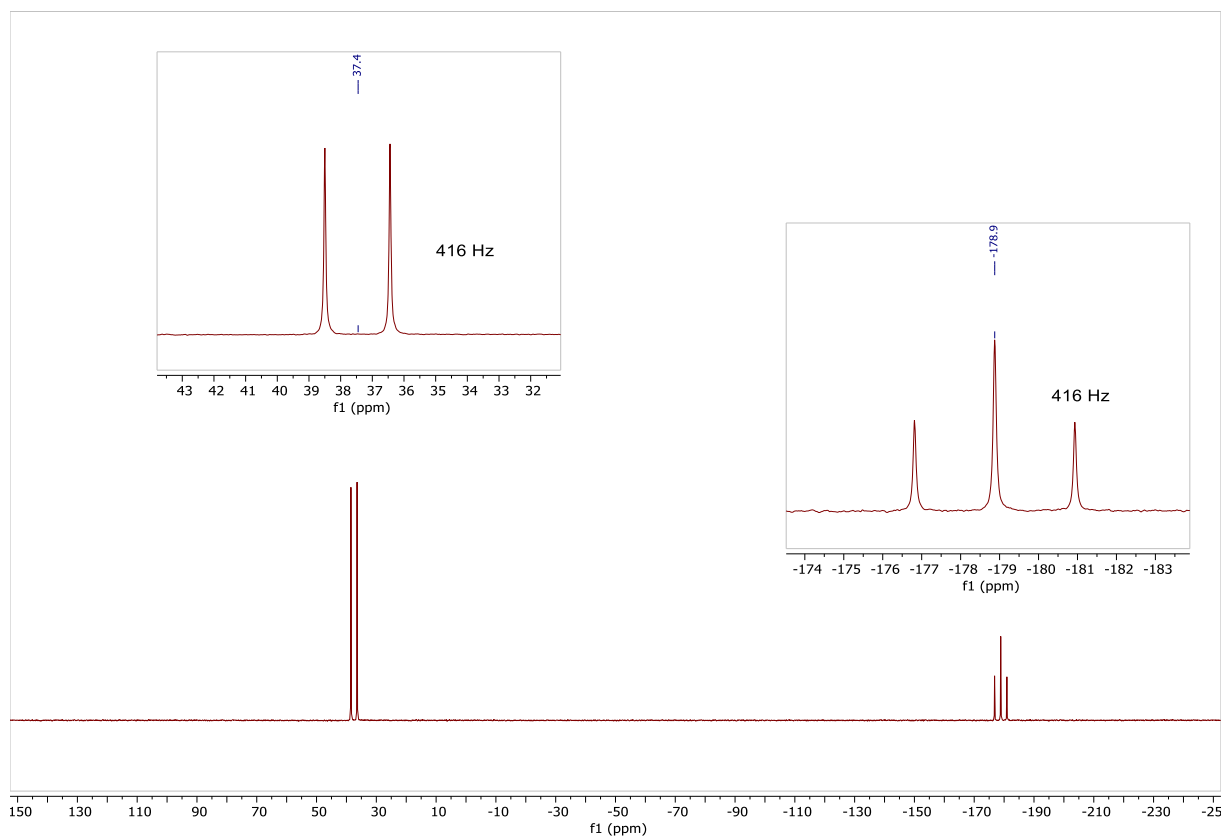


Figure 152 : Synthèse de **L147a** à partir de **L187a-K**

Par ailleurs, dans le cas de **L187f-K** et **L187h-K**, la formation de **13f** et **13h** a été observée par spectroscopie RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figure 153). Ces résultats doivent être consolidés en isolant les composés formés.

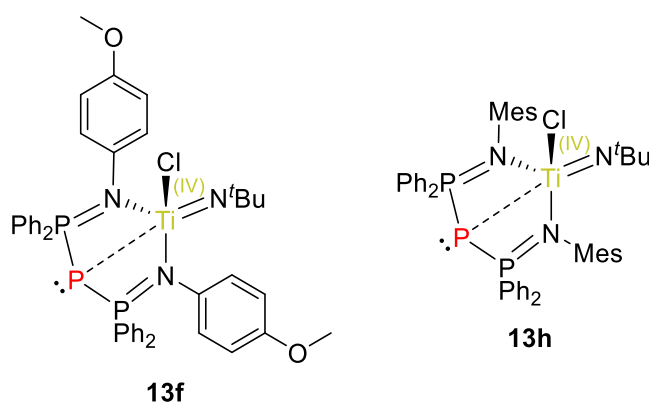


Figure 153 : Composés **13f** et **13h** observés par spectroscopie RMN

Enfin, le composé **L187c-K** ayant été obtenu sous la forme d'un mélange incertain, ce dernier n'a pour le moment pas fait l'objet d'une étude de complexation pour obtenir le complexe correspondant déjà décrit.

### 3. Conclusion

Au cours de ces travaux, nous avons découvert que le  $P_4$  est substituable dans la formation de ligands BIPP. Malgré les difficultés rencontrées lors de sa synthèse, le sel de triphosphénium, dérivé de **L225**, que nous avons utilisé permet d'accéder rapidement à divers BIPP tandis que la voie  $P_4$  ne permettait l'accès qu'à deux d'entre eux (**L187a-Li** et **L187c-Li**). Nous avons donc mis en avant une méthode de formation de ces ligands moins dangereuse et plus accessible qui permet d'accéder à un plus grand nombre de composés étudiables en chimie de coordination.

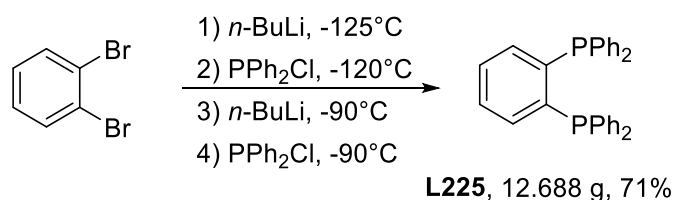
Afin d'étudier les ligands BIPP, une gamme de phosphinoamidures a été synthétisée pour rendre compte des BIPP synthétisables. Notre étude par spectroscopie RMN a montré qu'en fonction des substituants situés sur les phosphores latéraux et les azotes, les produits de monosubstitution **11** peuvent être observés mais n'ont pas pu être isolés. Notre étude a montré que, à l'exception du dérivé **L187a**, la synthèse des BIPP par la voie **TP** demande l'étonnante condition de ne pas être agitée mécaniquement. Les conditions utilisées n'ont cependant pas permis d'isoler les BIPP **L187-K** qui ne peuvent être séparés de **L225**. Toutes les tentatives de cristallisation fractionnées ont malheureusement échoué jusqu'ici.

La complexation de **L187a-Li** sur le complexe de Mountford nous a montré que le LiBr formé dans la synthèse des BIPP est une limitation majeure car il agit comme source de bromures pour effectuer une réaction de métathèse d'anions. Les phosphinoamidures **L186-K** ont alors été synthétisés grâce à  $KCH_2Ph$  afin de former KBr lors de la synthèse des BIPP et qui permet une séparation simplifiée du sel de brome formé. Il a été vérifié que **L147a**, connu pour être synthétisable par la voie  $P_4$ , est bien synthétisable par la voie **TP**.

## 4. Experimental section

### 4.1. Materials and methods

All reactions were carried out under Ar using conventional Schlenk flask techniques or in an Ar glovebox. Toluene, Et<sub>2</sub>O, pentane, DCM and THF were dried using an MBraun MB SPS-800 solvent purification system. Deuterated solvents were dried by passage through a short column of activated neutral alumina (Brockman grade II) and stored over activated 3Å molecular sieves in the glovebox, either at room temperature (d<sub>8</sub>-toluene) or at -18°C. Alumina and molecular sieves were activated by heating for at least 6 hours above 230°C under vacuum. Diatomaceous earth (dicalite) was dried in an oven at 100 °C. All other reagents were either synthesized according to reported procedures or commercially available and used as received. NMR spectra (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P) were recorded on Bruker AV500 spectrometer. NMR spectroscopy chemical shifts are quoted in parts per million (δ) relative to TMS (for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C), BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (for <sup>19</sup>F) or H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (for <sup>31</sup>P). For <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra, values were determined by using solvent residual signals (e.g. CDHCl<sub>2</sub> in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) as internal standards.<sup>228</sup> The <sup>31</sup>P and <sup>19</sup>F NMR spectra were referenced according to IUPAC recommendations (Absolute referencing). The measurements and elemental analyses and Ionic Chromatography were made at the PACSMUB-WPCM technological platform. Continuous wave (CW) EPR spectra were recorded on a Bruker ELEXSYS 500. The instrument was equipped with a 4122 SHQE/0405 X-band resonant cavity operating at 9.43 GHz thanks to a high power dual gun-oscillator bridge. The apparatus as well as the data acquisition were controlled using Xepr software. The magnetic field was swept from 320 to 360 mT through 2048 points. Spectra were recorded at 6 mW power, 100 kHz frequency modulation, 0.5 mT modulation amplitude, 10 ms time constant and 40 ms conversion time. The spectra were recorded at 295 K in THF or toluene.

4.2. Synthesis of **L225**

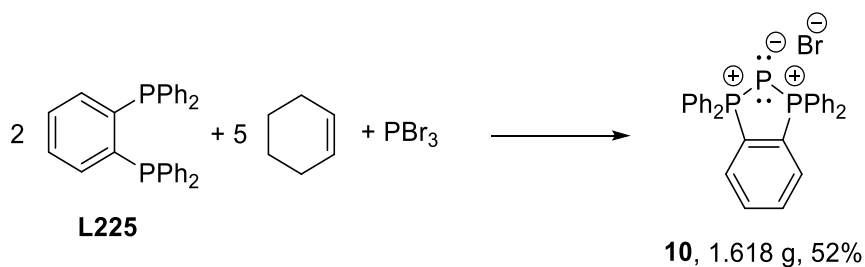
In an Ar Schlenk flask, 1,2-dibromobenzene (4.8 mL, 40 mmol, 1 eq) was dissolved in an Et<sub>2</sub>O/THF (100/50 mL) mixture and the solution was cooled to -125°C in a pentane bath. *n*-BuLi (16 mL, 20 mmol, 1 eq) was added dropwise. After addition of *n*-BuLi was finished, the solution was stirred for 1h under -120°C until a white precipitate formed and PPh<sub>2</sub>Cl (7.4 mL, 20 mmol, 1 eq) was added dropwise at -120°C. The mixture was stirred until temperature reached -90°C. A second *n*-BuLi (1 eq) addition was performed at -90°C dropwise and the suspension was stirred between -90°C and -100°C for 1h. PPh<sub>2</sub>Cl (1 eq) was added again dropwise at -90°C, the suspension was stirred 30 min more and was allowed to come back to room temperature by removing the cold bath. The volatiles were evaporated. The Schlenk Flask was opened under air, the residue was layered with DCM (150 mL) and the suspension was filtered over a large pad of diatomaceous earth over a sintered glass frit which was washed with DCM (2x50 mL). The filtrate was evaporated on the rotary evaporator and the yellow-brown residue was recrystallized from hot MeOH/DCM by slow evaporation over 20h, yielding **L225** as white crystals (12.688 g, 71%).

**Elemental analysis:** calculated for C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>P<sub>2</sub>: C, 80.71; H, 5.42. Found: C, 80.69; H, 5.41.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, 500 MHz): δ 7.33-7.25 (m, 14H, Ph), 7.22-7.17 (m, 8H, Ph), 7.05 (m, 2H, Ph).

<sup>31</sup>P NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K, 202 MHz): δ -13.2 (s).



4.3. Synthesis of **10**

In an Ar double neck round bottom flask, to a solution of cyclohexene (4.5 mL, 44 mmol, 5 eq) and  $\text{PBr}_3$  (0.83 mL, 8.7 mmol, 1 eq) in DCM (50 mL,  $-20^\circ\text{C}$ ) was cannulated a solution of **L225** (7.821 g, 17.5 mmol, 2 eq) in DCM (100 mL) at  $-20^\circ\text{C}$  and the yellow mixture was stirred at  $-20^\circ\text{C}$  for 1h. After coming back to rt, the mixture was hydrolyzed under air with 150 mL of distilled  $\text{H}_2\text{O}$ , a brown precipitate appeared in the water phase and the organic layer was recovered. Treatment of the organic layer with  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (50 mL) led to a brown precipitate in the water phase. The organic layer was recovered and washed with deionized water until pH neutrality, dried over  $\text{MgSO}_4$ , filtrated and evaporated giving an oily residue. THF (300 mL) was added and the mixture was sonicated until a white precipitate appeared. The precipitate was filtered over a sintered glass frit, washed with THF and the powder was dried on the rotary evaporator for 1.5h at  $60^\circ\text{C}$  at 2 mbar to remove the remaining adsorbed water, yielding **10** as a very electrostatic white powder (1.618 g, 52%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 500 MHz):  $\delta$  8.01-7.95 (m, 2H, Ph), 7.94-7.88 (m, 2H, Ph), 7.76-7.65 (m, 12H, Ph), 7.60-7.51 (m, 8H, Ph).

$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 202 MHz):  $\delta$  56.5 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 454$  Hz, P), -241.2 (t,  $^1J_{\text{PP}} = 454$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

### Chapitre III

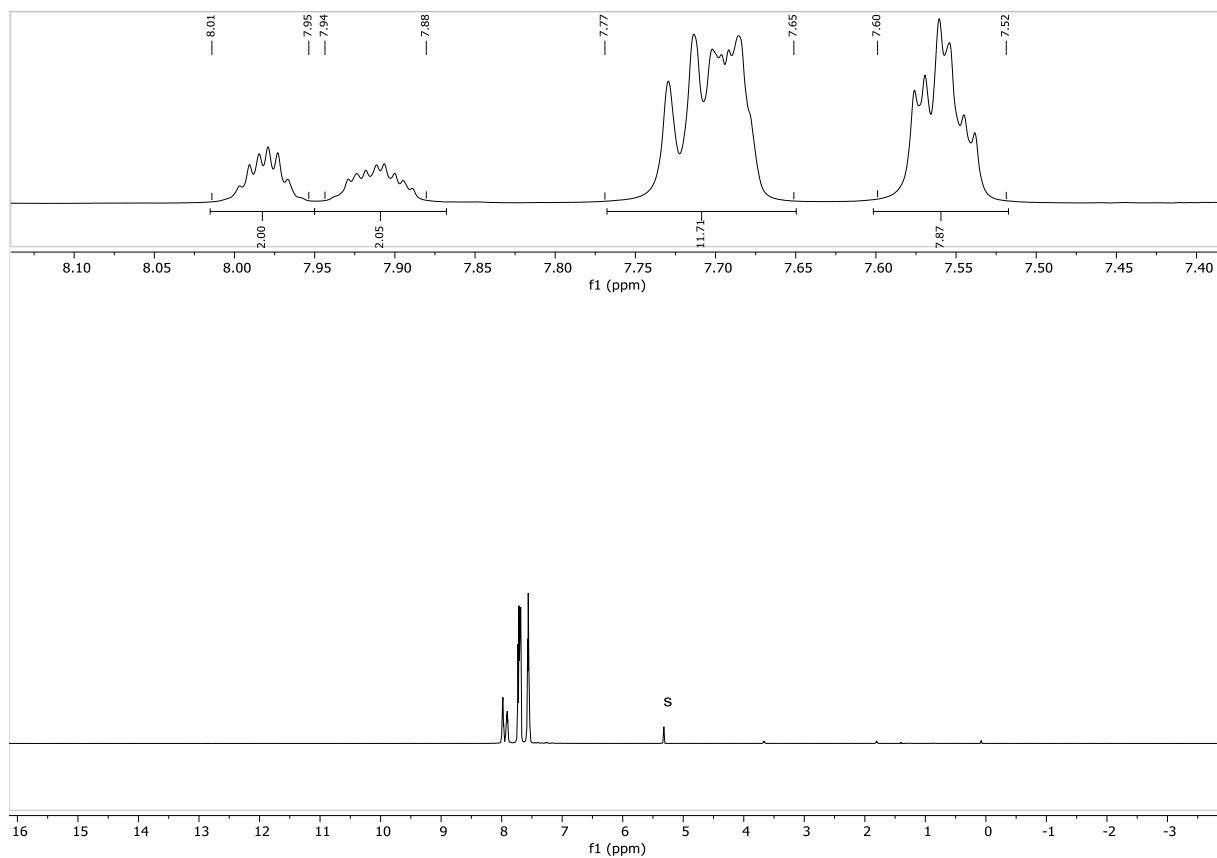


Figure 154:  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 500 MHz) (s: residual solvent signal)

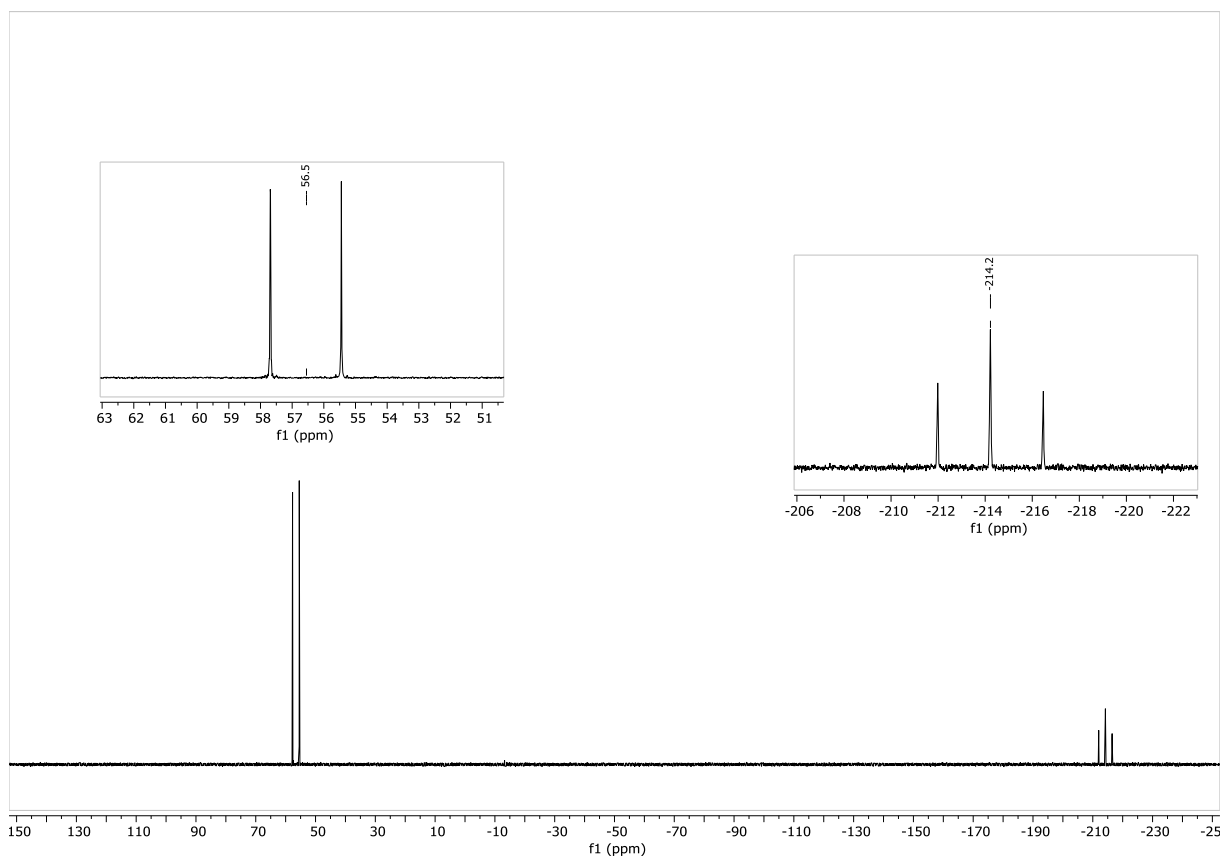


Figure 155:  $^{31}\text{P}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 202 MHz)

### Chapitre III

Drying attempts of compound **10** before treatment with  $\text{K}_2\text{CO}_{3\text{sat}}$  resulted in the following  $^1\text{H}$  NMR spectra (Figure 156): (a) Analyzed with  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stored on the bench, large signal at 1.93 ppm, narrow signal at 1.73 ppm. (b) Analyzed with dry  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stored in the glovebox, former signals disappeared, narrow signal at 2.05 ppm. (c) Analyzed with dry  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  stored in the glovebox, azeotropic evaporation with dry toluene, 2.05 signal disappeared, large signal at 2.22 ppm appeared. (d) Drying attempt at  $120^\circ\text{C}$  under high vacuum ( $\sim 10^{-6}$  mbar) for 5h, large signal displaced to 2.14 ppm. (e) Drying continued for 24h, large signal displaced to 2.81 ppm. After using these conditions, no water signal should remain.

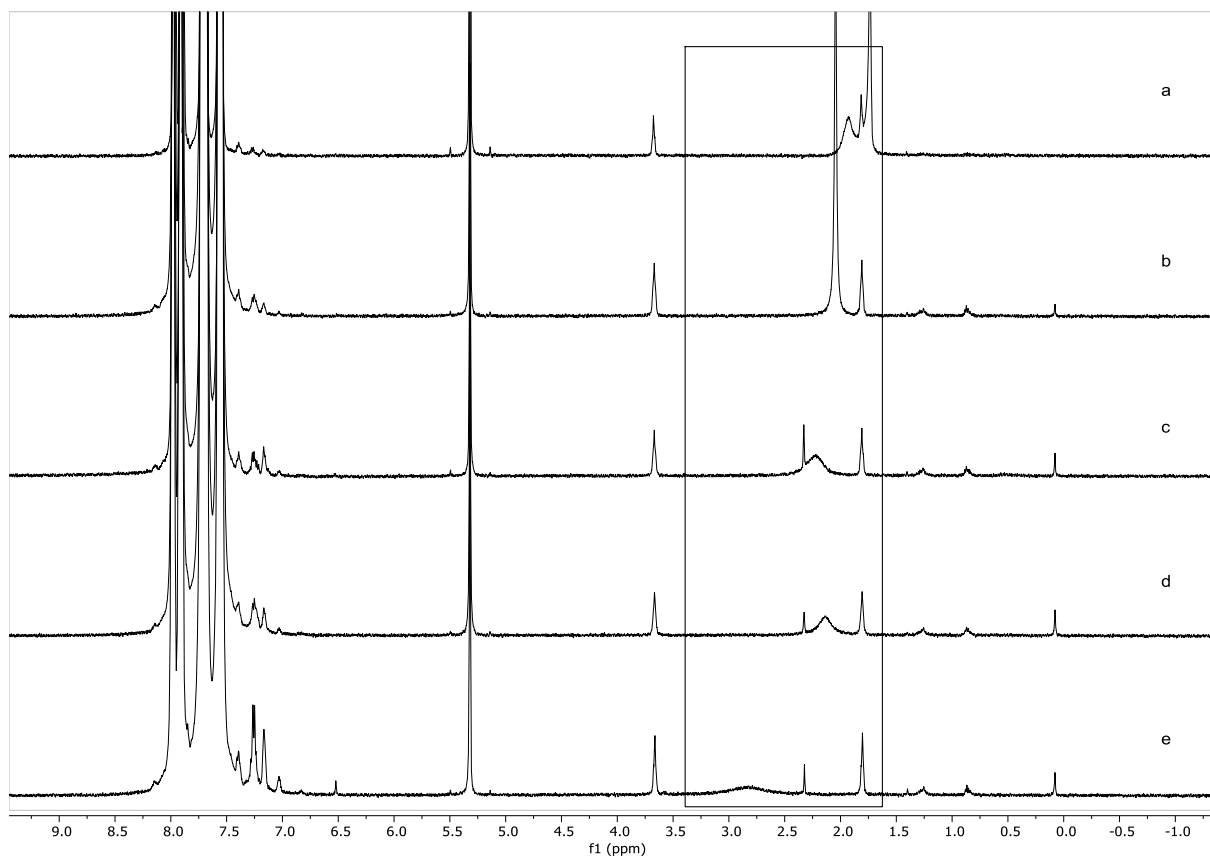
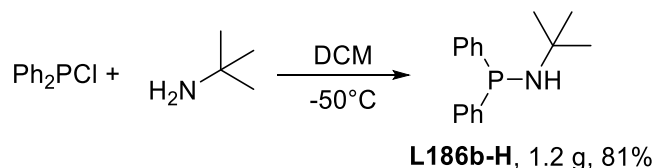


Figure 156:  $^1\text{H}$  NMR spectra, drying attempts of hydrolyzed compound **10**

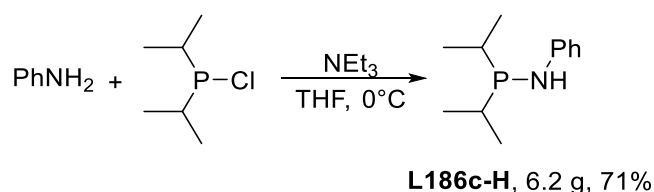
## 4.4. Synthesis of phosphinoamines

4.4.1. Synthesis of **L186b-H**

To a solution of dry  $t\text{BuNH}_2$  (1.2 mL, 11.42 mmol, 2.5 eq) in DCM (10 mL) was added a solution of  $\text{Ph}_2\text{PCl}$  (1 mL, 5.57 mmol, 1 eq) in DCM (20 mL) at  $-50^\circ\text{C}$  and the mixture was stirred for 20 min. The mixture was let to come back to room temperature and the suspension was filtered by cannula. The filtrate was evaporated, yielding **L186b-H** as a colorless oil (1.2 g, 81%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 500 MHz):  $\delta$  7.49 (m, 4H,  $H$  of PPh), 7.41-7.31 (m, 6H,  $H$  of PPh), 2.20 (m, 1H, NH), 1.36 (m, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

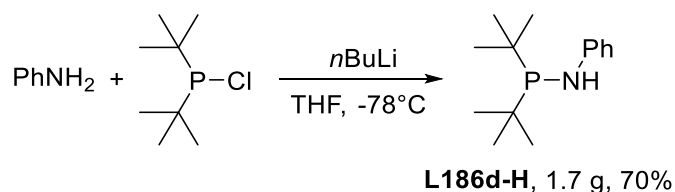
$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 202 MHz):  $\delta$  21.6 (s, PPh,  $\nu_{1/2} \approx 5$  Hz).

4.4.2. Synthesis of **L186c-H**

In an Ar Schlenk flask, to a  $0^\circ\text{C}$  solution of  $i\text{Pr}_2\text{PCl}$  (5 g, 32.77 mmol, 1 eq) in THF (150 mL) was added aniline (3.052 g, 32.77 mmol, 1 eq) and then dry  $\text{NEt}_3$  (9.135 mL, 65.54 mmol, 2 eq). A white precipitate slowly appeared and stirring was continued overnight at room temperature. The mixture was evaporated to dryness, pentane (50 mL) was added and the suspension was filtered on diatomaceous earth on a sintered glass frit and washed with pentane (3x20 mL). The solution was evaporated with a  $37^\circ\text{C}$  water bath, yielding **L186c-H** as a colorless oil (6.2 g, 71%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 500 MHz):  $\delta$  7.17 (m, 2H,  $o$ -NPh), 7.01 (m, 2H,  $m$ -NPh), 6.74 (m, 1H,  $p$ -NPh), 3.82 (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 10.2$  Hz, NH), 1.79 (m, 2H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.15-1.06 (m, 12H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

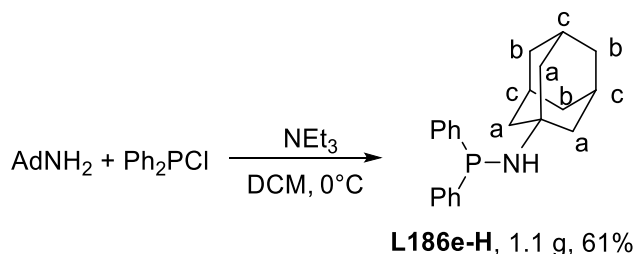
$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 202 MHz):  $\delta$  48.7 (s,  $P^i\text{Pr}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 9$  Hz).

4.4.3. Synthesis of **L186d-H**

In an Ar Schlenk flask, *n*-BuLi (4 mL, 10 mmol, 1 eq) was added dropwise to a solution of aniline (913  $\mu$ L, 10 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) at  $-78^{\circ}\text{C}$  and a white suspension directly appeared.  $t\text{-Bu}_2\text{P-Cl}$  (1.9 mL, 10 mmol, 1 eq) was added dropwise to the stirred suspension. The mixture was stirred for 3h while allowed to slowly come back to room temperature and the volatiles were evaporated. The residue was extracted with pentane (2x20 mL) and the filtrate was evaporated, yielding **L186d-H** as a yellow/brown oil (1.7 g, 70%).

$^1\text{H NMR}$  (THF- $d_8$ , 298 K, 500 MHz):  $\delta$  7.05-6.99 (m, 4H, *o*-NPh overlapping with *m*-NPh), 6.58 (m, 1H, *p*-NPh), 4.81 (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 10.98$  Hz, NH), 1.12 (d, 18H,  $^3J_{\text{PH}} = 11.6$  Hz,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ).

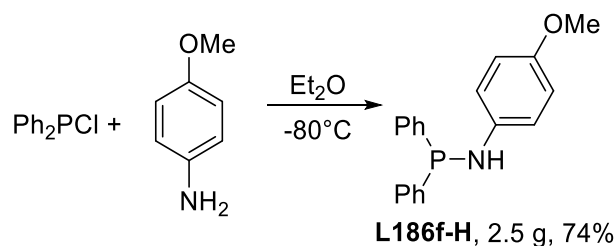
$^{31}\text{P NMR}$  (THF- $d_8$ , 298 K, 202 MHz):  $\delta$  59.4 (s,  $P^t\text{Bu}$ ,  $\nu_{1/2} \approx 5$  Hz).

4.4.4. Synthesis of **L186e-H**

In an Ar Schlenk flask, to a solution of  $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$  (1 mL, 5.57 mmol, 1 eq) in DCM (20 mL) was added a solution of AdNH<sub>2</sub> (842 mg, 5.57 mmol, 1 eq) and dry NEt<sub>3</sub> (777  $\mu$ L, 5.57 mmol, 1 eq) in DCM (20 mL) at  $0^{\circ}\text{C}$ . The mixture was stirred for 24h at room temperature and the volatiles were evaporated. The residue was extracted with pentane (2x20 mL) and the filtrate was evaporated to dryness, yielding **L186e-H** as a white powder (1.1 g, 61%).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 500 MHz):  $\delta$  7.46-7.38 (m, 4H, *o*-PPh), 7.36-7.24 (m, 6H, *m*-PPh overlapping with *p*-PPh), 2.14 (d, 1H,  $^2J_{\text{PH}} = 11.6$  Hz, NH), 2.07 (bs, 3H,  $H_c$ ), 1.82 (bs, 6H,  $H_b$  or  $H_a$ ), 1.66 (m, 6H,  $H_a$  or  $H_b$ ).

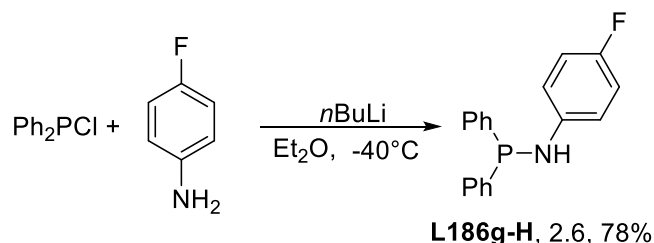
$^{31}\text{P NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K, 202 MHz):  $\delta$  17.0 (s, PPh,  $\nu_{1/2} \approx 7$  Hz).

4.4.5. Synthesis of **L186f-H**

In an Ar Schlenk flask, to a solution of anisidine (2.744 g, 22.28 mmol, 2 eq) in Et<sub>2</sub>O (40 mL) was added Ph<sub>2</sub>PCl (2 mL, 11.14 mmol, 1 eq) dropwise at -80°C and the mixture was stirred for 1.5h. The mixture was let to come back to room temperature and the suspension was filtered by cannula. The dark yellow filtrate was evaporated, yielding **L186f-H** as an off-white to brown powder (2.5 g, 74%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 7.49-7.43 (m, 4H, *o*-PPh), 7.41-7.33 (m, 6H, *m*-PPh overlapping with *p*-PPh), 6.99-6.90 (m, 2H, *o*-NAr), 6.80-6.73 (m, 2H, *m*-NAr), 4.33 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.29 Hz, N-H), 3.72 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 29.6 (s, PPh,  $\nu_{1/2} \approx 5$  Hz).

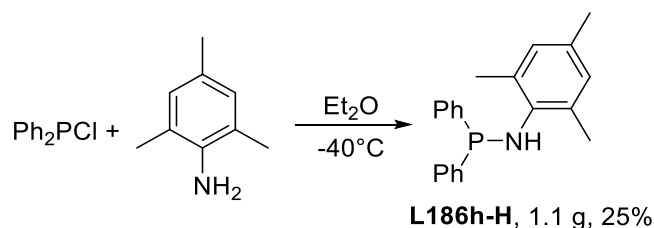
4.4.6. Synthesis of **L186g-H**

To a solution of *p*-fluorophenylaniline (1.05 mL, 11.14 mmol, 1 eq) in THF (40 mL) at -78°C was added *n*-BuLi (4.46 mL, 11.14 mmol, 1 eq) dropwise and the precipitating mixture was stirred for 30 min at -78°C. Ph<sub>2</sub>PCl (2 mL, 11.14 mmol, 1 eq) was then added dropwise at -78°C and the yellow solution was allowed to come back to room temperature and stirred overnight. The volatiles were evaporated and DCM (40 mL) was added to the yellow foam and the precipitated LiCl was filtered over a pad of diatomaceous earth on a sintered glass frit. The yellow filtrate was evaporated, the residue was suspended in pentane (40 mL) and filtered at 0°C by cannula and dried, yielding **L186g-H** as a faintly yellow powder (2.6 g, 78%).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 7.50-7.34 (m, 10H, H of PPh), 7.01-6.86 (m, 4H, H of NAr), 4.46 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 7.21 Hz, NH).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 29.6 (s, PPh,  $\nu_{1/2} \approx 5$  Hz).

<sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} NMR (470 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = -126.4 (s, Ar-F)

4.4.7. Synthesis of **L186h-H**

In an Ar Schlenk flask, to a solution of 2,4,6-trimethylaniline (3.13 mL, 22.28 mmol, 2 eq) in Et<sub>2</sub>O (40 mL) was added Ph<sub>2</sub>PCl (2 mL, 11.14 mmol, 1 eq) dropwise at -40°C, and the mixture was stirred overnight, slowly coming back to room temperature. The mixture was heated with a heatgun (50°C) for 2 minutes, was allowed to come back to room temperature and the suspension was filtered by cannula. The colorless filtrate was evaporated, the white powder containing unreacted NH<sub>2</sub>Mes and the desired product was suspended in pentane (40 mL) and the white suspension was filtered by cannula. The filtrate was cooled down to -90°C and the white precipitate was filtered by cannula again, then dried under vacuum, yielding **L186h-H** as a fluffy white powder (1.1 g, 25%).

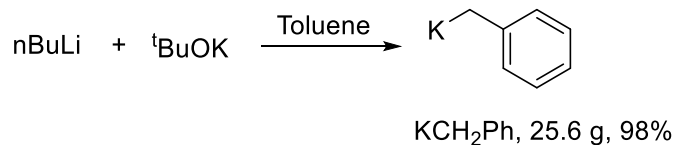
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 7.53 (m, 4H, *o*-PPh), 7.42-7.34 (m, 6H, *m*-PPh overlapping with *p*-PPh), 6.79 (s, 2H, *H* of NAr), 3.75 (d, 1H, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 8.19 Hz, NH), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub> of *p*-NAr), 2.06 (s, 6H, CH<sub>3</sub> of *o*-NAr and *m*-NAr).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (202 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 35.7 (s, PPh, ν<sub>1/2</sub> ≈ 5 Hz).

## Chapitre III

### 4.5. Synthesis of phosphinoamides

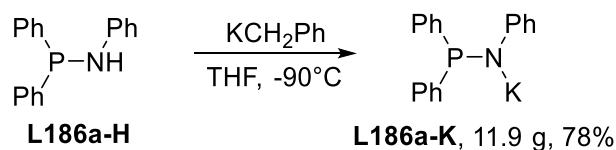
#### 4.5.1. Synthesis of KCH<sub>2</sub>Ph



In an Ar Schlenk flask, *n*-BuLi (80 mL, 2.5M in hexanes, 200 mmol, 1 eq) was slowly added by syringe to a stirred suspension of KO<sup>*t*</sup>Bu (22.442 g, 200 mmol, 1 eq) in toluene (200 mL) at -60°C. The mixture took a red color upon addition and was then let to come back to room temperature. Stirring was continued for an additional 4h at room temperature. The red precipitate was filtered over a sintered glass frit and washed with toluene (100 mL), pentane (2x100 mL) and dried on the frit, yielding KCH<sub>2</sub>Ph as a pyrophoric orange solid (25.6 g, 98%).

**<sup>1</sup>H NMR (THF-*d*<sub>8</sub>, 298 K, 500 MHz):** δ 6.02 (t, 2H, *m*-Ph), 5.51 (d, 2H, *o*-Ph), 4.69 (t, 1H, *p*-Ph), 2.19 (s, 2H, PhCH<sub>2</sub>K).



4.5.2. Synthesis of **L186a-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (6.645 g, 48.35 mmol, 1 eq) in THF (100 mL) was added to a solution of **L186a-H** (13.408 g, 48.35 mmol, 1 eq) in THF (50 mL) at  $-90^\circ\text{C}$  and the mixture was stirred as temperature came back to rt. The solvent was evaporated and the residue was layered with pentane and stirred for 1h. The suspension was filtered on a sintered glass frit and washed with pentane (2x50 mL) and dried under vacuum, yielding **L186a-K** as a white powder (11.9 g, 78%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 7.49$  (m, 4H, *o*-PPh), 7.13 (m, 4H, *m*-PPh), 7.05 (m, 2H, *p*-PPh), 6.71 (m, 2H, *m*-NPh), 6.50 (m, 2H, *o*-NPh), 5.99 (m, 1H, *p*-NPh).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 38.7$  (s,  $\text{PPh}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 6$  Hz).

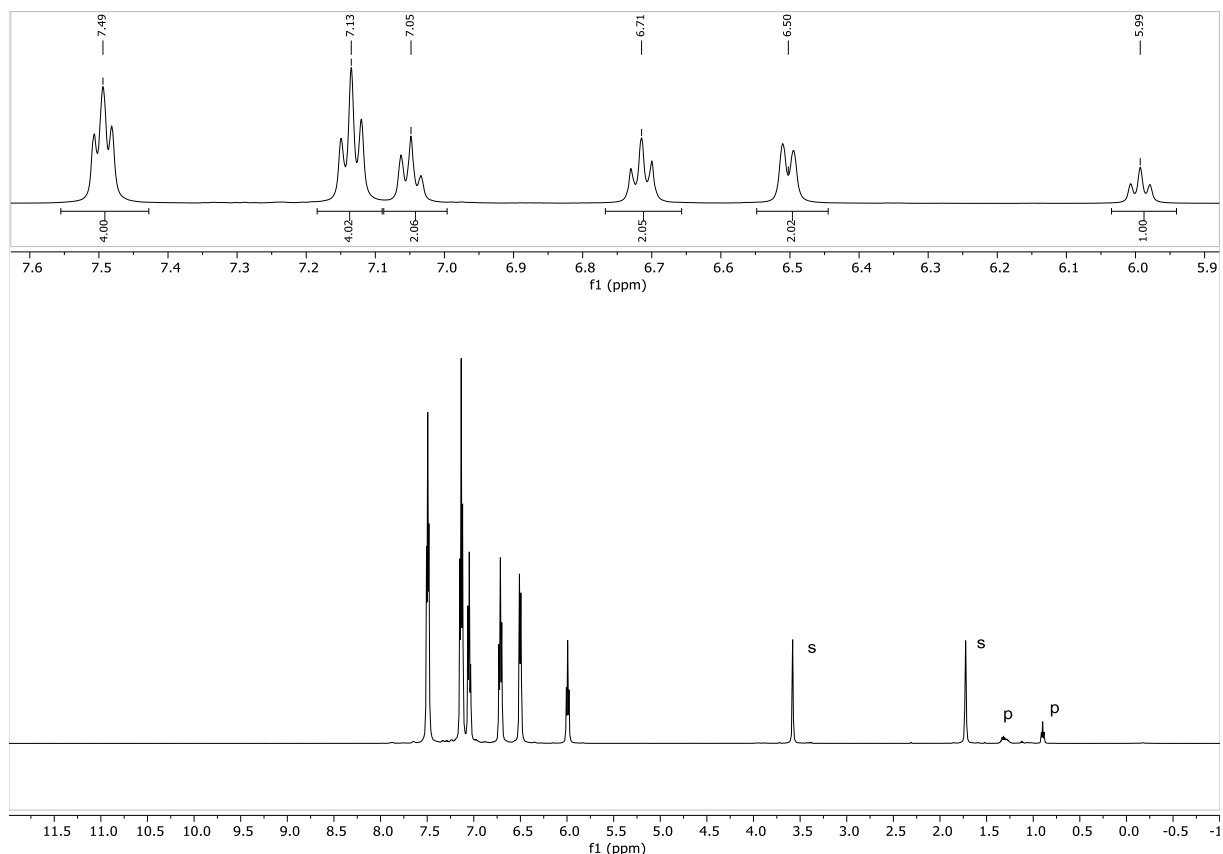


Figure 157:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K) (s: solvent residual signal, p: pentane)

### Chapitre III

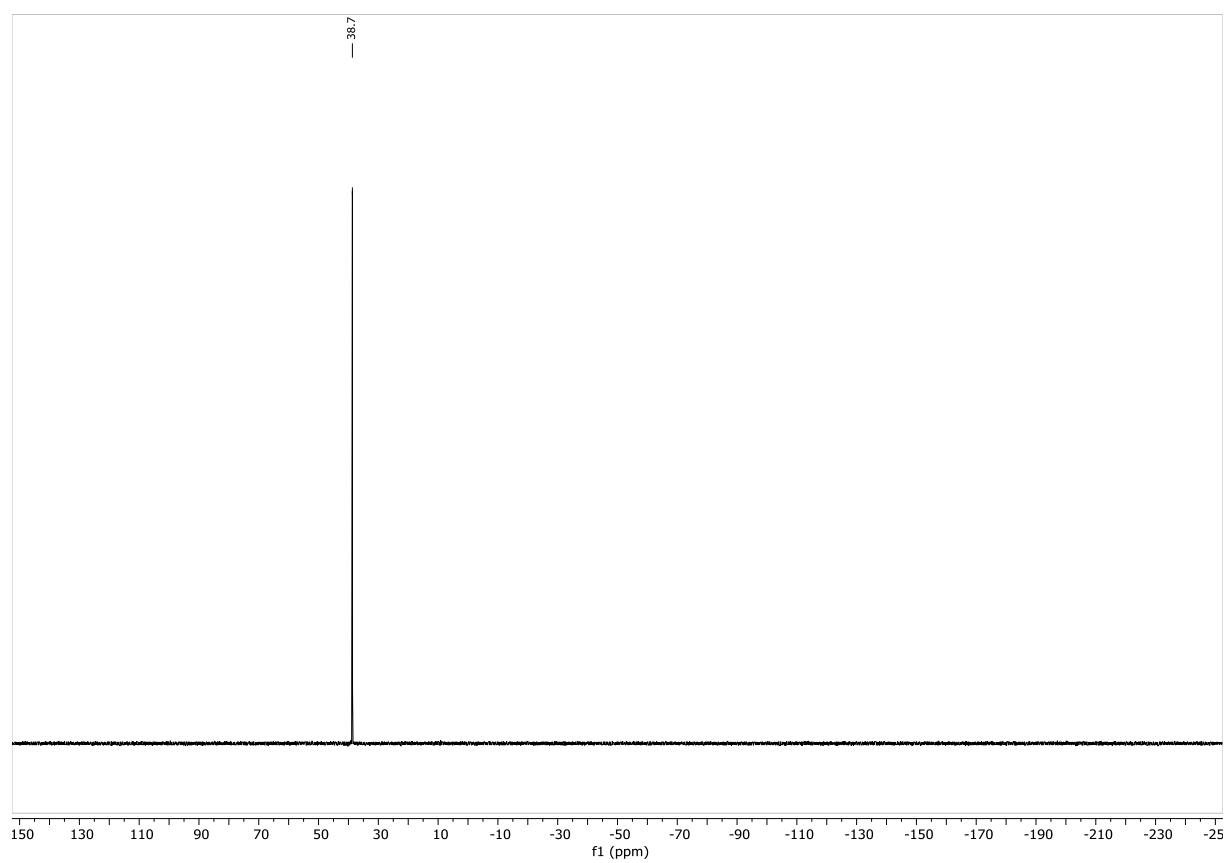
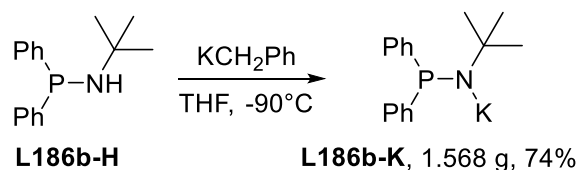


Figure 158:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

4.5.3. Synthesis of **L186b-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (941 mg, 7.22 mmol, 1 eq) in THF (50 mL) was added to a solution of **L186b-H** (2.328 g, 9.03 mmol, 1.25 eq) in THF (10 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned reddish and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the off-white residue was layered with toluene and stirred for 1h. The yellow supernatant was removed by filtrating cannula, the white solid was then washed with pentane (20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186b-K** as a white powder (1.6 g, 74%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 7.56 (m, 4H, *o*-PPh), 7.09 (m, 4H, *m*-PPh), 6.93 (m, 2H, *p*-PPh), 1.21 (s, 9H,  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.56 / 7.09 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.09 / 6.93 (*m*-PPh / *p*-PPh), 7.09 / 7.56 (*m*-PPh / *o*-PPh), 6.93 / 7.09 (*p*-PPh / *m*-PPh).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.56 / 127.2 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.56 / 124.7 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.09 / 156.9 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.09 / 124.7 (*m*-PPh / *p*-PPh), 1.21 / 53.3 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$  / C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 1.21 / 36.4 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$  /  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 156.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 27.6$  Hz, *i*-PPh), 131.1 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 17.0$  Hz, *o*-PPh), 127.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.6$  Hz, *m*-PPh), 124.7 (s, *p*-PPh), 53.3 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 27.1$  Hz, C of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ), 36.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 14.2$  Hz,  $\text{CH}_3$  of  $\text{N}^t\text{Bu}$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 47.4 (s,  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 6$  Hz).

# Chapitre III

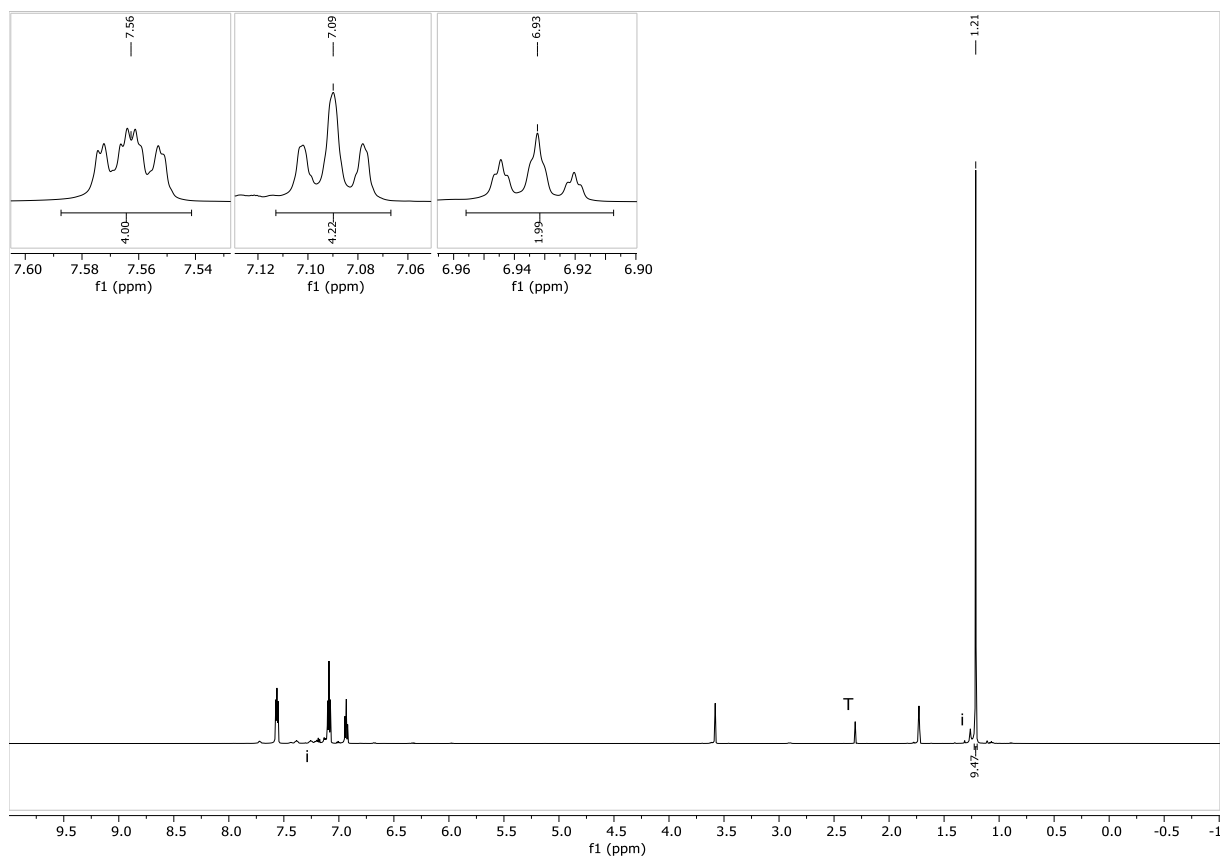


Figure 159:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K) (i: impurity, T: toluene)

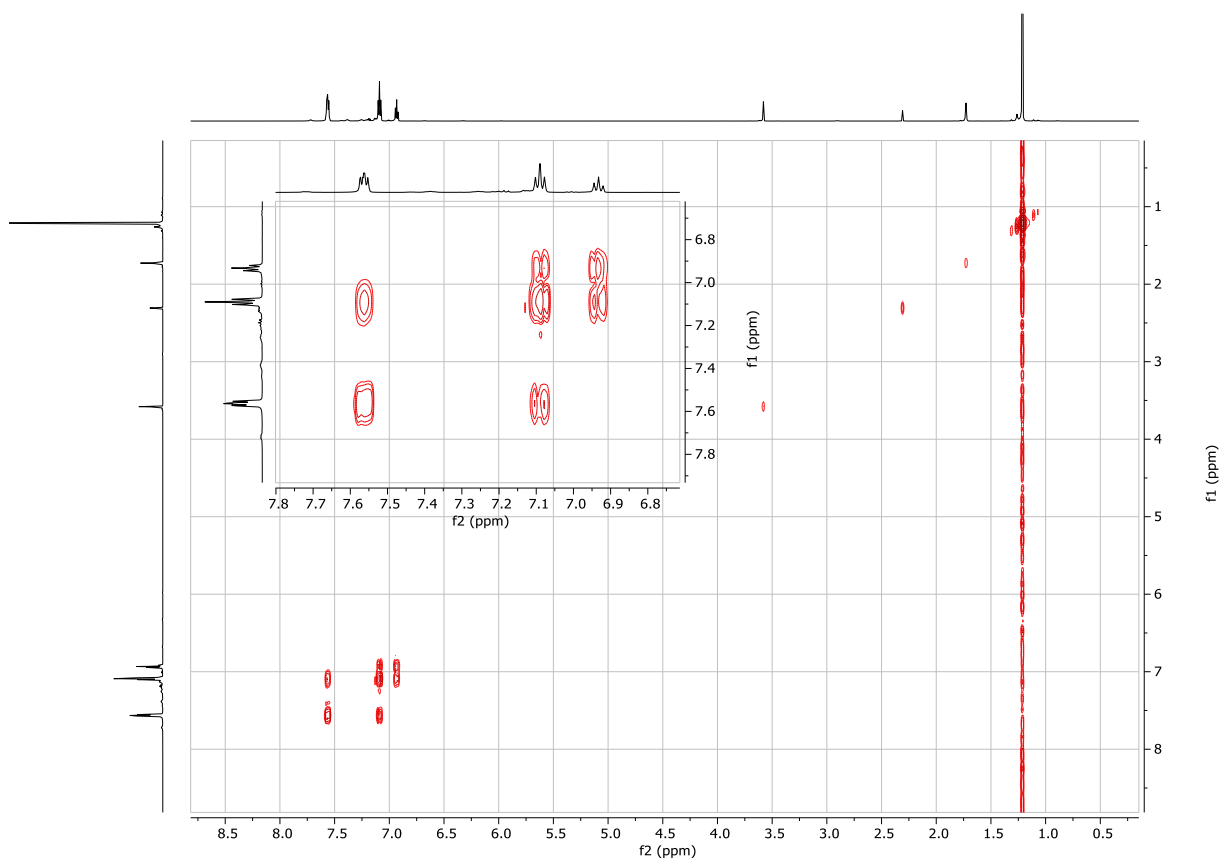


Figure 160:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)

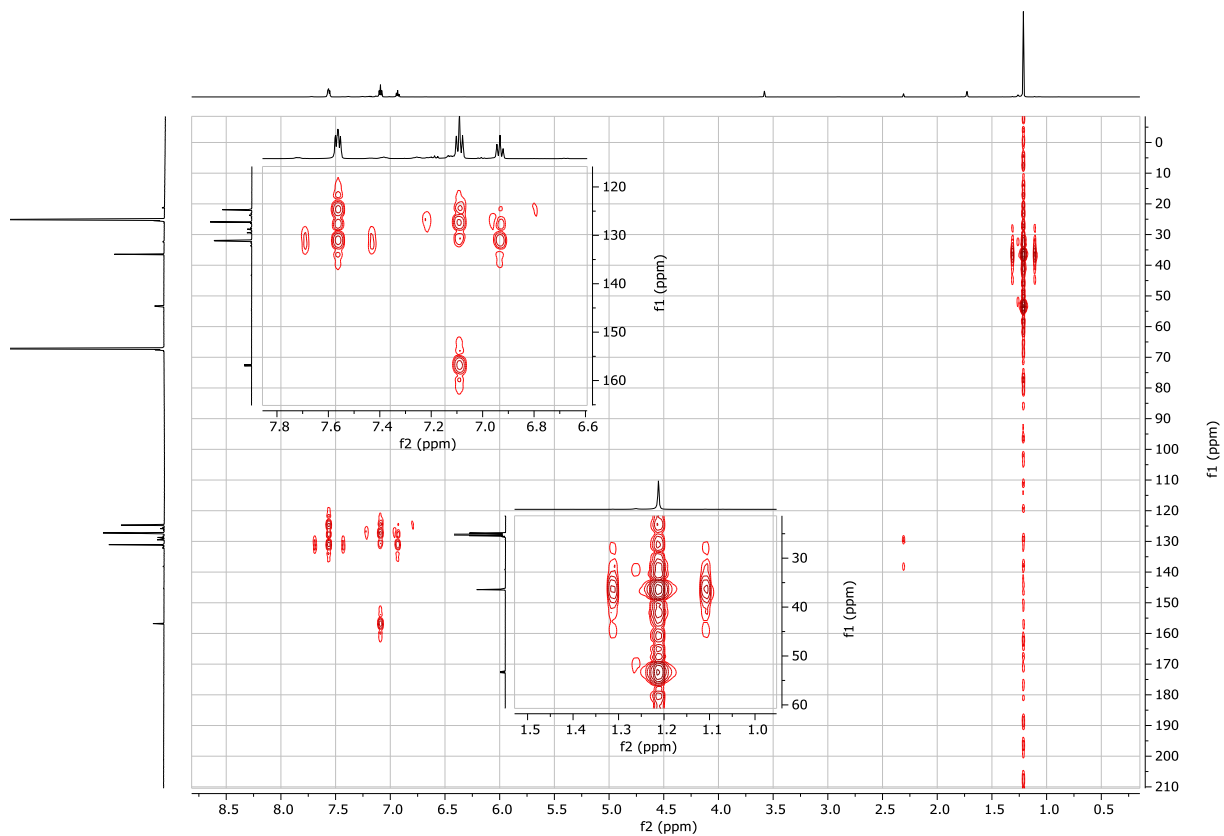


Figure 161:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

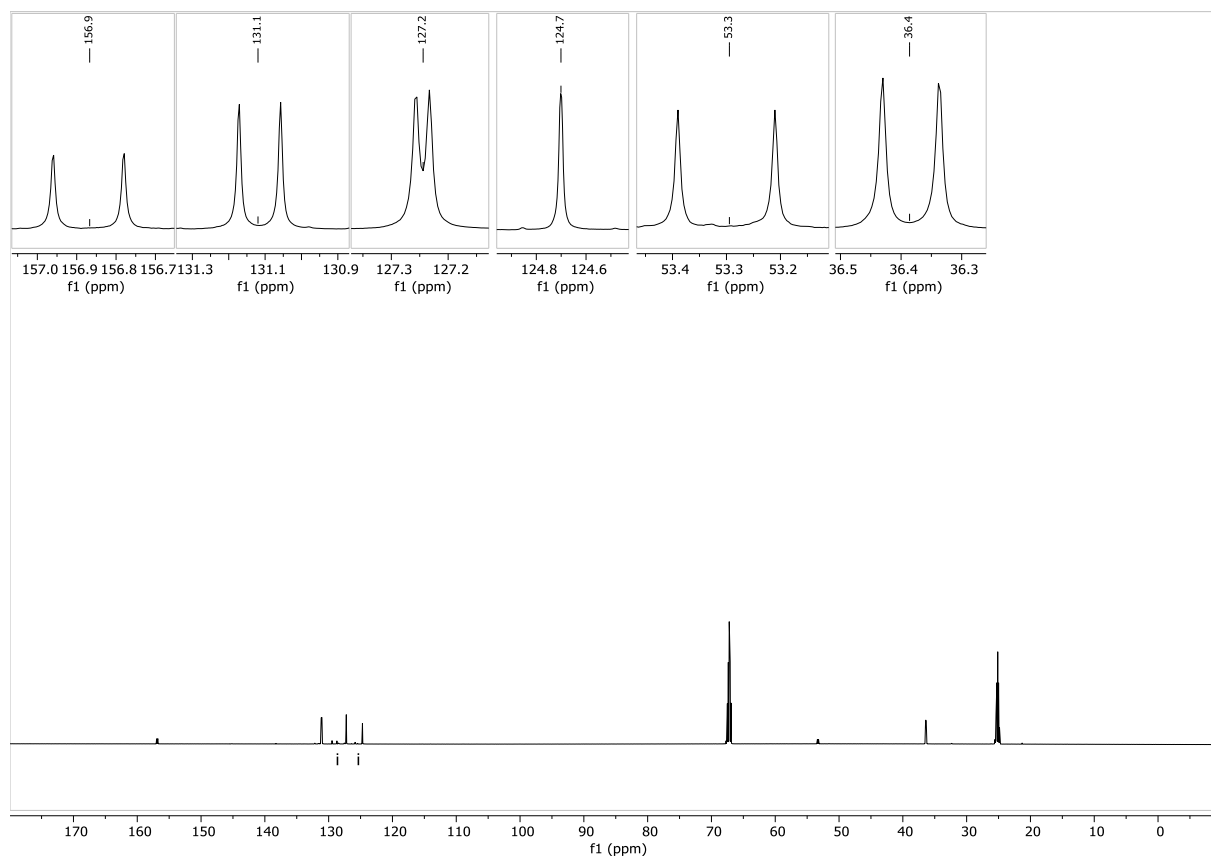


Figure 162:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity)

### Chapitre III

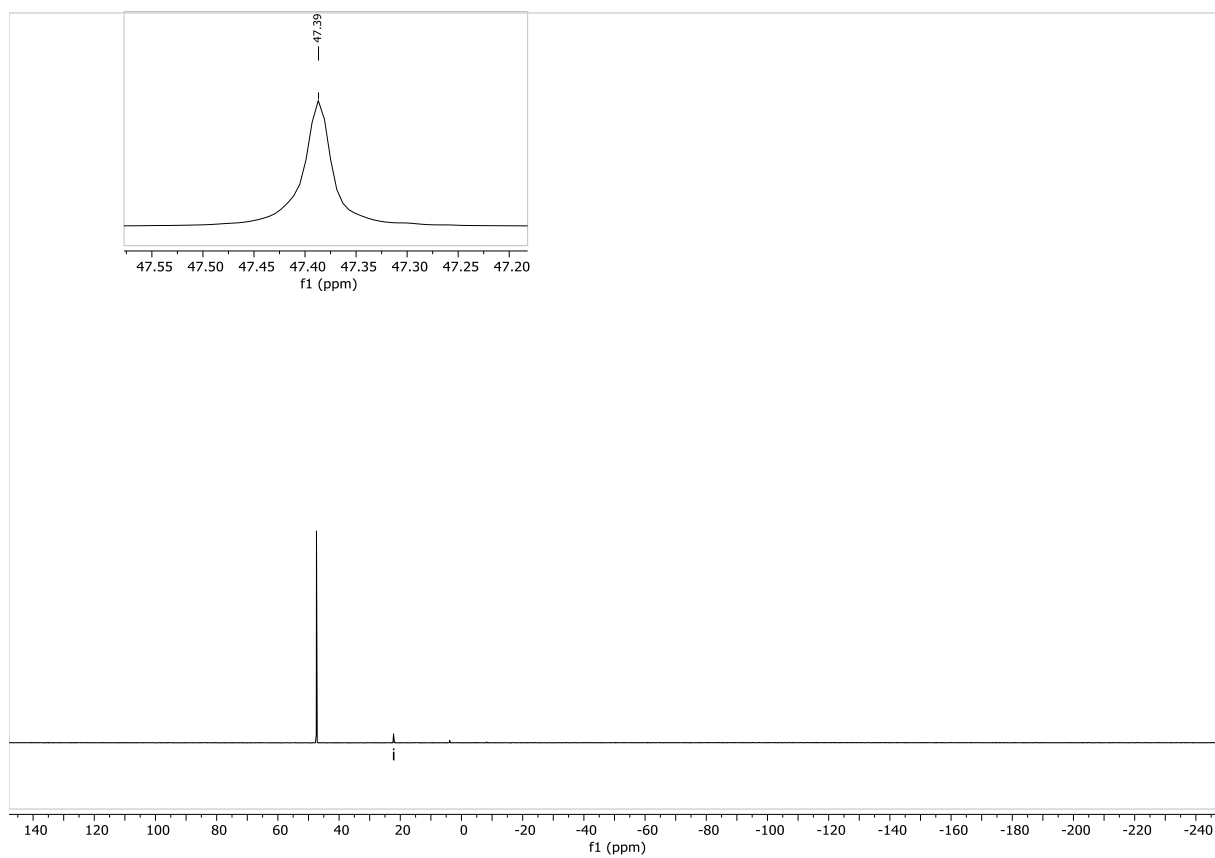
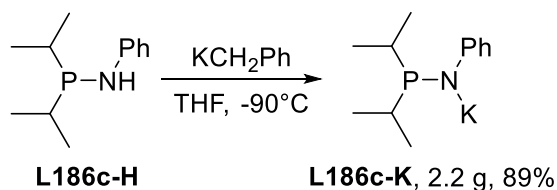


Figure 163:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity)

4.5.4. Synthesis of **L186c-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (1.289 g, 9.9 mmol, 0.99 eq) in THF (40 mL) was added to a solution of **L186c-H** (2.403 g, 10 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned reddish and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the off-white residue was layered with pentane and stirred for 1h. The yellow supernatant was removed by filtrating cannula, the white solid was then washed with pentane (20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186c-K** as a white powder (2.176 g, 89%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 6.64 (m, 2H, *m*-NPh), 6.60-6.55 (m, 2H, *o*-NPh), 5.84 (m, 1H, *p*-NPh), 1.48 (m, 2H,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 0.98 (m, 12H,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 6.64 / 6.60-6.55 (*m*-NPh / *p*-NPh), 1.48 / 0.98 ( $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  /  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 6.60-6.55 / 6.64 (*p*-NPh / *m*-NPh), 0.98 / 1.48 ( $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  /  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 6.64 / 166.2 (*m*-NPh / *i*-NPh), 6.64 / 128.7 (*m*-NPh / *m*-NPh), 6.60-6.55 / 119.2 (*o*-NPh / *o*-NPh), 6.60-6.55 / 108.1 (*o*-NPh / *p*-NPh), 0.98 / 29.2 ( $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$  /  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 166.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 14.6$  Hz, *i*-NPh), 128.7 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.8$  Hz, *m*-NPh), 119.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 22.3$  Hz, *o*-NPh), 108.1 (s, *p*-NPh), 29.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 17.1$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 20.5 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 21.0$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ), 18.9 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 10.5$  Hz,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 61.5 (s,  $\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 29$  Hz).

# Chapitre III

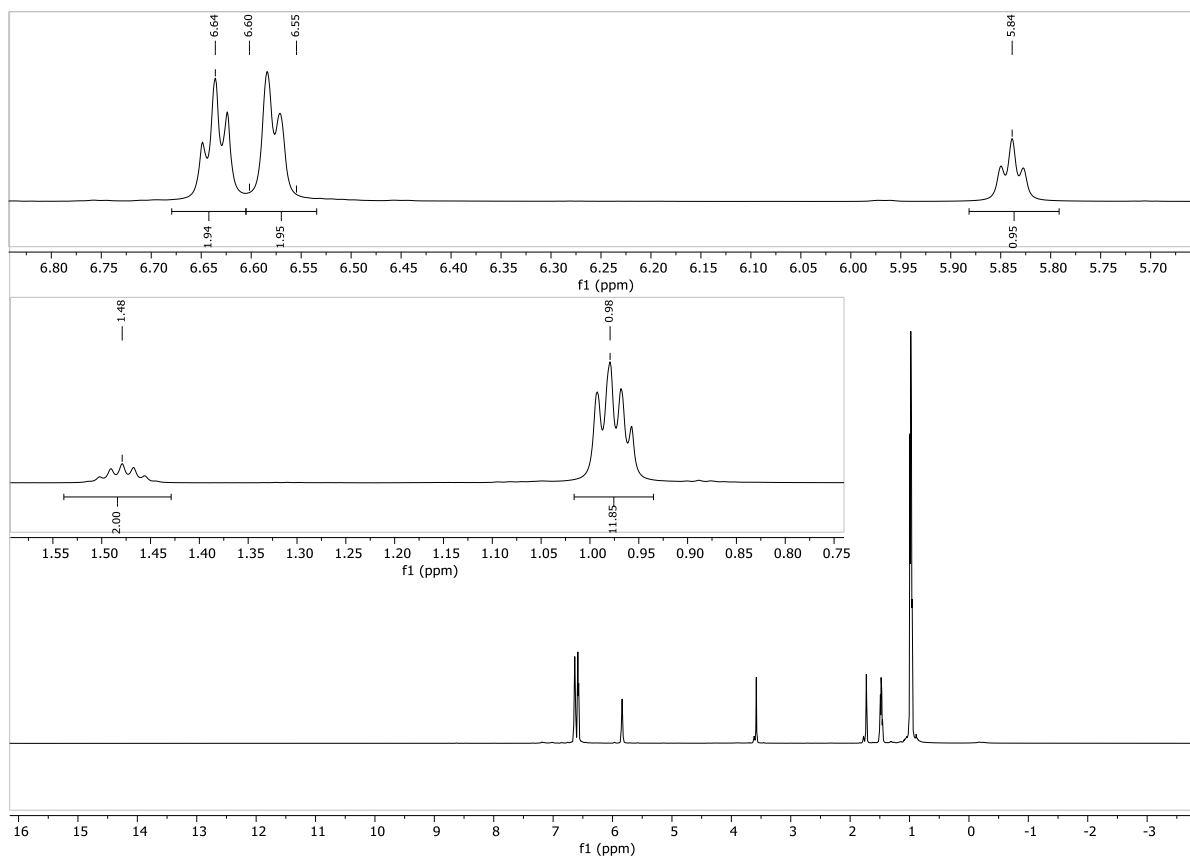


Figure 164:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

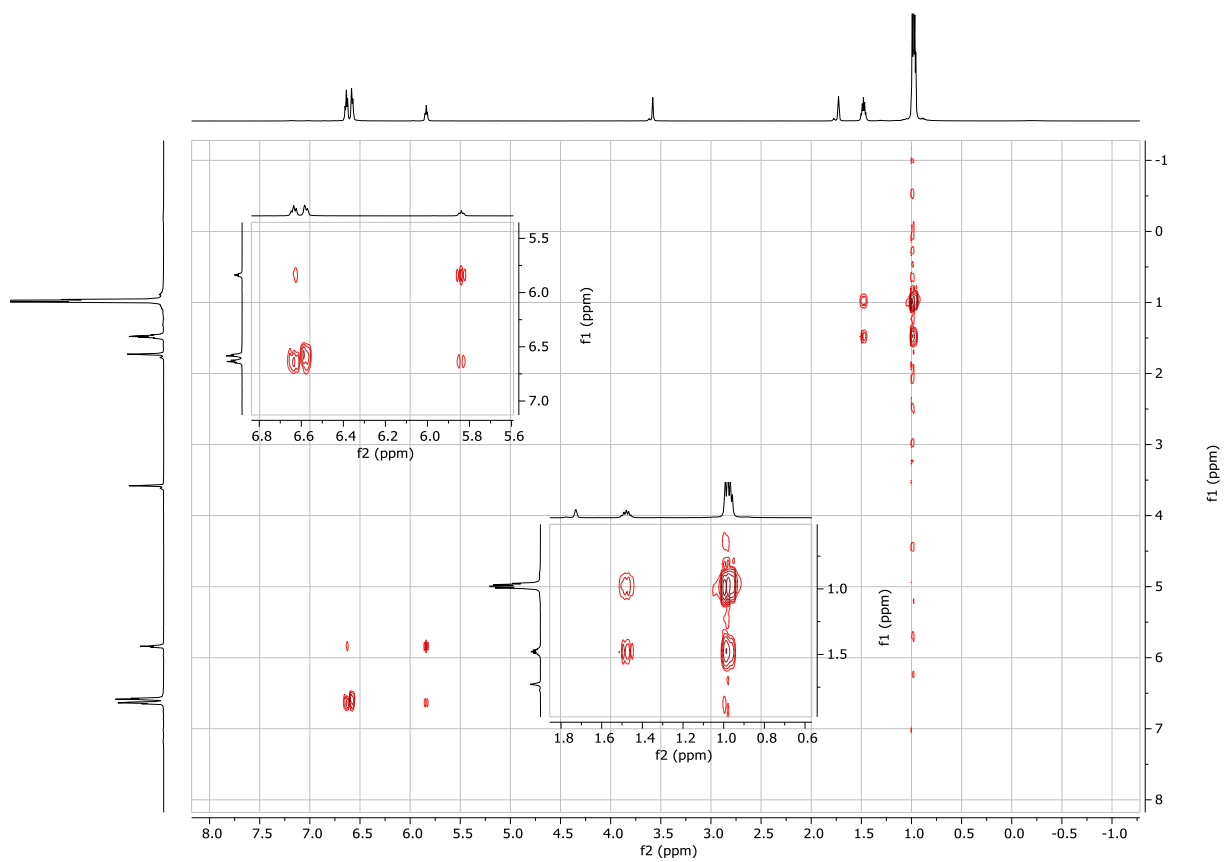


Figure 165:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)



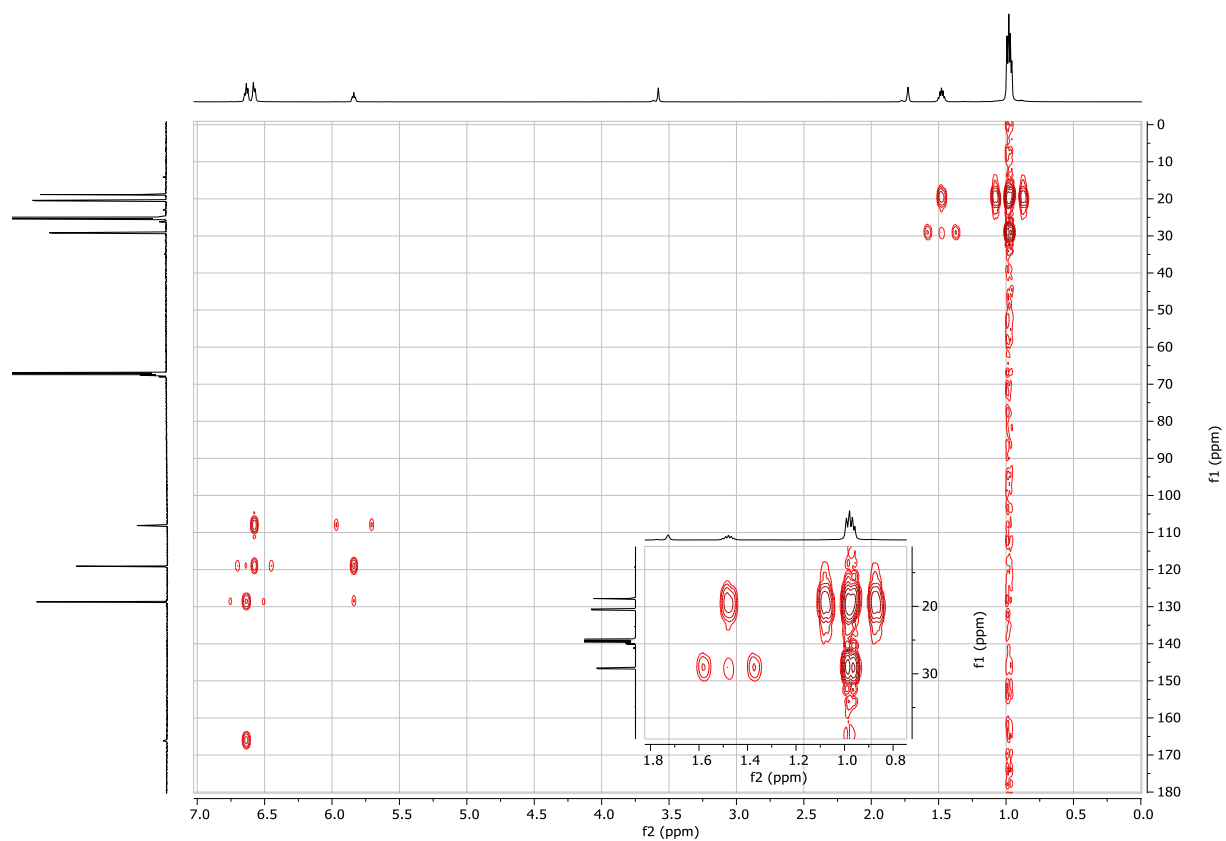


Figure 166:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

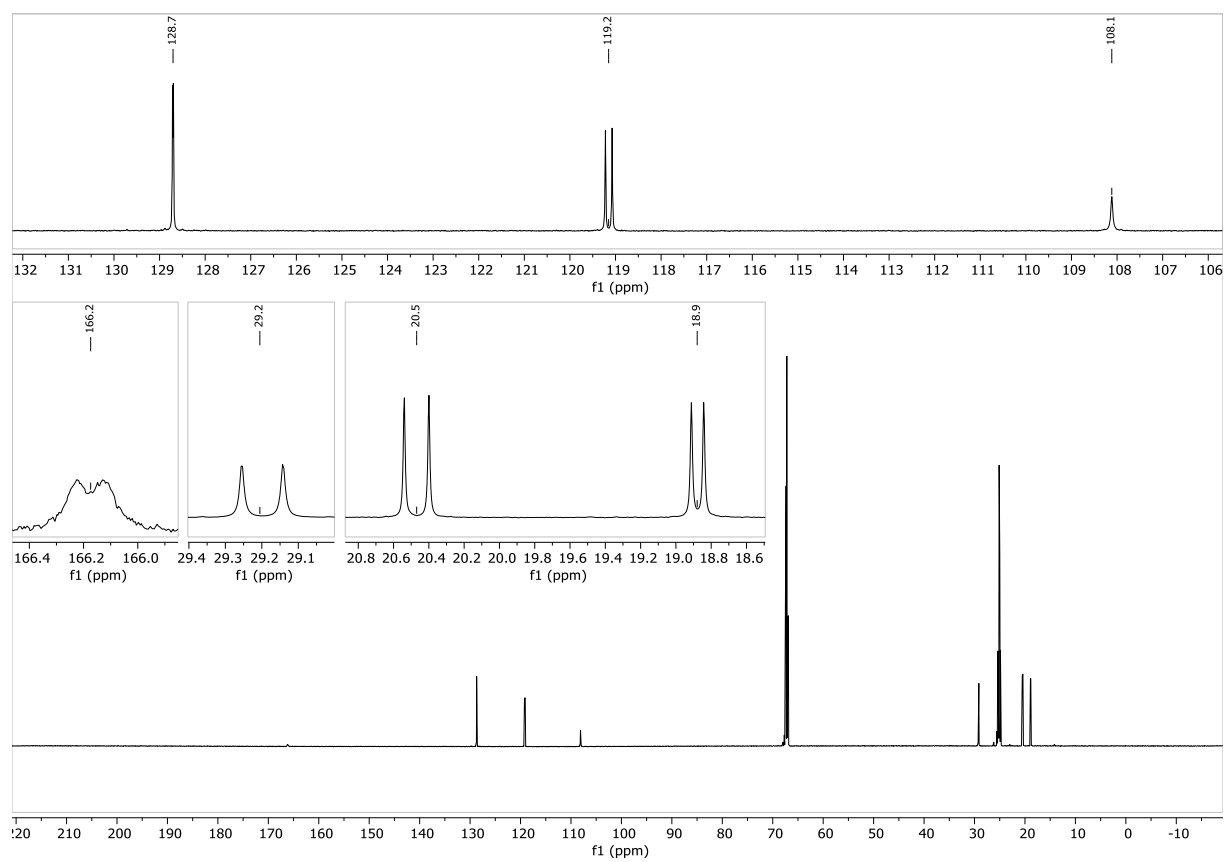


Figure 167:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

### Chapitre III

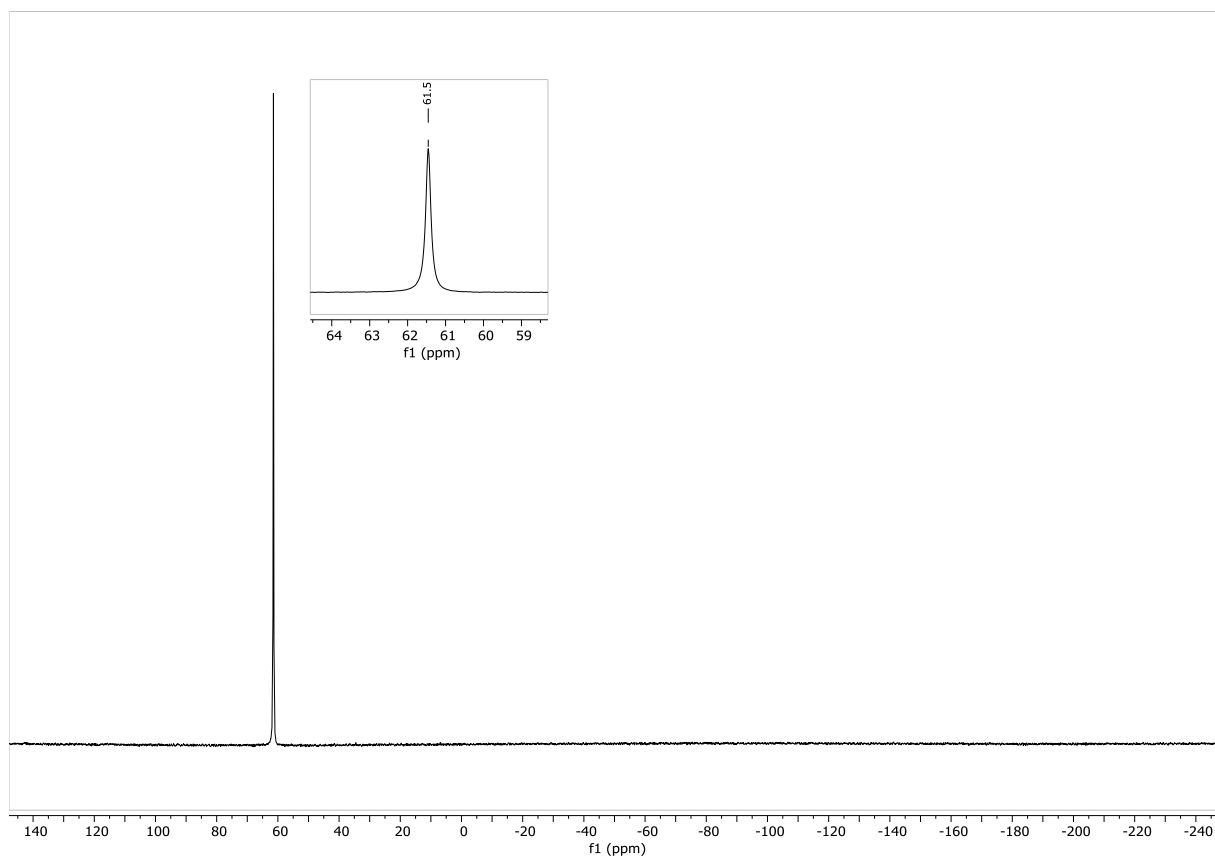
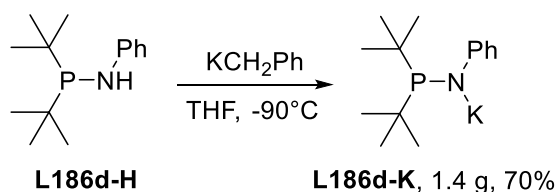


Figure 168:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

4.5.5. Synthesis of **L186d-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (911 mg, 7 mmol, 1 eq) in THF (40 mL) was added to a solution of **L186d-H** (1.966 g, 7 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned reddish and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the off-white residue was layered with pentane and stirred for 1h. The yellow supernatant was removed by filtrating cannula, the white solid was then washed with pentane (20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186d-K** as a white powder (1.356 g, 70%)

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 6.68\text{-}6.61$  (m, 4H, *o*-NPh overlapping with *m*-NPh), 5.81 (m, 1H, *p*-NPh), 1.00 (d, 18H,  $^3J_{\text{PH}} = 9.9$  Hz,  $\text{CH}_3$  of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 6.68-6.61 / 5.80 (*o*-NPh or *m*-NPh / *p*-NPh), 5.80 / 6.68-6.61 (*p*-NPh / *o*-NPh or *m*-NPh).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 6.68-6.61 / 168.1 (*m*-NPh / *i*-NPh), 6.68-6.61 / 128.9 (*m*-NPh / *m*-NPh), 6.68-6.61 / 120.0 (*m*-NPh / *o*-NPh), 6.68-6.61 / 107.6 (*o*-NPh / *p*-NPh), 5.81 / 128.9 (*p*-NPh / *m*-NPh), 5.81 / 120.0 (*p*-NPh / *o*-NPh), 1.00 / 34.9 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$  / C of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ), 1.00 / 29.7 ( $\text{CH}_3$  of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$  /  $\text{CH}_3$  of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 168.1$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 23.2$  Hz, *i*-NPh), 128.9 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.1$  Hz, *m*-NPh), 120.0 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 22.0$  Hz, *o*-NPh), 107.6 (m, *p*-NPh), 34.9 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 25.5$  Hz, C of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ), 29.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 15.7$  Hz,  $\text{CH}_3$  of  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 79.6$  (s,  $\text{P}^t\text{Bu}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 8$  Hz).

# Chapitre III

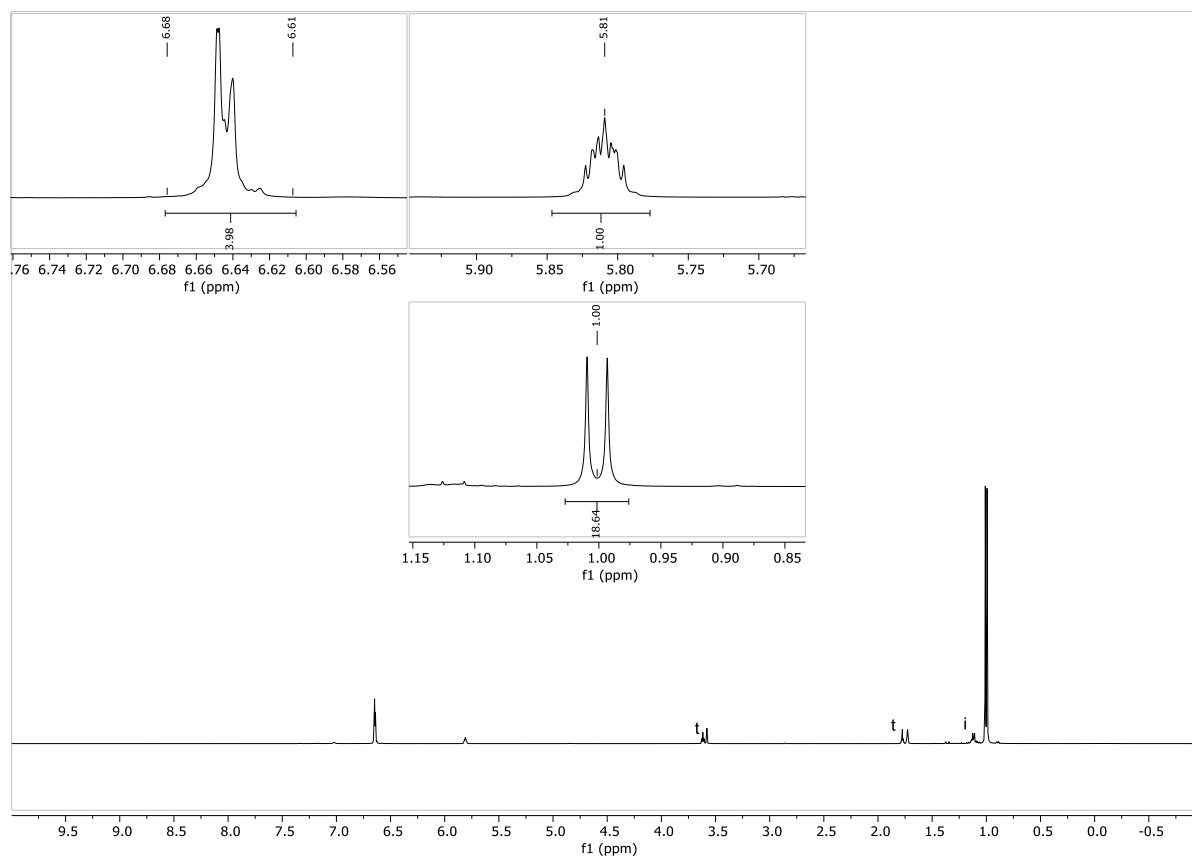


Figure 169:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity, t: THF)

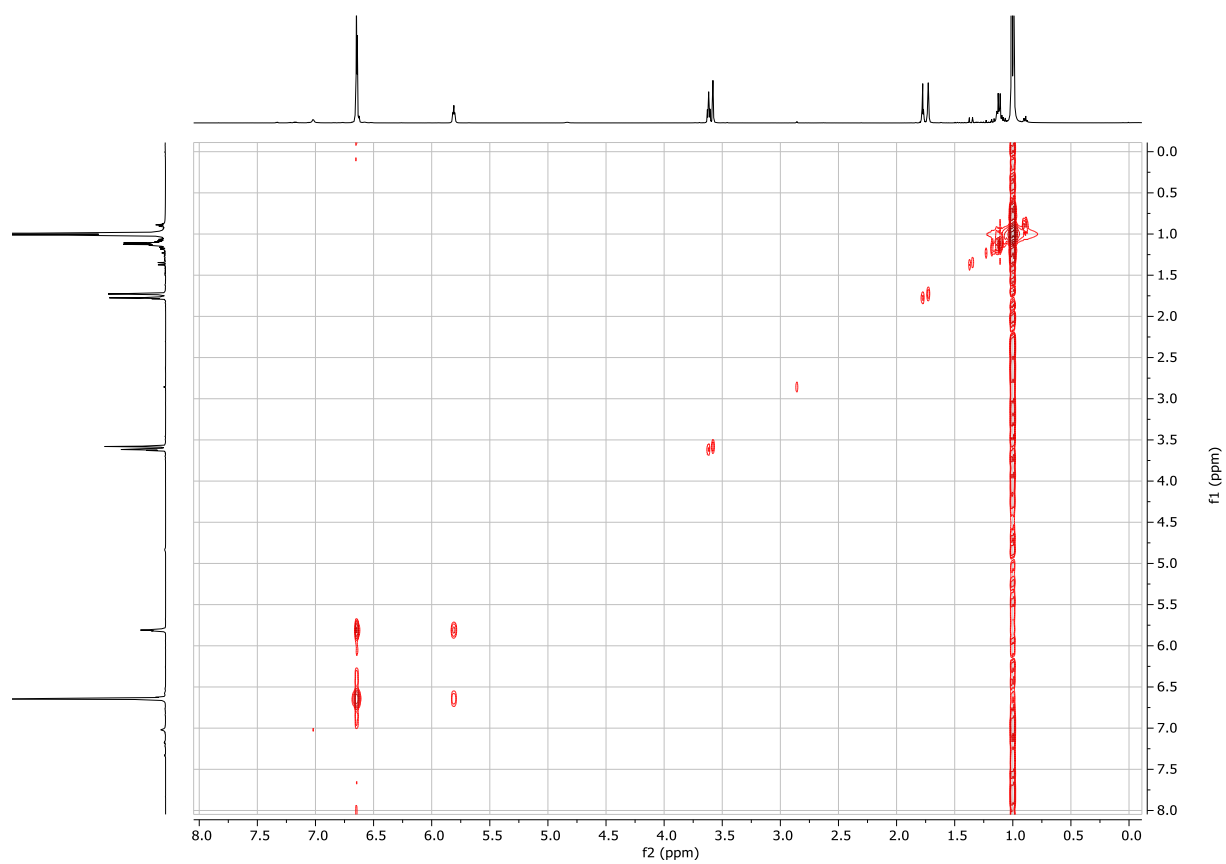


Figure 170:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

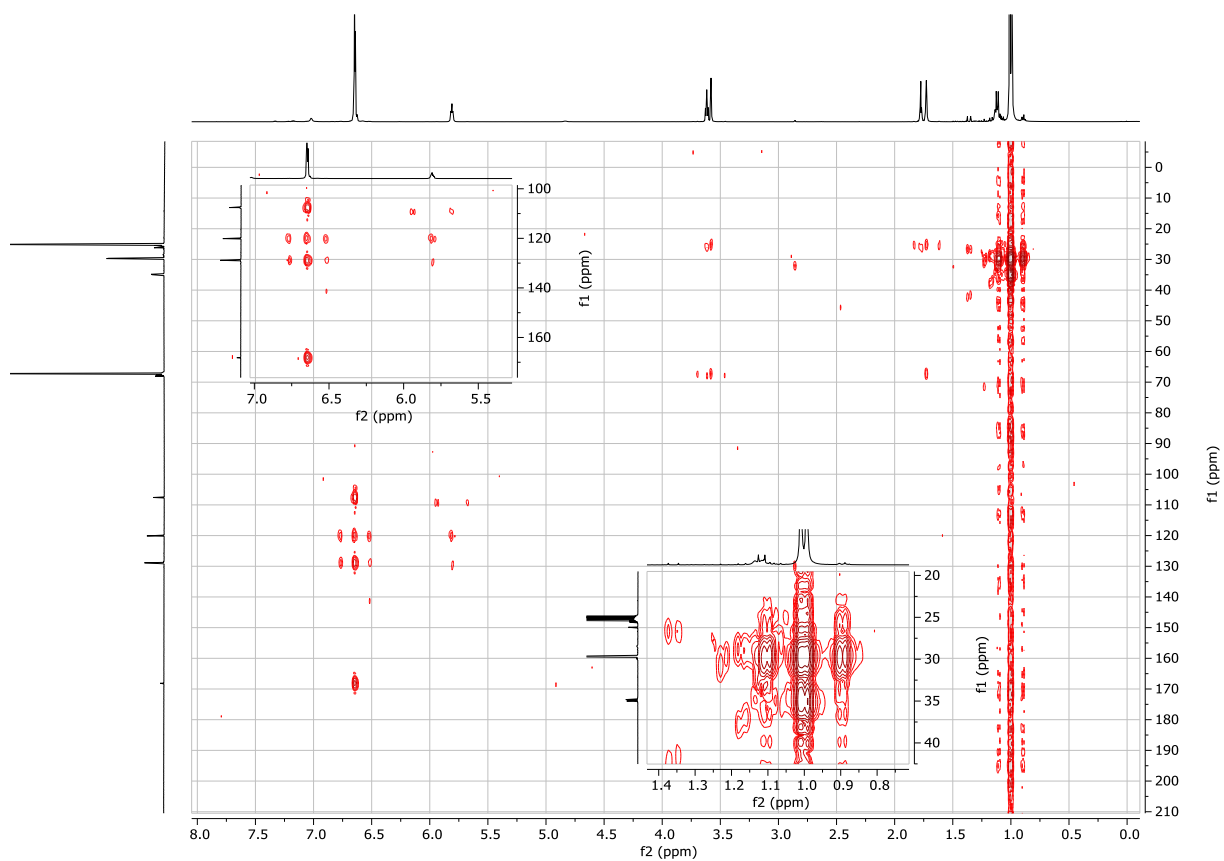


Figure 171:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

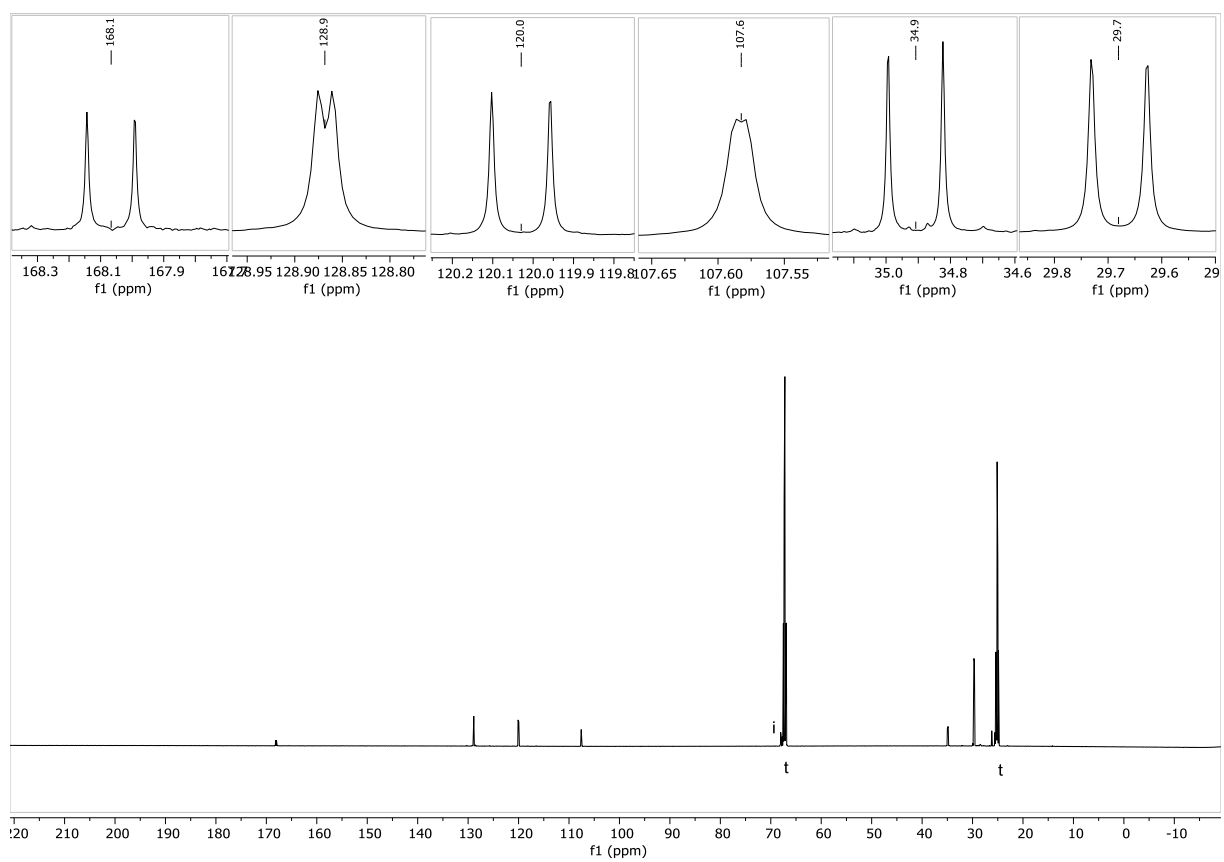


Figure 172:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K) (i: impurity; t: THF)

### Chapitre III

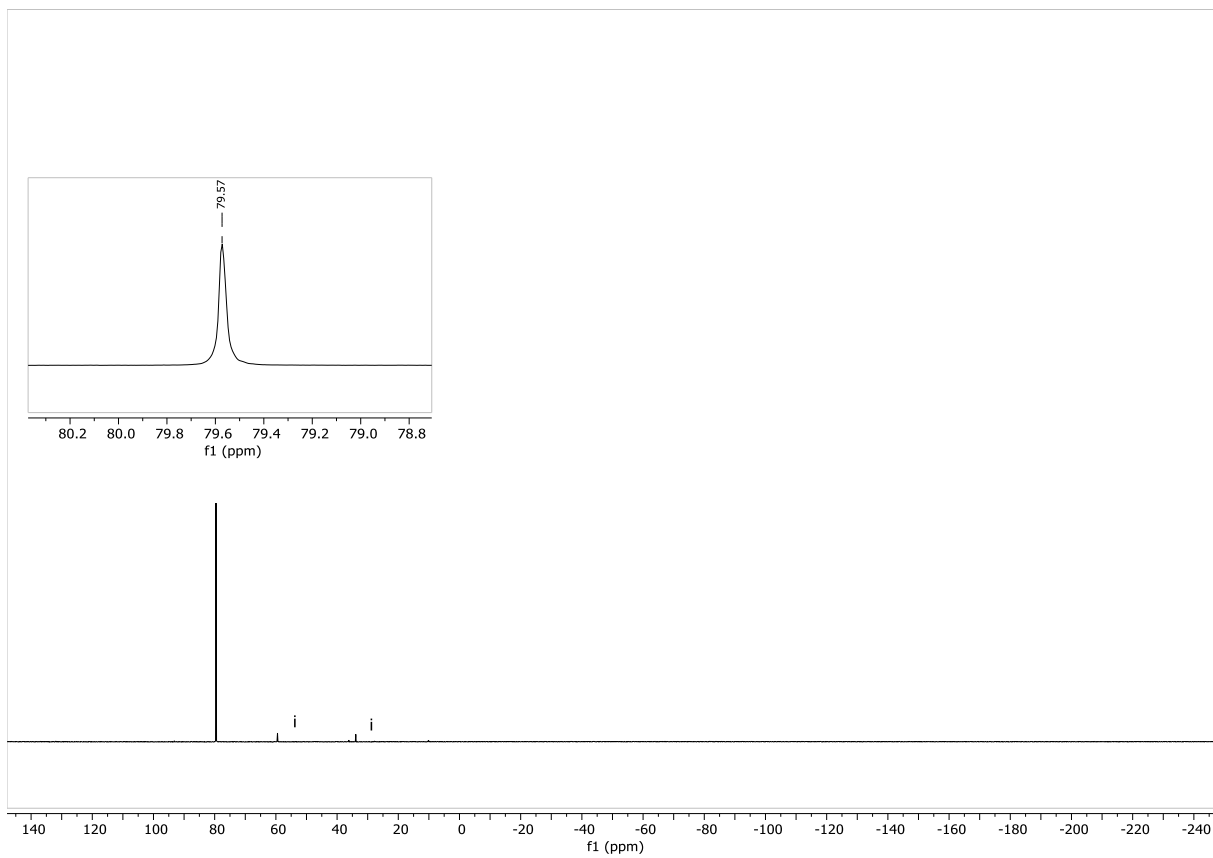
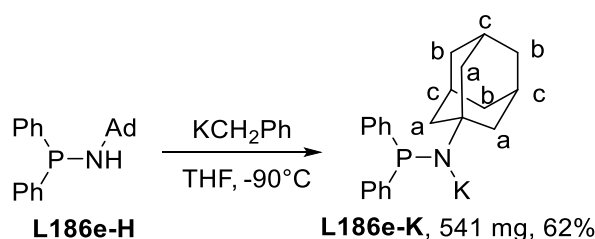


Figure 173:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity)

4.5.6. Synthesis of **L186e-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (280 mg, 2.15 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) was added to a solution of **L186e-H** (721 mg, 2.15 mmol, 1 eq) in THF (10 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned reddish and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the off-white residue was layered with pentane and stirred for 1h. The supernatant was removed by filtrating cannula, the white solid was then washed with pentane (2x20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186e-K** as a white powder containing c.a. 14% of **L186e-H** which could not be removed with further washes (541 mg, 62%).

**$^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):**  $\delta$  = 7.58 (m, 4H, *o*-PPh), 7.08 (m, 4H, *m*-PPh), 6.93 (m, 2H, *p*-PPh), 1.96 (bs, 3H,  $\text{CH}^c$ ), 1.75 (bs, 6H,  $\text{CH}_2^b$  overlapping with THF- $d_8$ ), 1.61 (m, 6H,  $\text{CH}^a$  overlapping with  $\text{CH}_2$  of **L186e-H**).

**$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.58 / 7.08 (*o*-PPh / *m*-PPh), 6.93 / 7.08 (*p*-PPh / *m*-PPh), 1.96 / 1.75 ( $\text{CH}^c$  /  $\text{CH}_2^b$ ), 1.96 / 1.61 ( $\text{CH}^c$  /  $\text{CH}_2^a$ ), 7.08 / 7.58 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.08 / 6.93 (*m*-PPh / *p*-PPh), 1.75 / 1.96 ( $\text{CH}_2^b$  /  $\text{CH}^c$ ), 1.61 / 1.96 ( $\text{CH}_2^a$  /  $\text{CH}^c$ ).

**$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]:** 7.58 / 157.2 (*o*-PPh / *i*-PPh), 7.58 / 131.2 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.58 / 127.2 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.58 / 124.6 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.08 / 157.2 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.08 / 131.2 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.08 / 127.2 (*m*-PPh / *m*-PPh), 7.08 / 124.6 (*m*-PPh / *p*-PPh), 6.93 / 131.2 (*p*-PPh / *o*-PPh), 6.93 / 127.2 (*p*-PPh / *m*-PPh), 1.96 / 53.0 ( $\text{CH}^c$  / C1), 1.96 / 32.3 ( $\text{CH}^c$  /  $\text{CH}^c$ ), 1.75 / 51.6 ( $\text{CH}_2^b$  /  $\text{CH}_2^a$ ), 1.75 / 38.5 ( $\text{CH}_2^b$  /  $\text{CH}_2^b$ ), 1.75 / 32.3 ( $\text{CH}_2^b$  /  $\text{CH}^c$ ), 1.61 / 51.6 ( $\text{CH}_2^a$  /  $\text{CH}_2^a$ ), 1.61 / 38.5 ( $\text{CH}_2^a$  /  $\text{CH}_2^b$ ), 1.61 / 32.3 ( $\text{CH}_2^a$  /  $\text{CH}^c$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):**  $\delta$  = 157.2 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 27.2$  Hz, *i*-PPh), 131.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 17.7$  Hz, *o*-PPh), 127.2 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 3.3$  Hz, *m*-PPh), 124.6 (s, *p*-PPh), 53.0 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 27.1$  Hz, C1), 51.6 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 14.6$  Hz,  $\text{CH}_2^a$ ), 38.5 (s,  $\text{CH}_2^b$ ), 32.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 1.7$  Hz,  $\text{CH}^c$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):**  $\delta$  = 43.3 (s,  $P^t\text{Bu}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 15$  Hz).

# Chapitre III

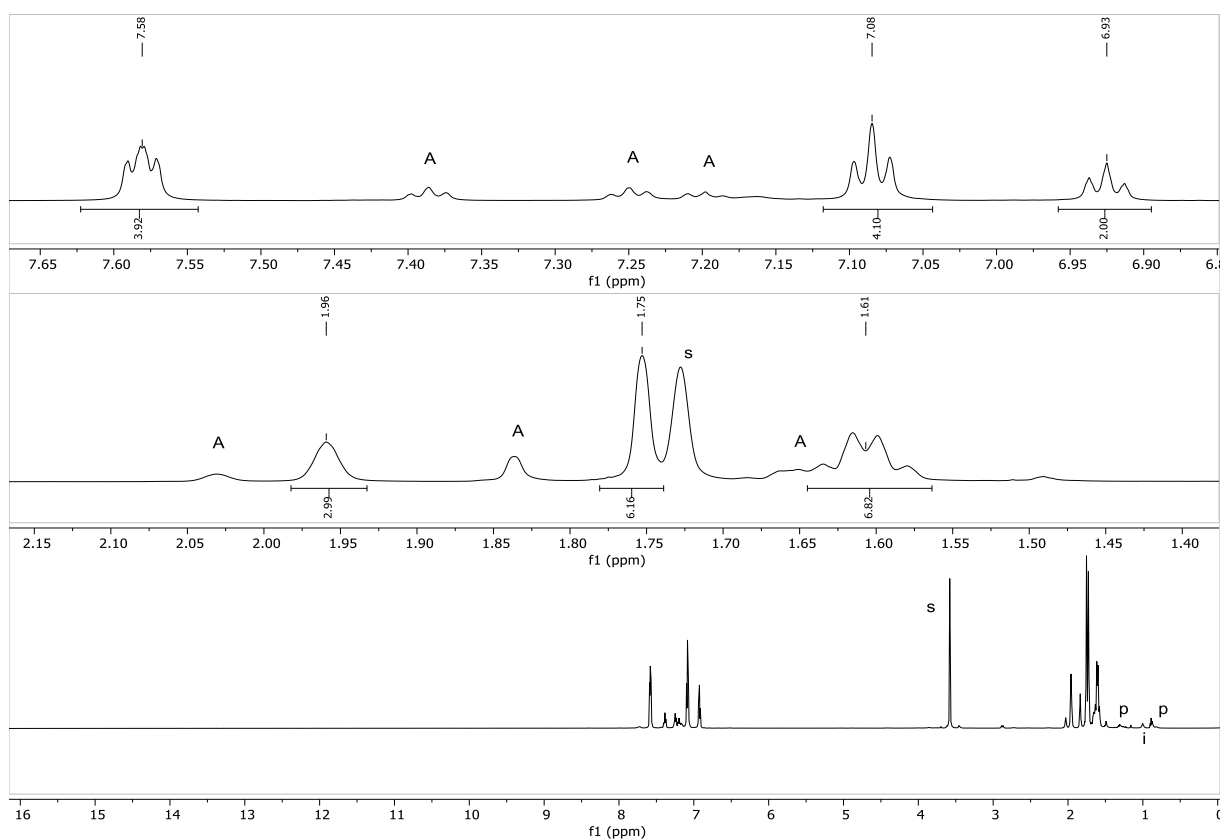


Figure 174:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)(A: **L186e-H**, s: solvent residual signal, p: pentane, i: impurity)

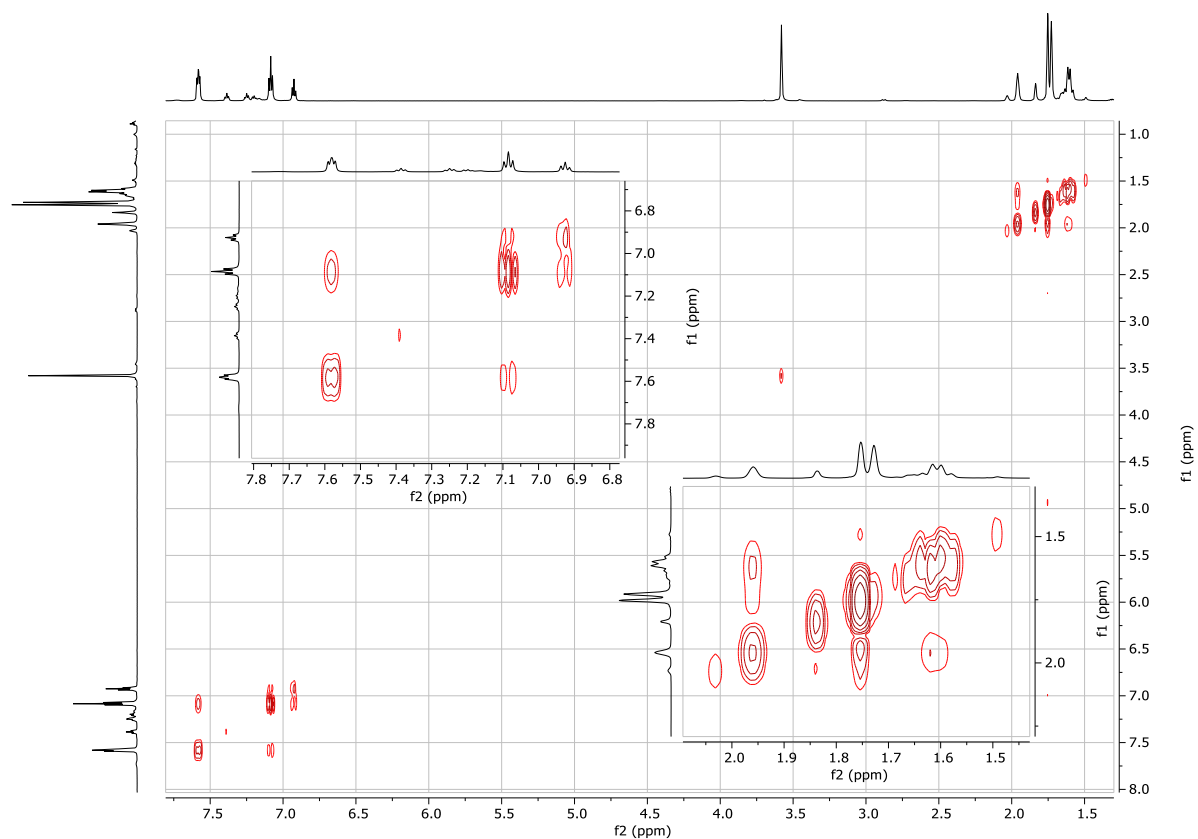


Figure 175:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)



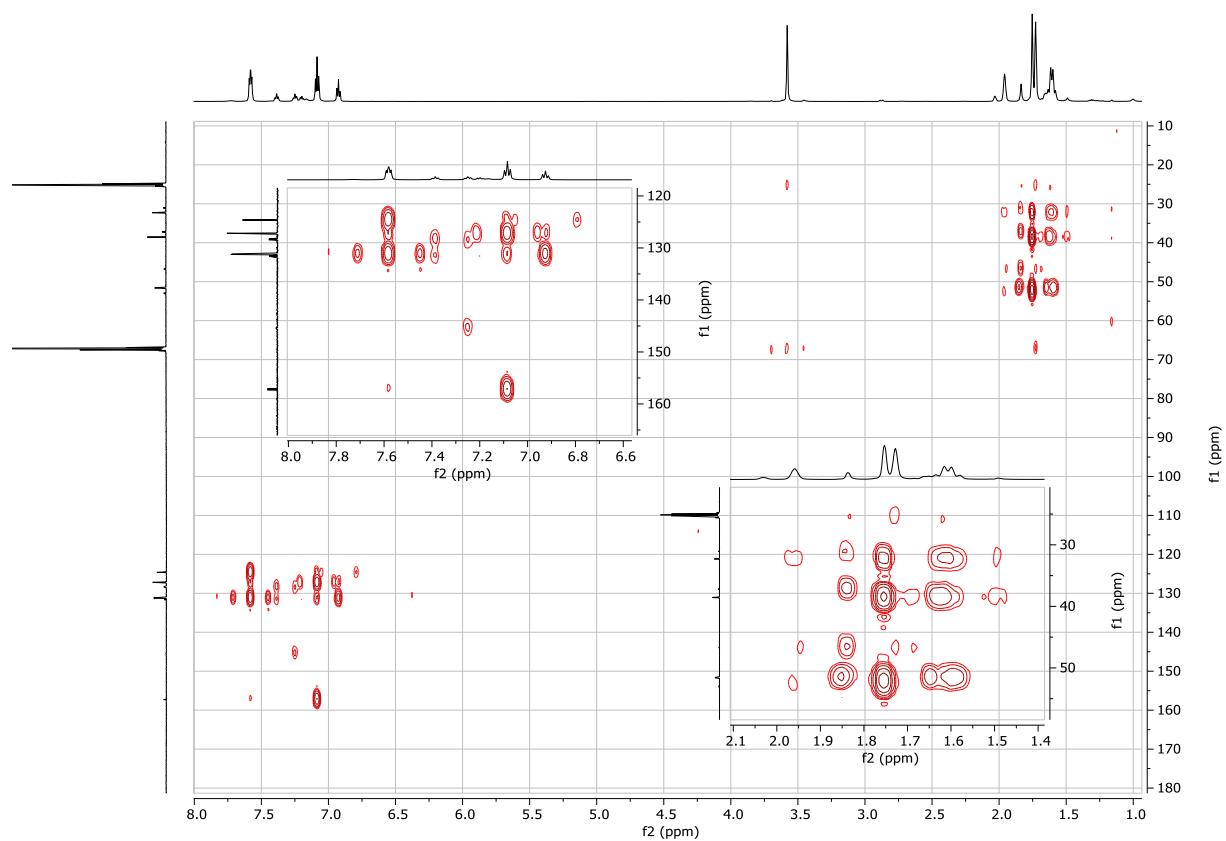


Figure 176:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

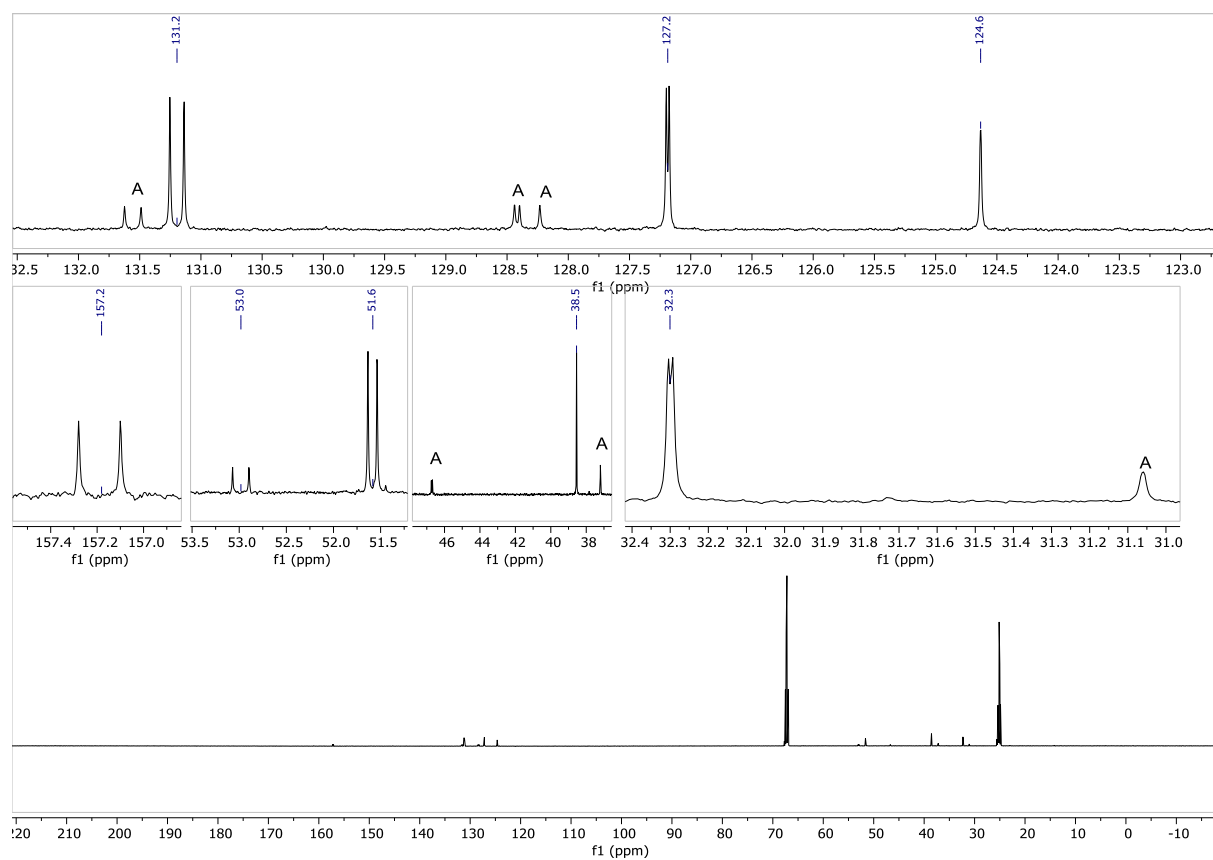


Figure 177:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (A: L186-e-H)

### Chapitre III

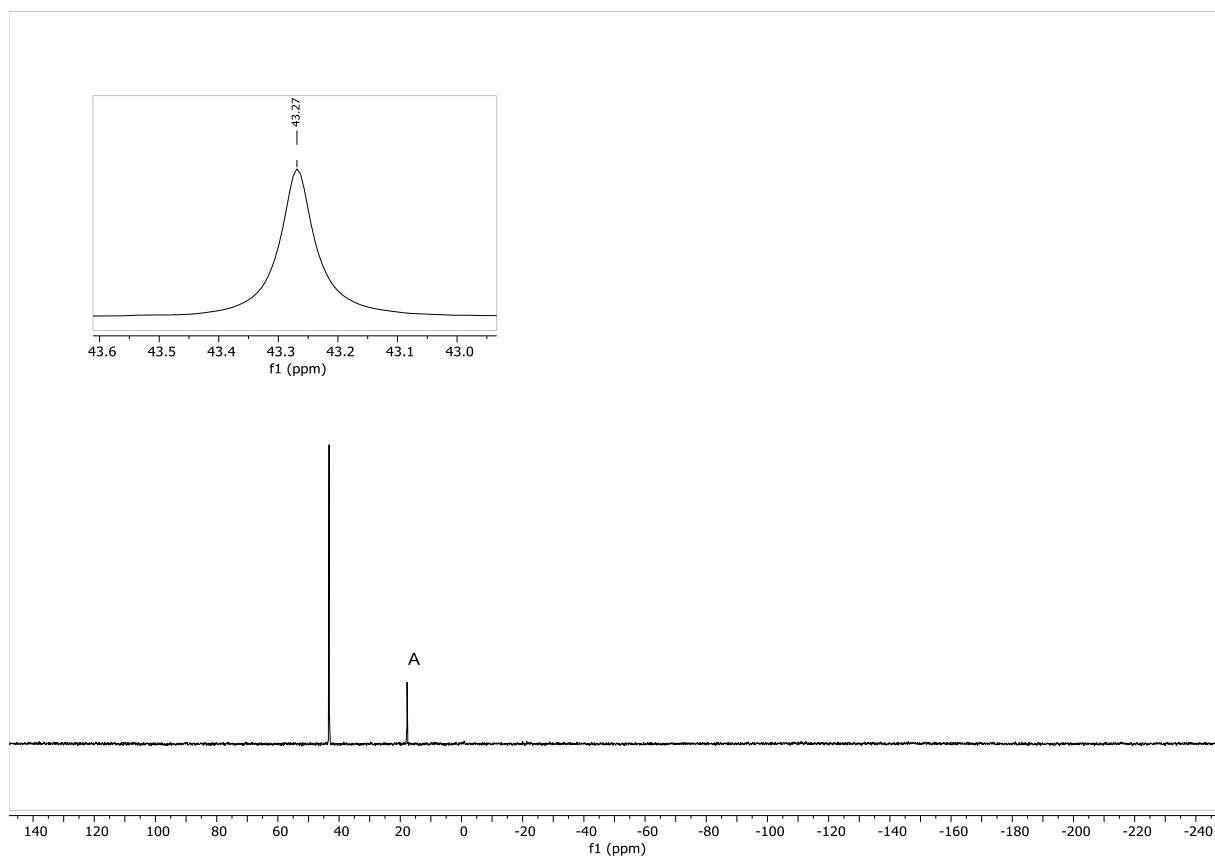
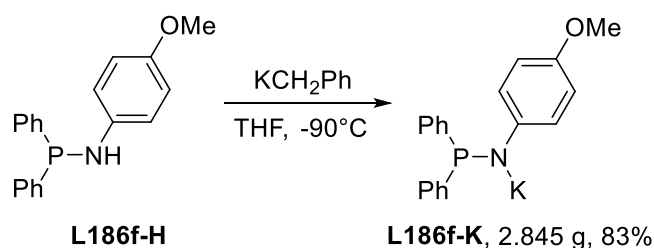


Figure 178:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (A: **L186e-H**)

4.5.7. Synthesis of **L186f-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (1.064 g, 8.2 mmol, 1 eq) in THF (40 mL) was added to a solution of **L186f-H** (2.513 g, 8.2 mmol, 1 eq) in THF (10 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned green and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the dark residue was layered with pentane and stirred for 1h. The yellow supernatant was removed by filtrating cannula, the off-white solid was then washed with pentane (2x20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186f-K** as an off-white powder containing 1 equivalent of THF (2.845 g, 83%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 7.48 (m, 4H, *o*-PPh), 7.13 (m, 4H, *m*-PPh), 7.04 (m, 2H, *p*-PPh), 6.49-6.39 (m, 4H, *o*-NPh overlapping with *m*-NPh), 3.55 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.48 / 7.13 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.13 / 7.04 (*m*-PPh / *p*-PPh), 6.43 / 6.43 (*o*-NPh / *m*-NPh), 7.13 / 7.48 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.04 / 7.13 (*p*-PPh / *m*-PPh).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.48 / 131.7 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.48 / 126.4 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.13 / 150.8 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.13 / 131.7 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.13 / 127.7 (*m*-PPh / *m*-PPh), 7.04 / 131.7 (*p*-PPh / *o*-PPh), 6.49-6.39 / 156.6 (*o*-NPh or *m*-NPh / *i*-NPh), 6.49-6.39 / 148.4 (*o*-NPh or *m*-NPh / *p*-NPh), 6.49-6.39 / 118.8 (*o*-NPh or *m*-NPh / *o*-NPh), 6.49-6.39 / 115.3 (*o*-NPh or *m*-NPh / *m*-NPh), 3.55 / 148.4 ( $\text{OCH}_3$  / *p*-NPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 156.6 (m, *i*-NPh), 150.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 23.1$  Hz, *i*-PPh), 148.4 (s, *p*-NPh), 131.7 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 18.8$  Hz, *o*-PPh), 127.7 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz, *m*-PPh), 126.4 (s, *p*-PPh), 118.8 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 24.1$  Hz, *o*-NPh), 115.3 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 2.7$  Hz, *m*-NPh), 56.2 (s,  $\text{OCH}_3$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta$  = 39.2 (s,  $\text{PPh}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 67$  Hz).

# Chapitre III

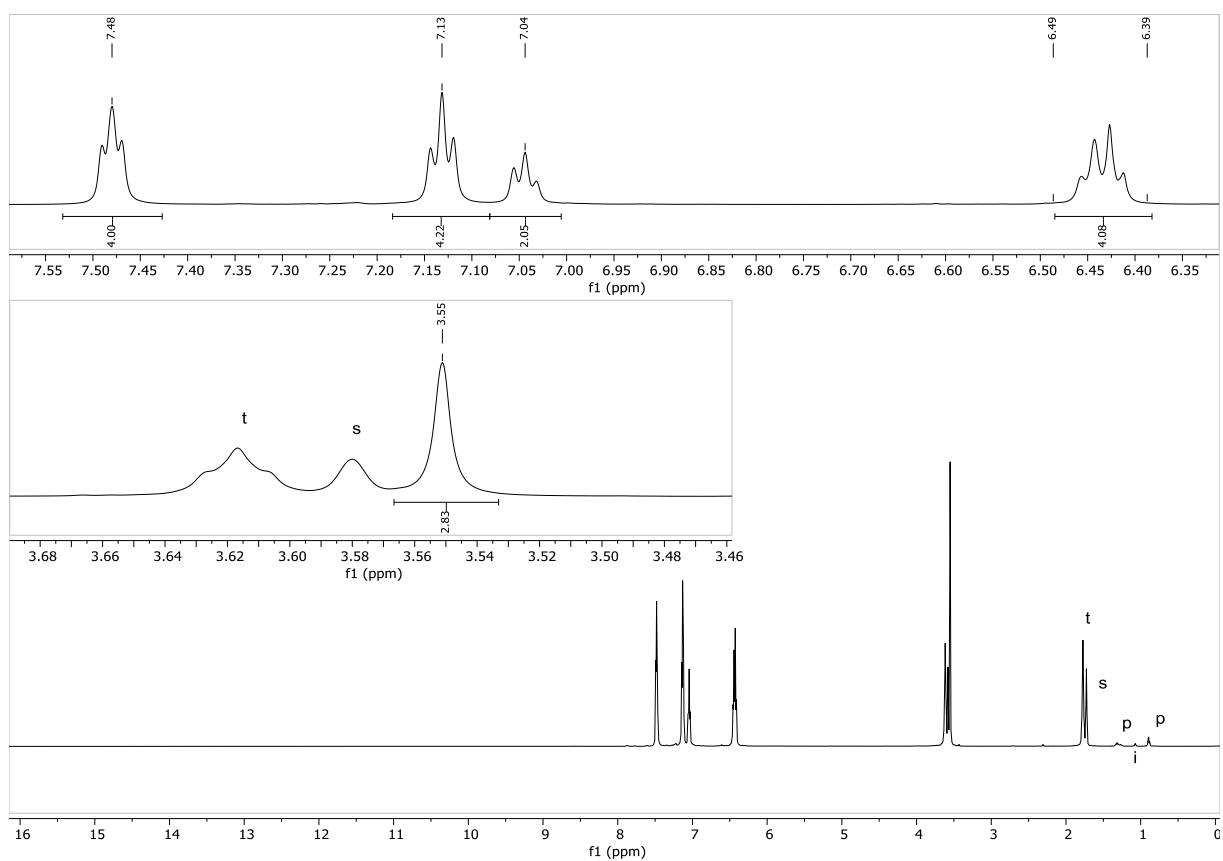


Figure 179:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (s: solvent residual signal, p: pentane, t: THF, i: impurity)

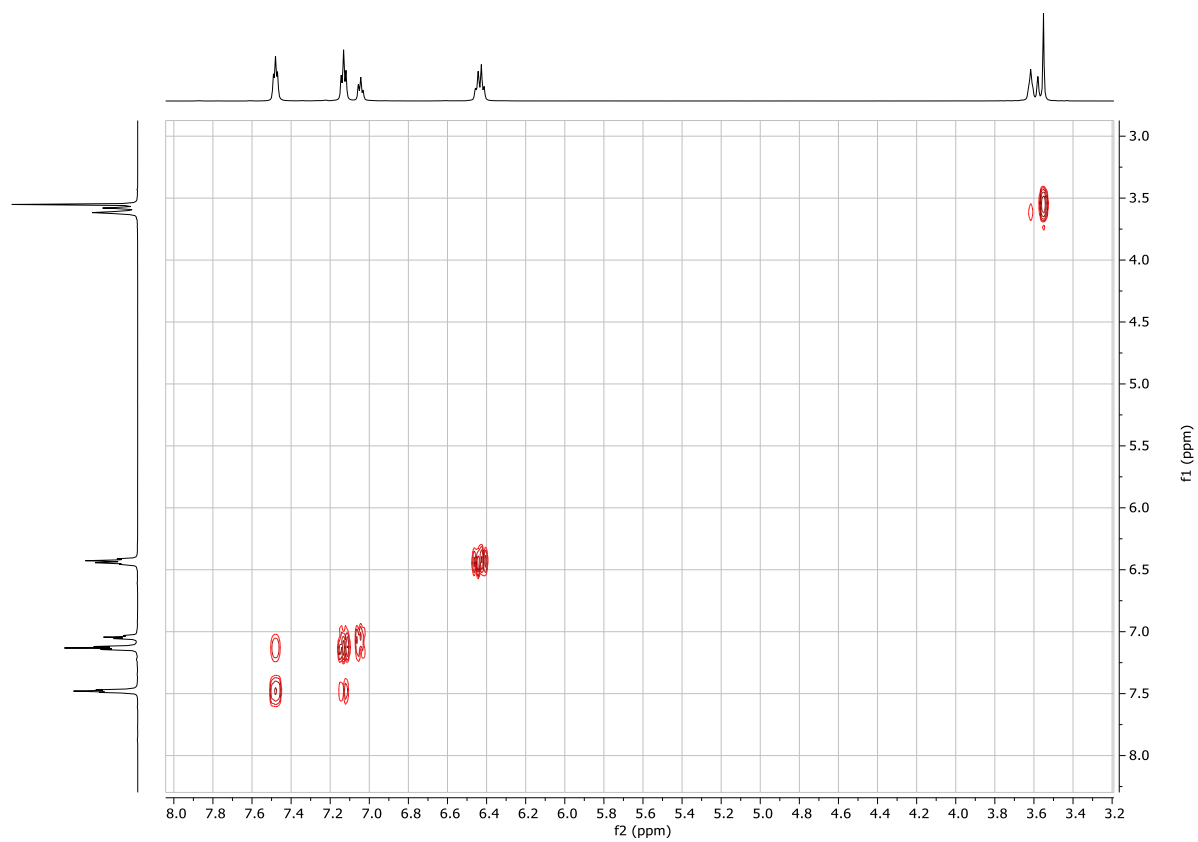


Figure 180:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

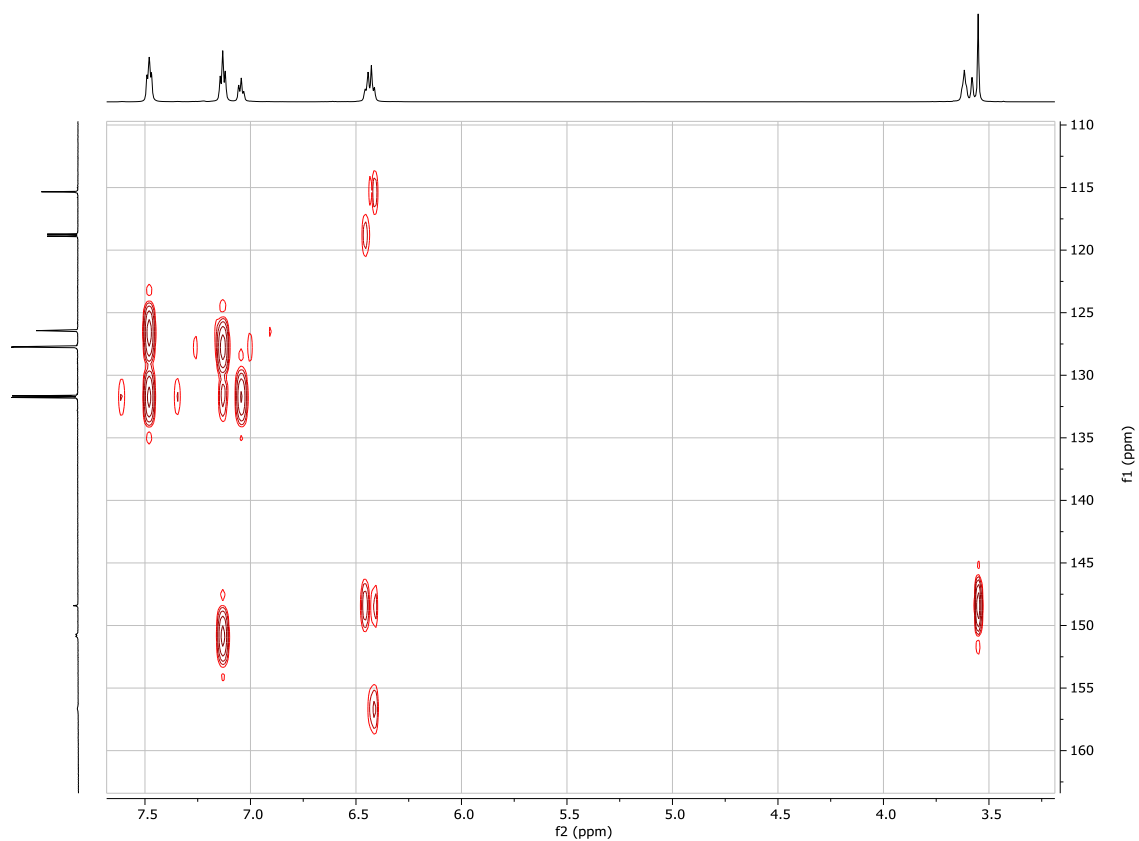


Figure 181:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

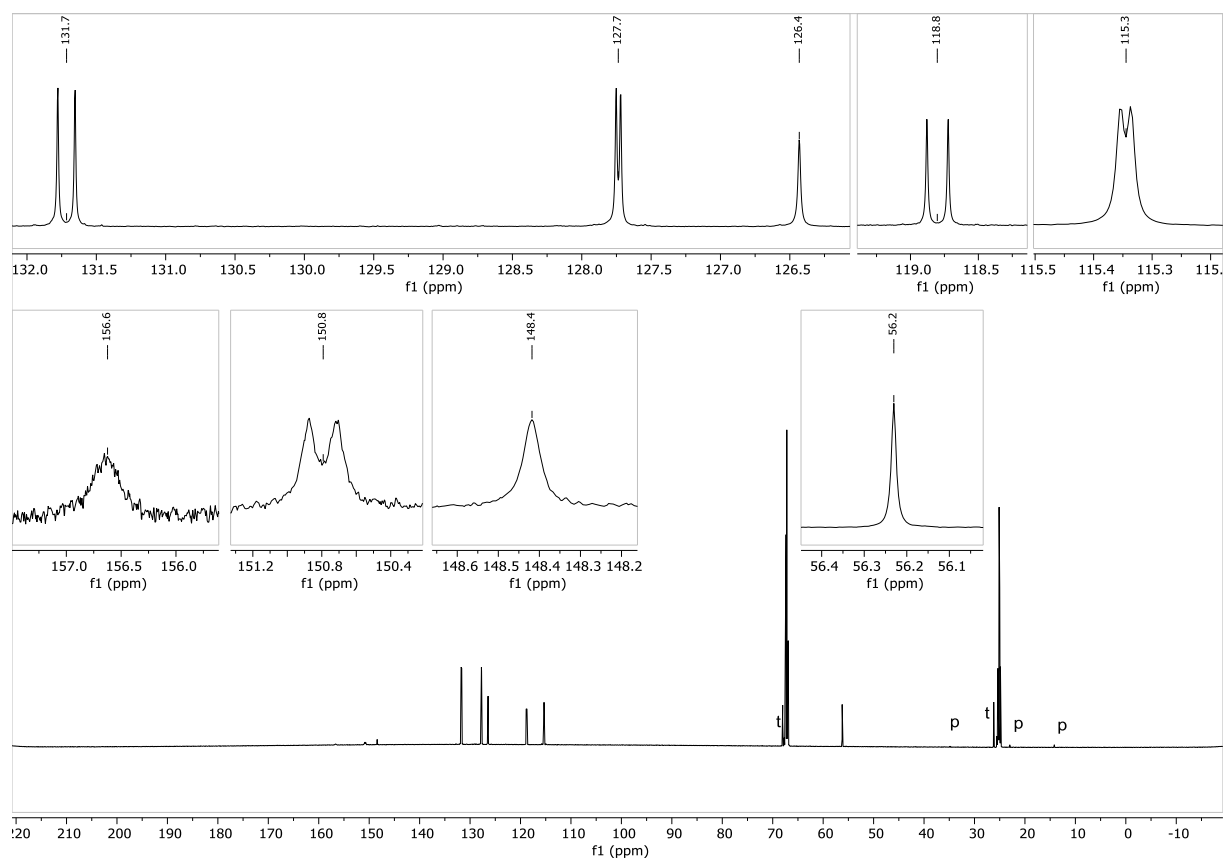


Figure 182:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (t: THF, p: pentane)

### Chapitre III

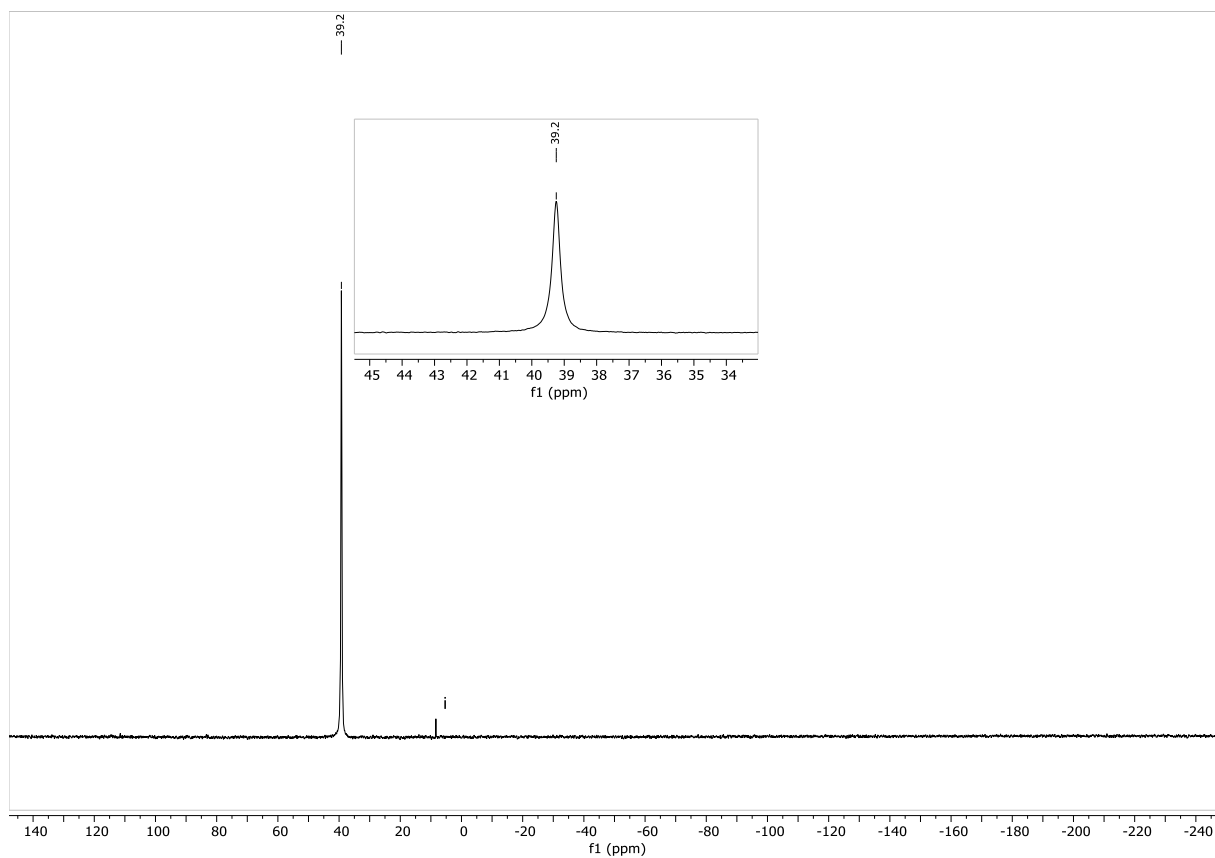
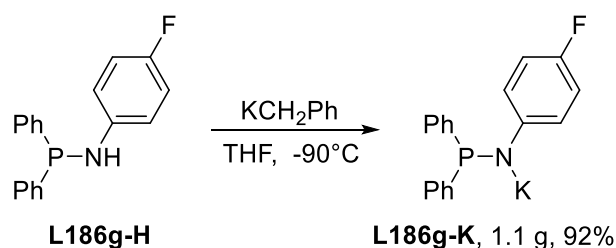


Figure 183:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_6$ , 298 K) (i: impurity)

4.5.8. Synthesis of **L186g-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (441 mg, 3.39 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) was added to a solution of **L186g-H** (1,068 g, 3.39 mmol, 1 eq) in THF (10 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture turned reddish and was let to come back to room temperature. Stirring was continued for 30min and the volatiles were removed under reduced pressure. Pentane (50 mL) was added and the suspension was stirred for 1h, filtered over a sintered glass frit, washed with pentane and dried, yielding **L186-g-K** as a bright yellow powder (1.1 g, 92%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 7.47$  (m, 4H, *o*-PPh), 7.17 (m, 4H, *m*-PPh), 7.09 (m, 2H, *p*-PPh), 6.55-6.44 (m, 4H, N-Ar).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.47 / 7.17 (*o*-PPh / *m*-PPh), 7.09 / 7.16 (*p*-PPh / *m*-PPh), 7.17 / 7.47 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.16 / 7.09 (*m*-PPh / *p*-PPh).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.47 / 131.8 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.47 / 126.9 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.17 / 127.9 (*m*-PPh / *m*-PPh).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 131.8$  (d,  $^2J_{\text{PC}} = 18.8$  Hz, *o*-PPh), 127.9 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.2$  Hz, *m*-PPh), 126.9 (bs, *p*-PPh), 118.1 (dd,  $^3J_{\text{PC}} = 23.0$  Hz,  $^3J_{\text{CF}} = 6.7$  Hz, N-Ar), 114.7 (dm,  $^2J_{\text{CF}} = 21.0$  Hz, N-Ar).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 38.3$  (s,  $\text{PPh}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 83$  Hz).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  NMR (470 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = -138.1$  (bs, Ar-F).

### Chapitre III

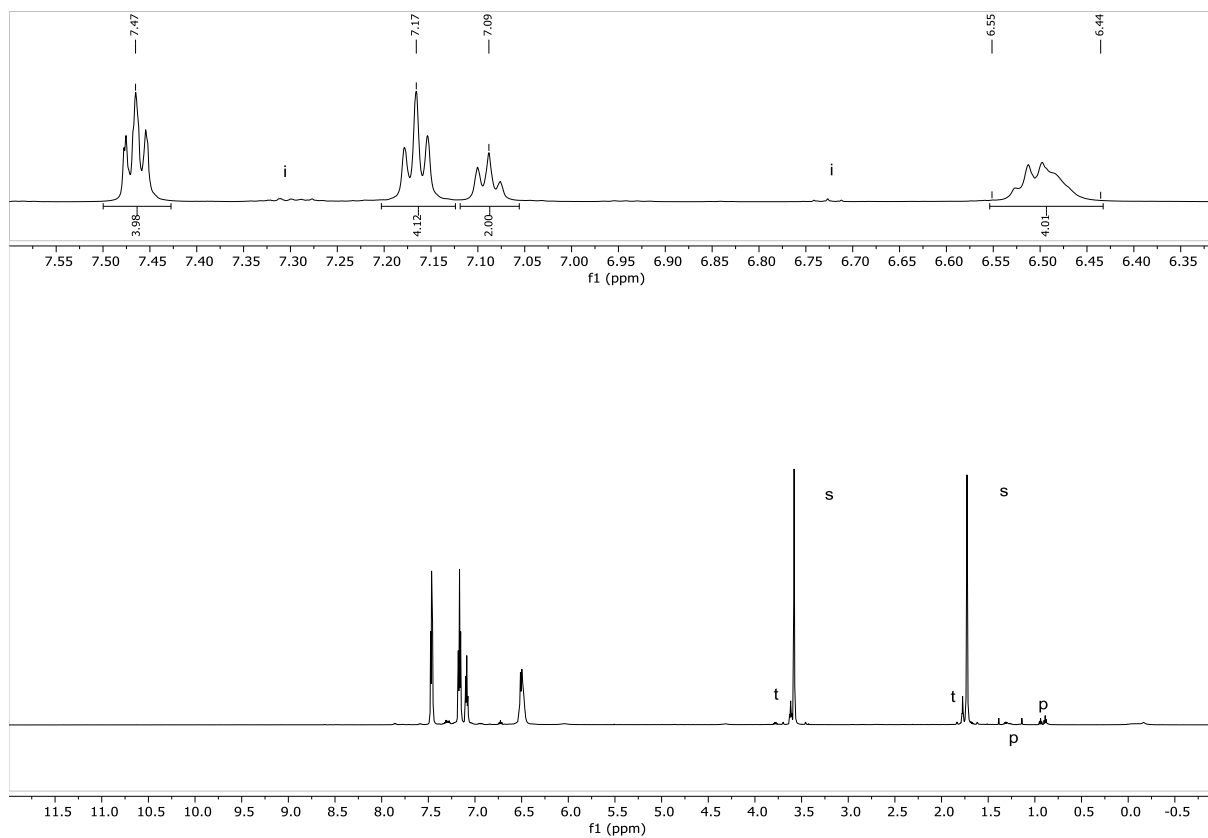


Figure 184:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)(s: solvent residual signal, p: pentane, t: THF, i: impurity)

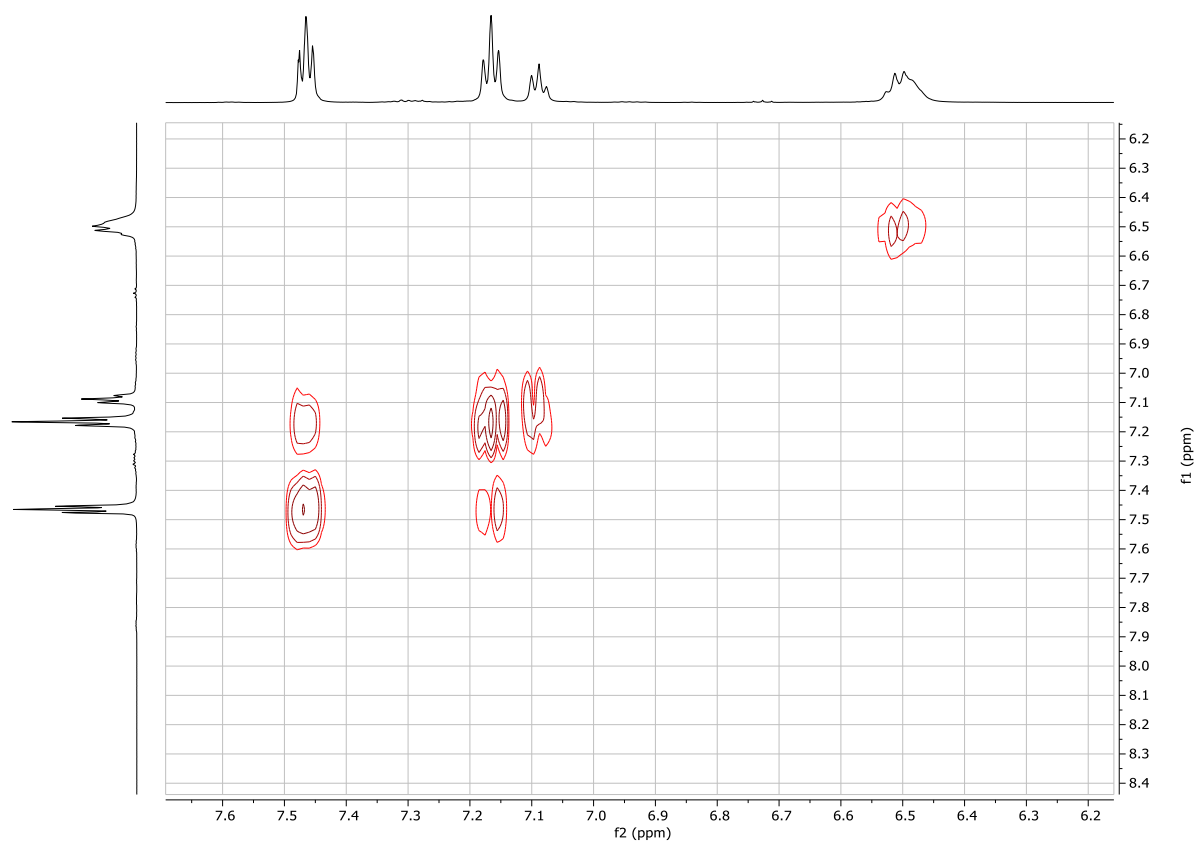


Figure 185:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K, aromatic region)



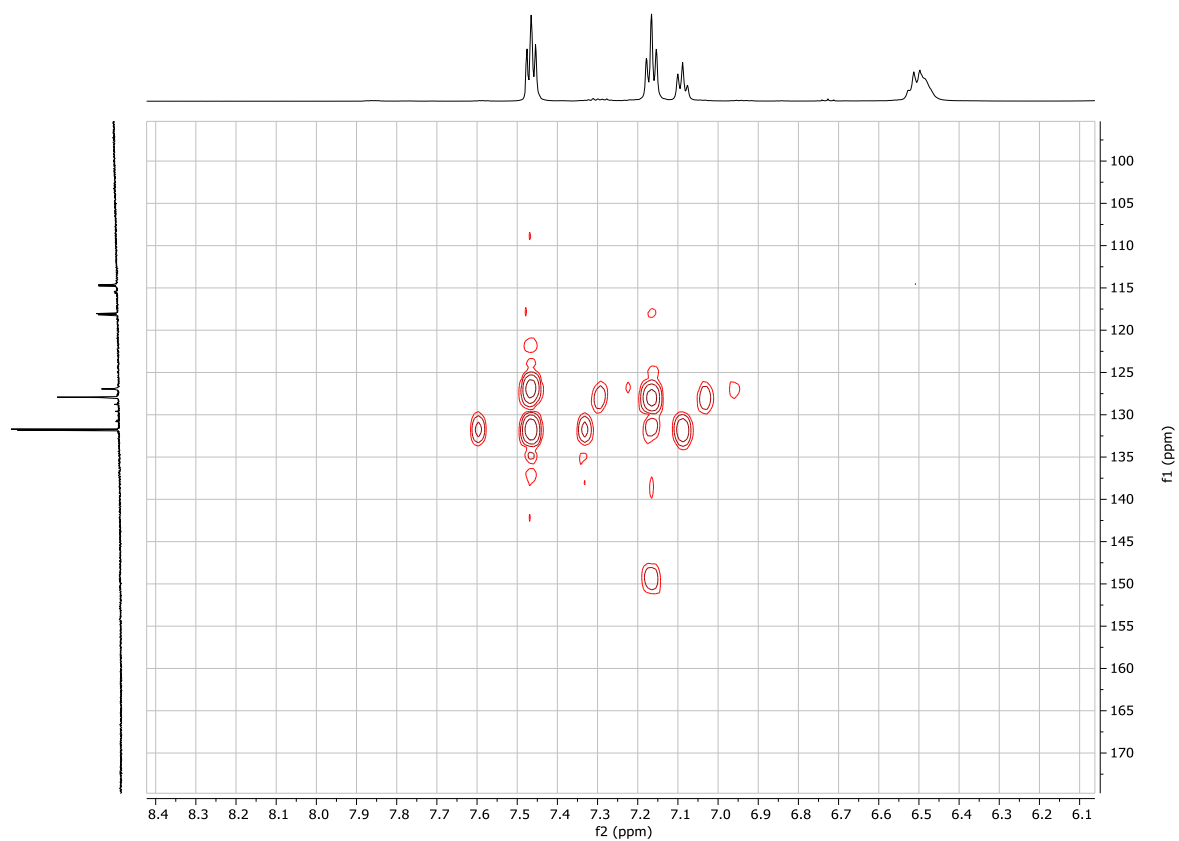


Figure 186:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K, aromatic region)

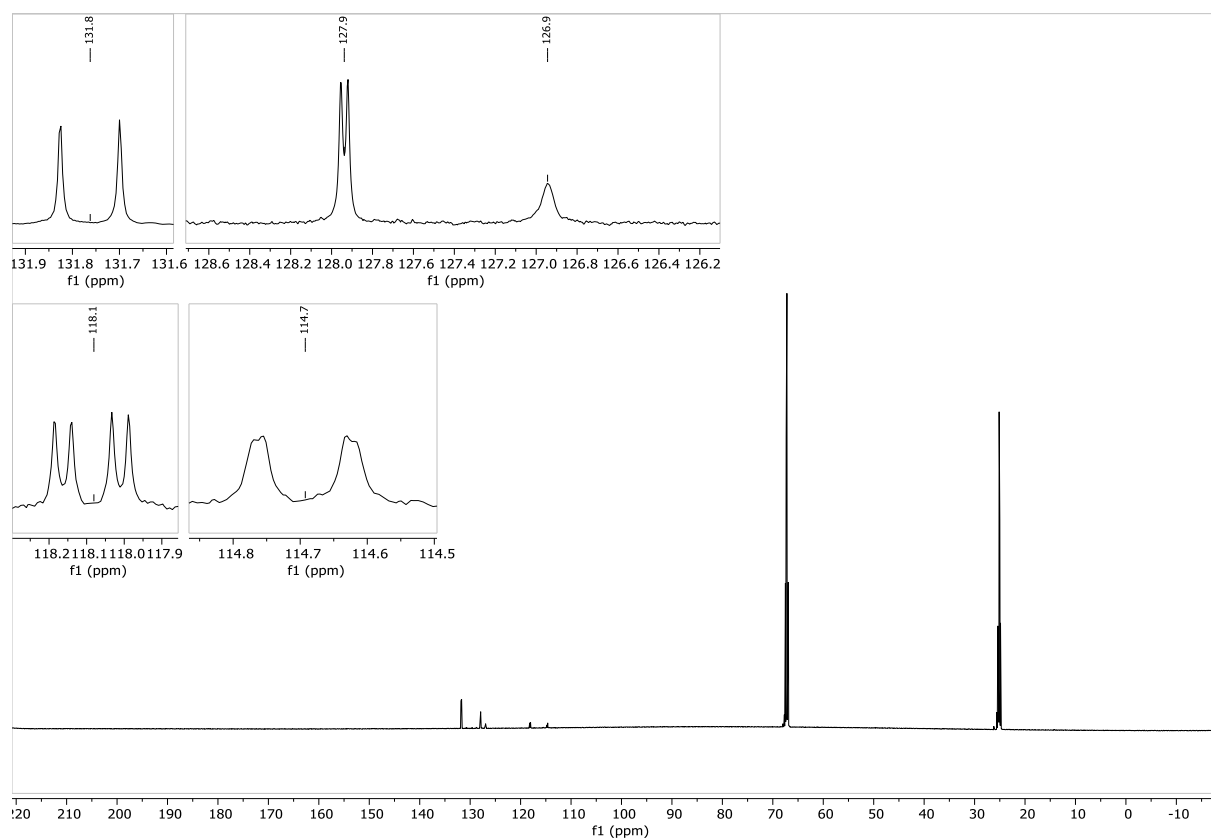


Figure 187:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

### Chapitre III

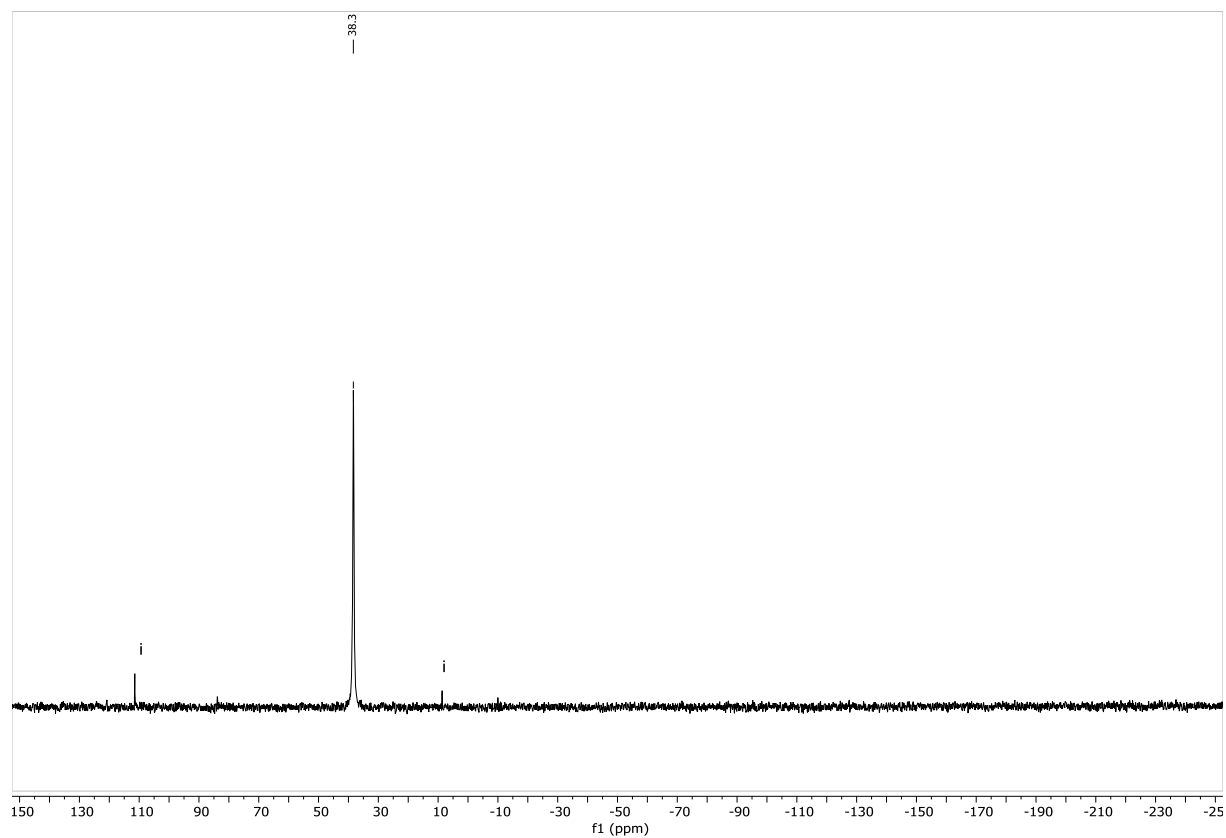


Figure 188:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity)

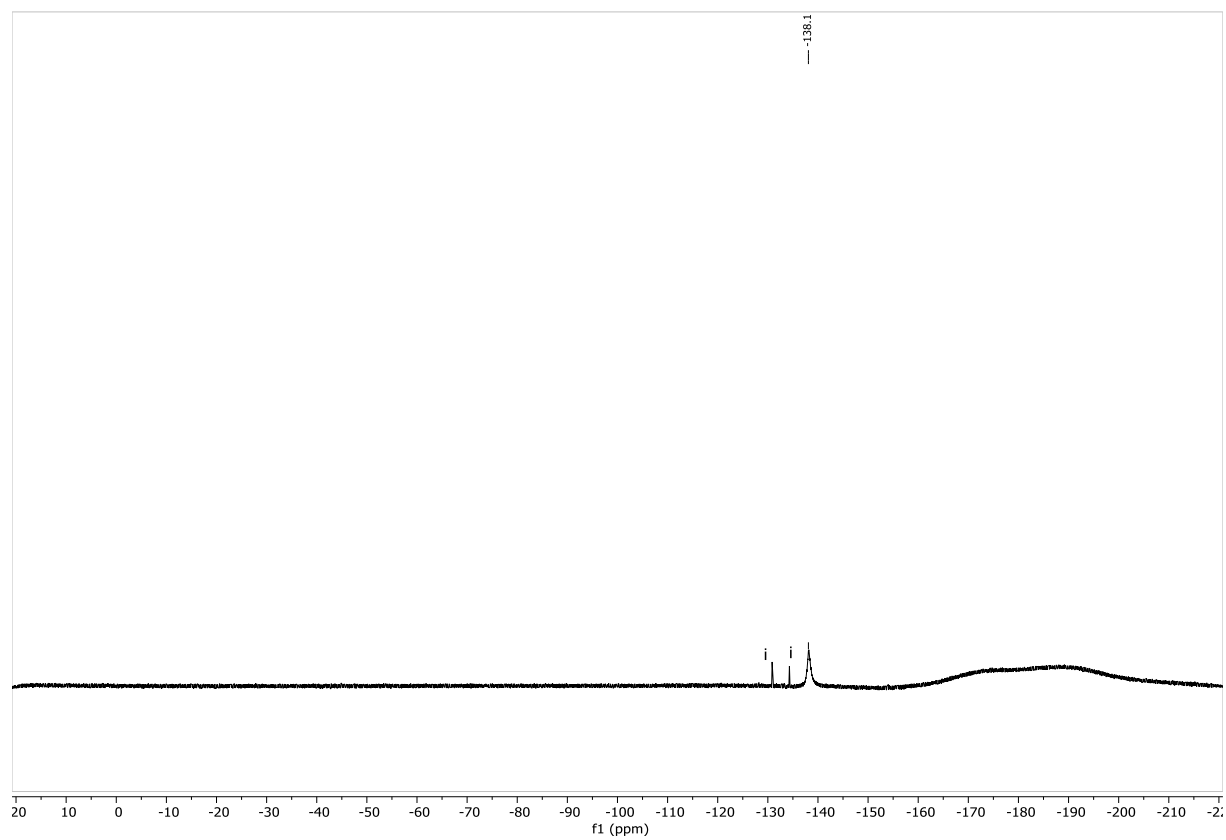
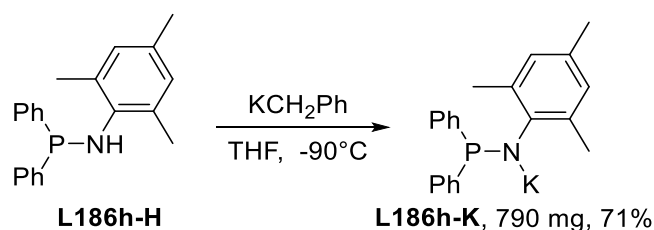


Figure 189:  $^{19}\text{F}$  NMR (470 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (i: impurity)

4.5.9. Synthesis of **L186h-K**

In an Ar Schlenk flask, a solution of  $\text{KCH}_2\text{Ph}$  (408 mg, 3.13 mmol, 1 eq) in THF (20 mL) was added to a solution of **L186h-H** (1 g, 3.13 mmol, 1 eq) in THF (10 mL) at  $-90^\circ\text{C}$ . The mixture instantly turned reddish and was allowed to come back to room temperature. The solvent was evaporated and the yellow residue was layered with pentane and stirred for 1h. The supernatant was removed by filtrating cannula, the yellow solid was then washed with pentane (2x20 mL) and dried under vacuum, yielding **L186h-K** as a yellow powder containing (790 mg, 71%).

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 7.63$  (m, 4H, *o*-PPh), 7.12 (m, 4H, *m*-PPh), 6.99 (m, 2H, *p*-PPh), 6.54 (s, 2H, *m*-NMes), 2.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$  of *o*-NMes), 2.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  of *p*-NMes).

$^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.63 / 7.12 (*o*-PPh / *m*-PPh), 6.99 / 7.12 (*p*-PPh / *m*-PPh), 6.54 / 6.54 (*m*-NMes / *m*-NMes), 2.21 / 2.21 ( $\text{CH}_3$  of *o*-NMes /  $\text{CH}_3$  of *o*-NMes), 2.07 / 2.07 ( $\text{CH}_3$  of *p*-NMes /  $\text{CH}_3$  of *p*-NMes), 7.12 / 7.63 (*m*-PPh / *o*-PPh), 7.12 / 6.99 (*m*-PPh / *p*-PPh).

$^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K)[selected cross-peaks]: 7.63 / 131.2 (*o*-PPh / *o*-PPh), 7.63 / 125.7 (*o*-PPh / *p*-PPh), 7.12 / 155.8 (*m*-PPh / *i*-PPh), 7.12 / 127.4 (*m*-PPh / *m*-PPh), 6.99 / 131.2 (*p*-PPh / *o*-PPh), 6.54 / 159.2 (*m*-NMes / *i*-NMes), 6.54 / 129.0 (*m*-NMes / *m*-NMes), 2.21 / 159.2 ( $\text{CH}_3$  of *o*-NMes / *i*-NMes), 2.21 / 131.3 ( $\text{CH}_3$  of *o*-NMes / *o*-NMes), 2.21 / 129.0 ( $\text{CH}_3$  of *o*-NMes / *m*-NMes), 2.07 / 129.0 ( $\text{CH}_3$  of *p*-NMes / *m*-NMes), 2.07 / 120.9 ( $\text{CH}_3$  of *p*-NMes / *p*-NMes).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 159.2$  (m, *i*-NMes), 155.8 (d,  $^1J_{\text{PC}} = 26.8$  Hz, *i*-PPh), 131.3 (m, *o*-NMes overlapping with *o*-PPh), 131.2 (d,  $^2J_{\text{PC}} = 19.3$  Hz, *o*-PPh overlapping with *o*-NMes), 129.0 (s, *m*-NMes), 127.4 (d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz, *m*-PPh), 125.7 (bs, *p*-PPh), 120.9 (m, *p*-NMes), 22.4 (d,  $^4J_{\text{PC}} = 7.1$  Hz,  $\text{CH}_3$  of *o*-NMes), 20.7 (s,  $\text{CH}_3$  of *p*-NMes).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K):  $\delta = 47.4$  (s,  $\text{PPh}_2$ ,  $\nu_{1/2} \approx 41$  Hz).

# Chapitre III

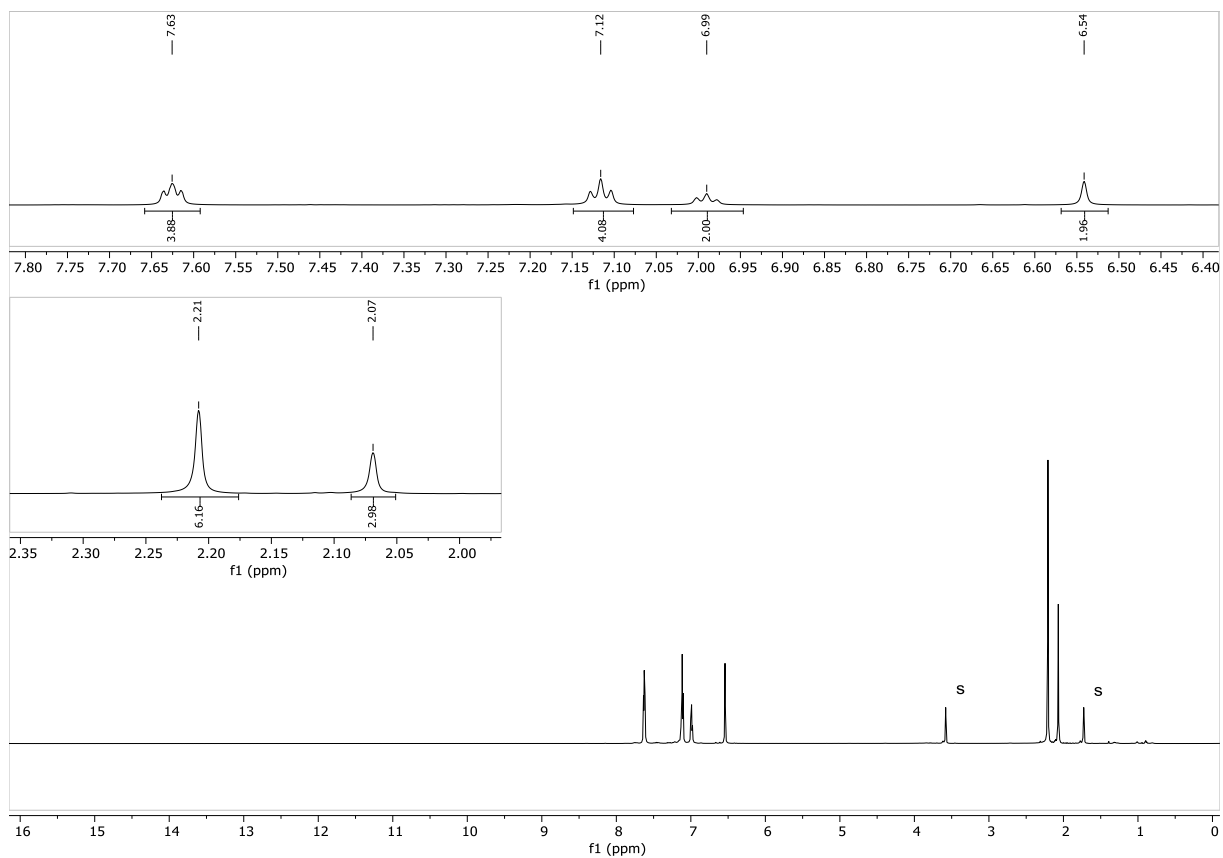


Figure 190:  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (s: solvent residual signal)

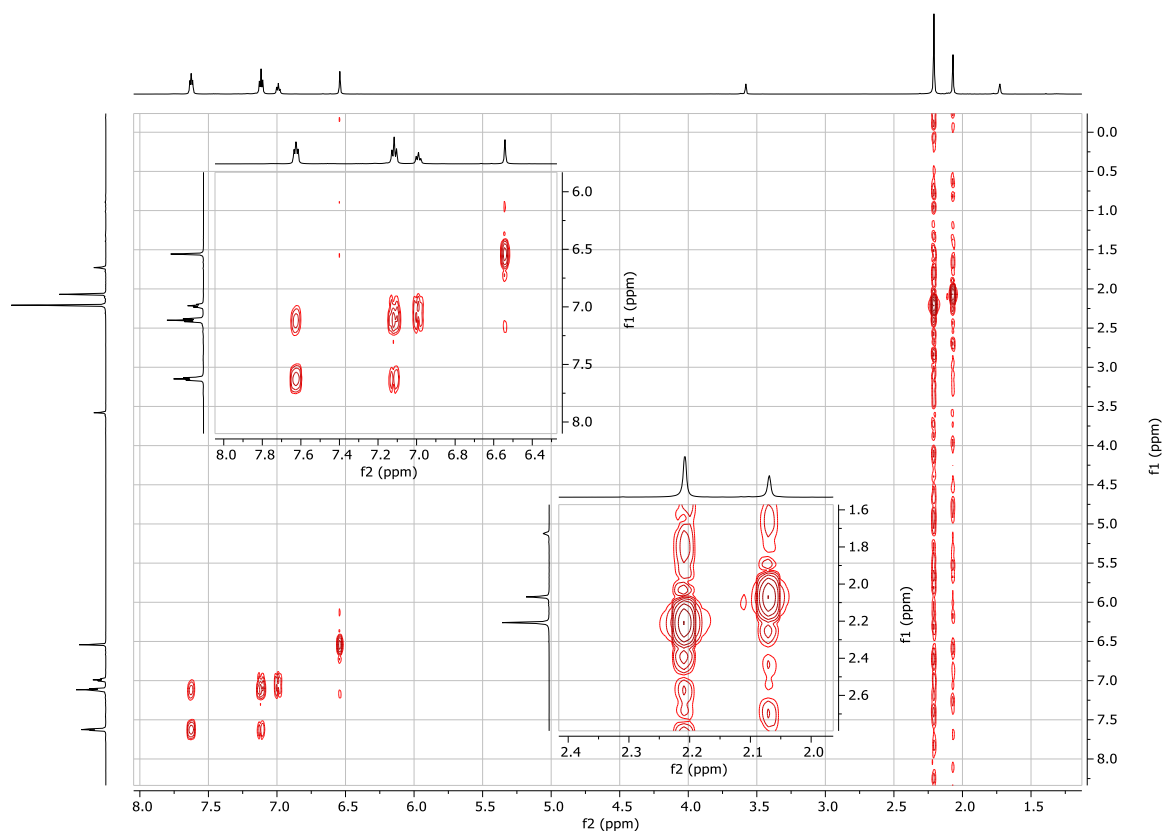


Figure 191:  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY (600 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

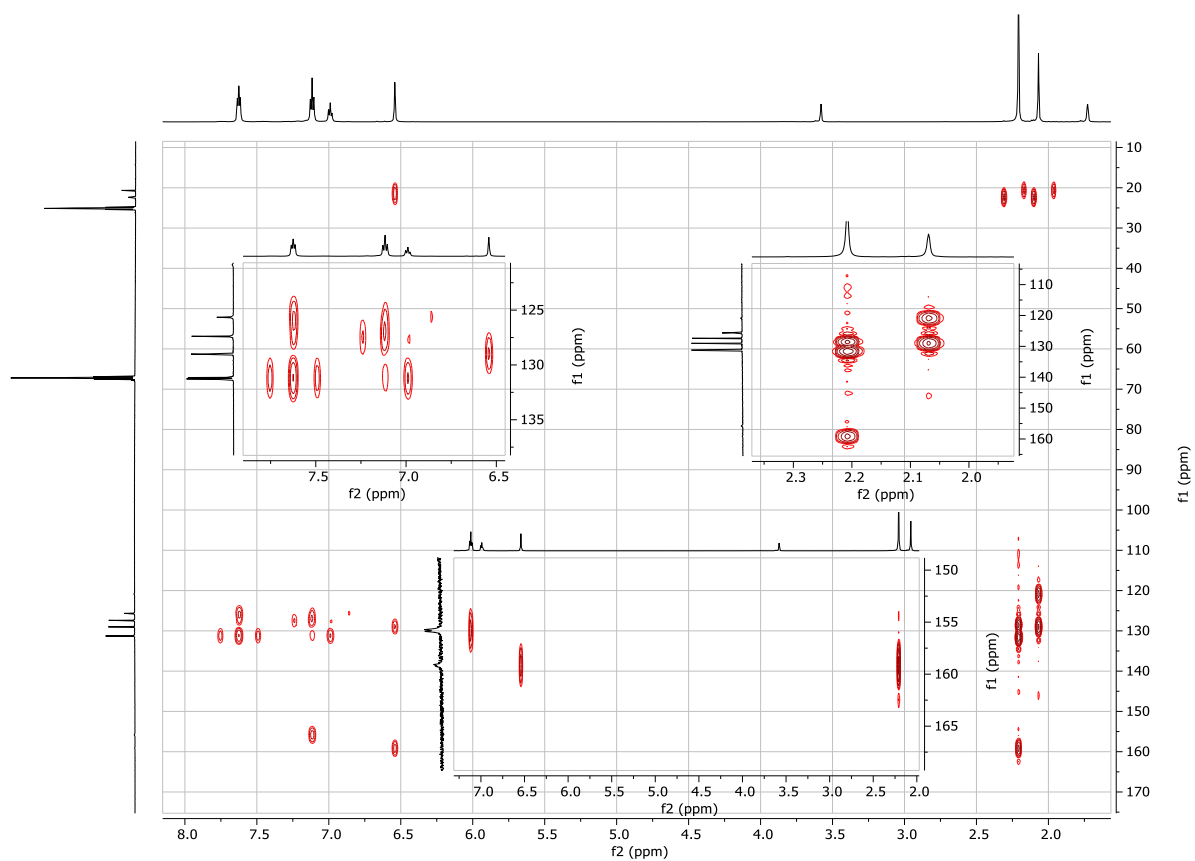


Figure 192:  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC (600 MHz / 151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

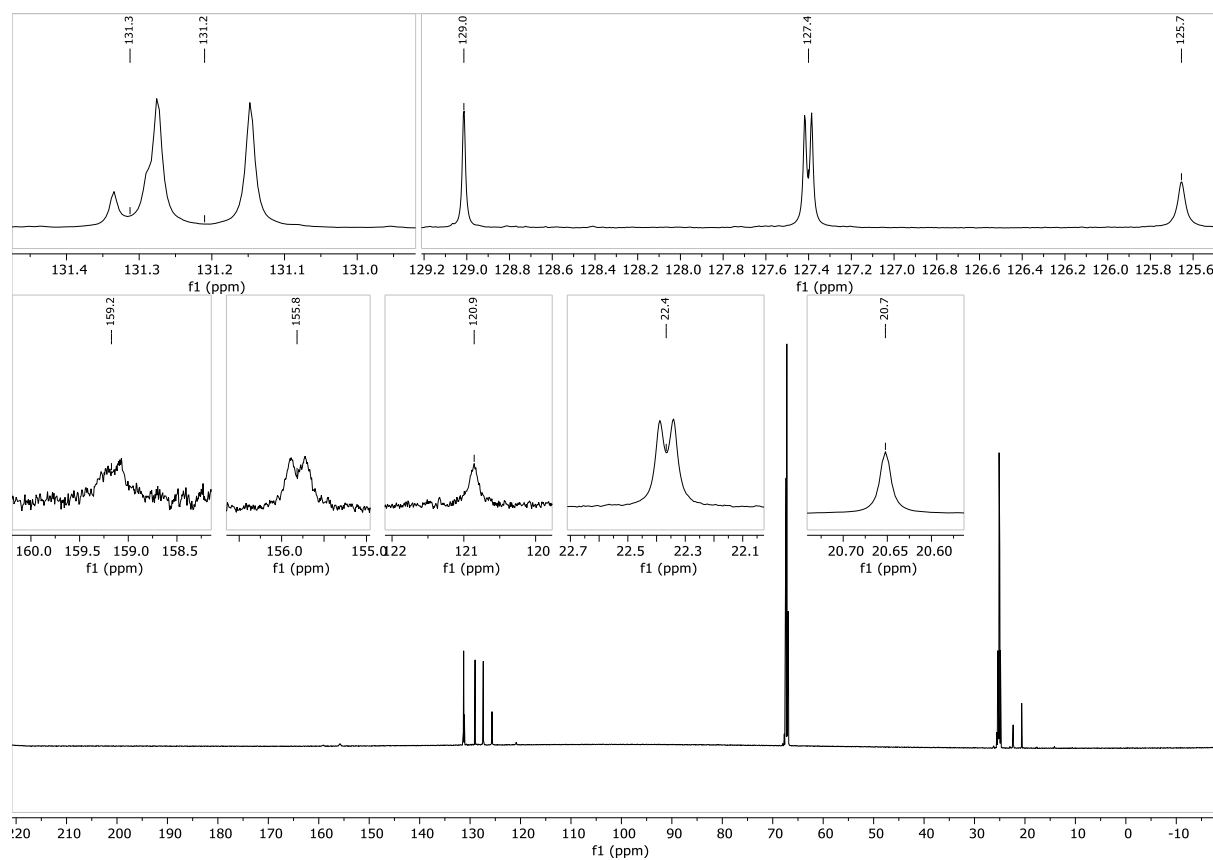


Figure 193:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz, THF- $d_6$ , 298 K)

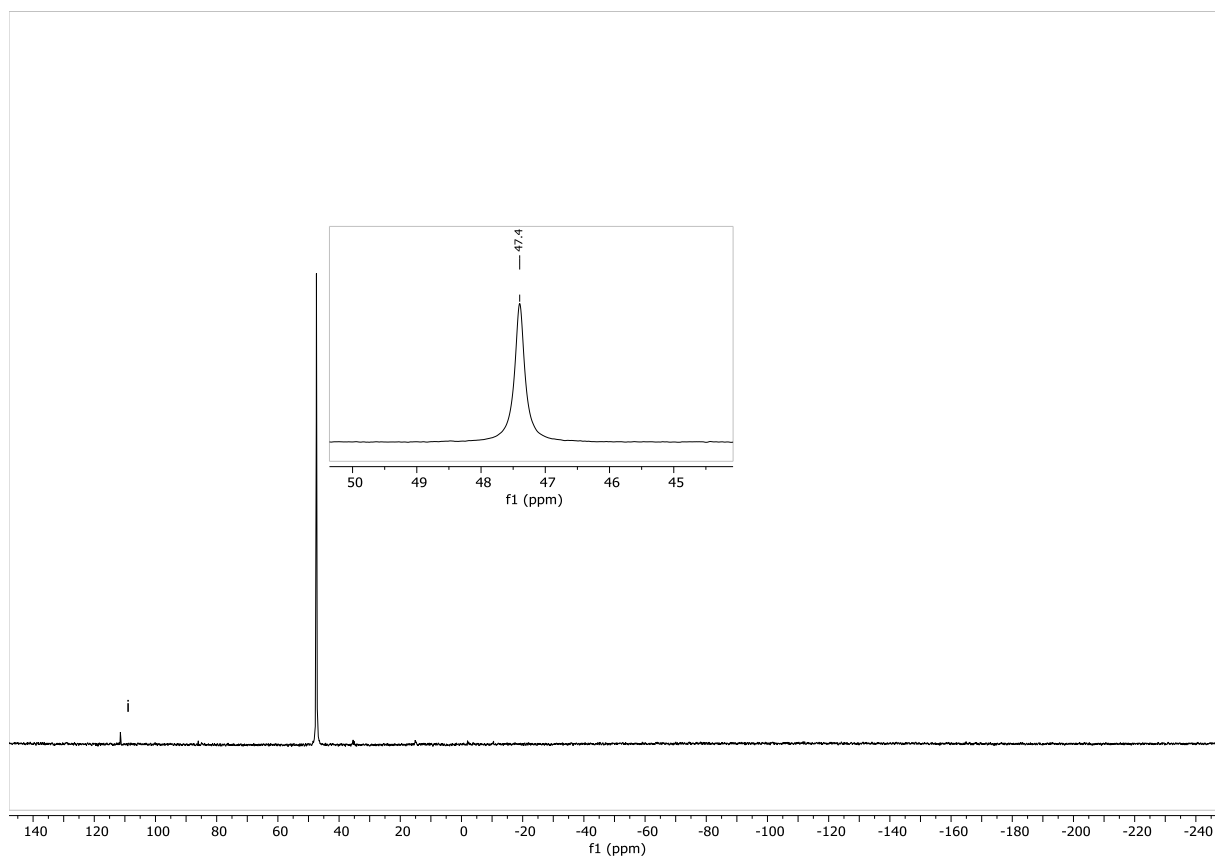


Figure 194:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz, THF- $d_6$ , 298 K) (i: impurity)

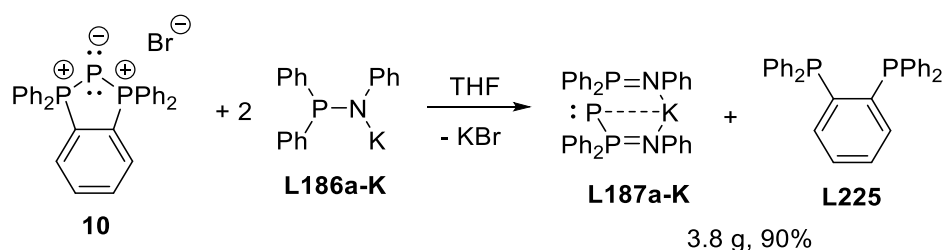
#### 4.6. Synthesis of BIPP ligands

THF, all reaction glassware and chemicals were cooled to  $-20^{\circ}\text{C}$  inside the glovebox fridge prior to use except for the synthesis of **L187a**. Every newly synthesized batch of compound **10** was analyzed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy along with 2 theoretical equivalents of compound **L186a-Li** to adjust the stoichiometry if needed. It is worth noting that, if upon addition of the potassium amide to **10** the color of the mixture turns to brown, it could mean that reactive molecules were not correctly removed from compound **10** during its isolation.

**NMR scale experiment procedure:** in an Ar glovebox, to a gently manually-stirred suspension of **10** (27.9 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in cold THF- $d_8$  (vial, 0.5 mL,  $< -10^{\circ}\text{C}$ ) was added dropwise (Pasteur pipette) a solution of **L186a-Li** (39.4 mg, 0.1 mmol, 2 eq) in cold THF- $d_8$  (vial, 0.5 mL,  $< -10^{\circ}\text{C}$ ). The color instantly turned to bright yellow upon addition. The Pasteur pipette was gently rinsed with the reaction solvent before a J-Young NMR tube was filled with the prepared sample. The potential excess of **L186a-Li** was measured by comparison between its integrated signal and the doublet of **L187a-Li** taken as reference (2 phosphorus nuclei) on the recorded  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  spectrum. The same experimental procedure was then used with 1 and 2 equivalents of **L186a-h-K** to observe the formation of monosubstituted derivatives **11** or BIPP **L187** respectively.

## Chapitre III

### 4.6.1. Synthesis of **L187a-K**



In an Ar Schlenk flask, a solution of **L186a-K** (2.257 g, 7.11 mmol, 2 eq) in THF (40 mL) was added by cannula at  $-78^{\circ}\text{C}$  to a stirred suspension of **10** (2.000 g, 3.55 mmol, 1 eq) in THF (30 mL). The suspension immediately took an orange to yellow color with dissolution of **10** as addition was performed. The solution went back to room temperature and was evaporated. DCM (20 mL) was added and the solution was evaporated again to remove the remaining THF. DCM (100 mL) was added and the precipitate was filtered over a large pad of diatomaceous earth on a sintered glass frit and was washed with DCM (3x30 mL). The orange filtrate was evaporated and the residue was layered with pentane, stirred for 2h, filtered and washed with pentane and dried over a sintered glass frit, yielding the product as an off-white solid as a mixture of **L187a-K** / **L225** in a 1 / 1.25 ratio (3.8 g, 90%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 7.89 (m, 8H, *o*-PPh of **L187a-K**), 7.36-6.98 (m, 43H, *H* of **L187a-K** overlapping with *H* of **L225**), 6.81 (m, 4H, *p*-PPh of **L187a-K**), 6.53-6.40 (m, 6H, *H* of **L187a-K**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K):  $\delta$  = 26.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 426$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 13.3 (s, *P* of **L225**,  $\nu_{1/2} \approx 3$  Hz), -169.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 426$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).



## Chapitre III

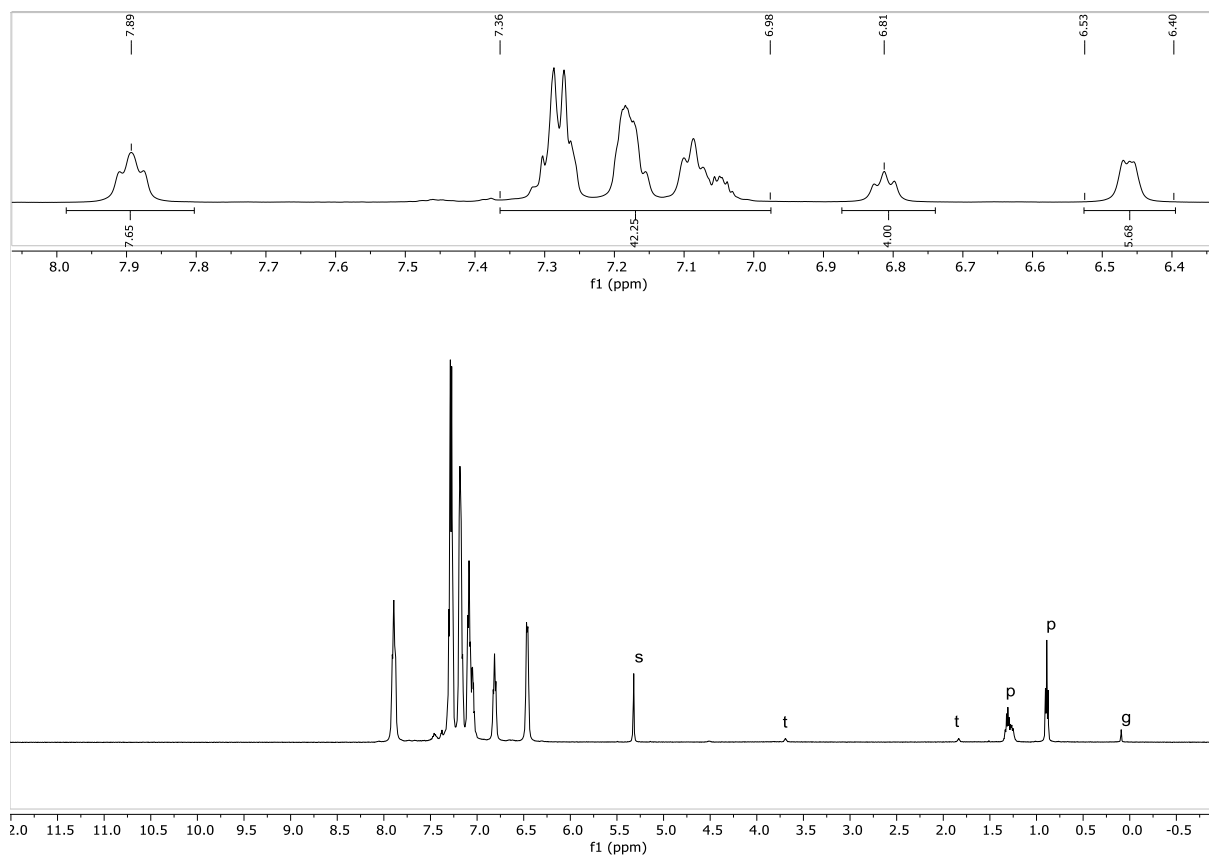


Figure 195:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K) (s: solvent residual signal, t: THF, p: pentane, g: grease)

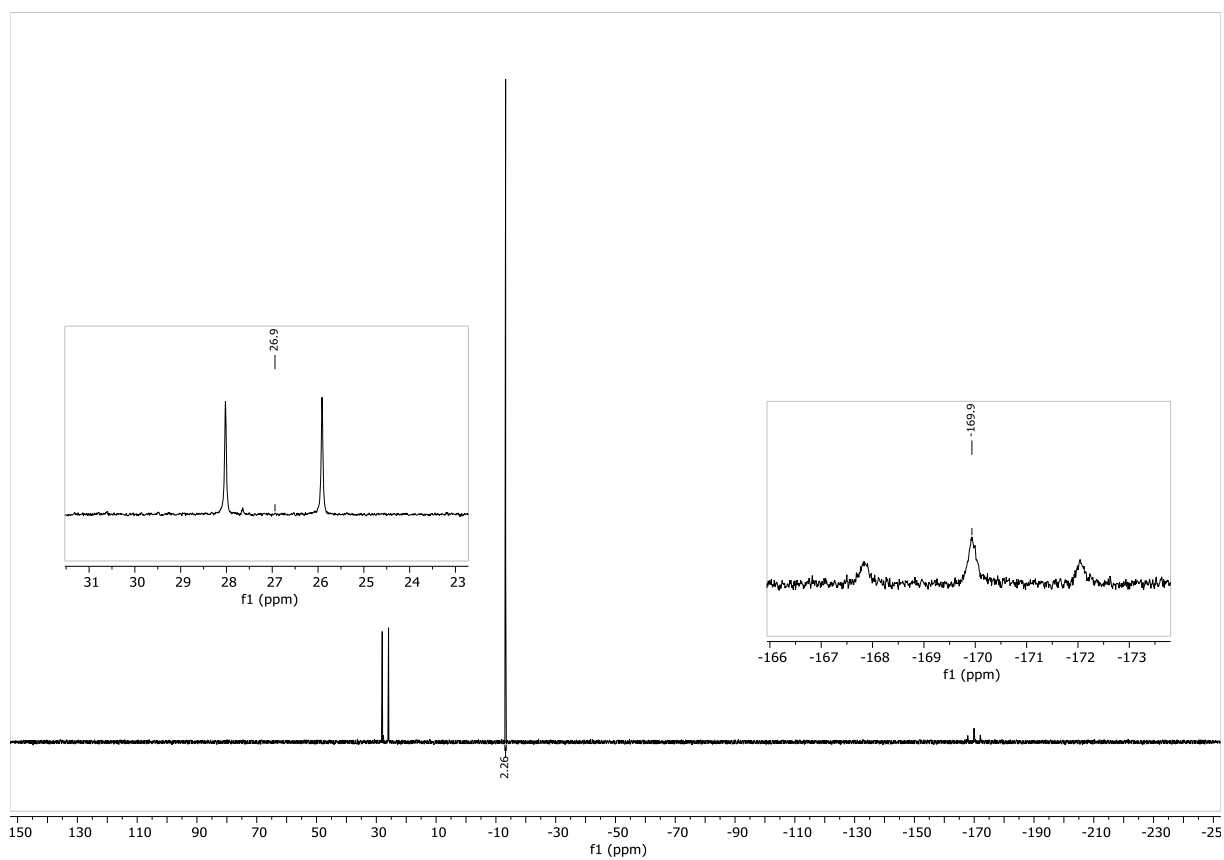
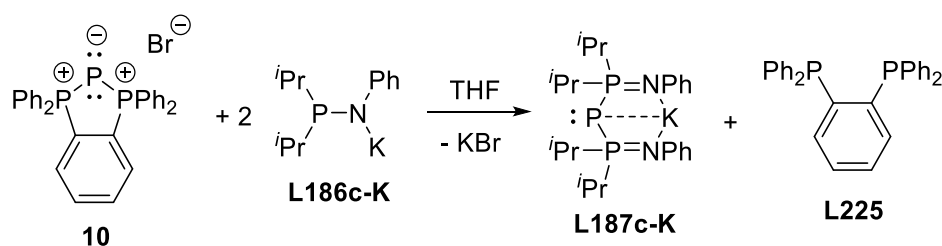


Figure 196:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 298 K)

4.6.2. Synthesis of **L187c-K**

In an Ar glovebox, a solution of **L186c-K** (525 mg, 2.13 mmol, 3.7 eq) in THF (3 mL) was added dropwise to a gently manually-stirred suspension of **10** (339 mg, 0.57 mmol, 1 eq) in THF (2 mL). The solution went back to room temperature and was filtered over a borosilicate filter paper in a pasteur pipette into a Schlenk flask. The filtrate was evaporated and the residue was triturated in pentane (5 mL) and filtered again on a borosilicate filter paper on a pasteur pipette. The filtrate was evaporated and the residue was dried under vacuum, yielding the product as an off-white solid as a mixture of **L187c-K** / **L225** in a 1 / 1.6 ratio containing c.a. 1 THF and an  $\text{iPr}_2\text{P-NH}$  moiety which could not be clearly identified as **L186c-H**.

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 6.91-6.85 (m, 5H, 4H of NPh overlapping with H of probably **L186c-H**), 6.84-6.78 (m, 5H, 4H of NPh overlapping with H of probably **L186c-H**), 6.25 (m, 2H, *p*-NPh), 2.26 (m, 4H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.18-1.06 (m, 24H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 51.1 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 443$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ), 13.3 (s, P of **L225**,  $\nu_{1/2} \approx 3$  Hz), -183.1 (t,  $^1J_{\text{PP}} = 443$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

# Chapitre III

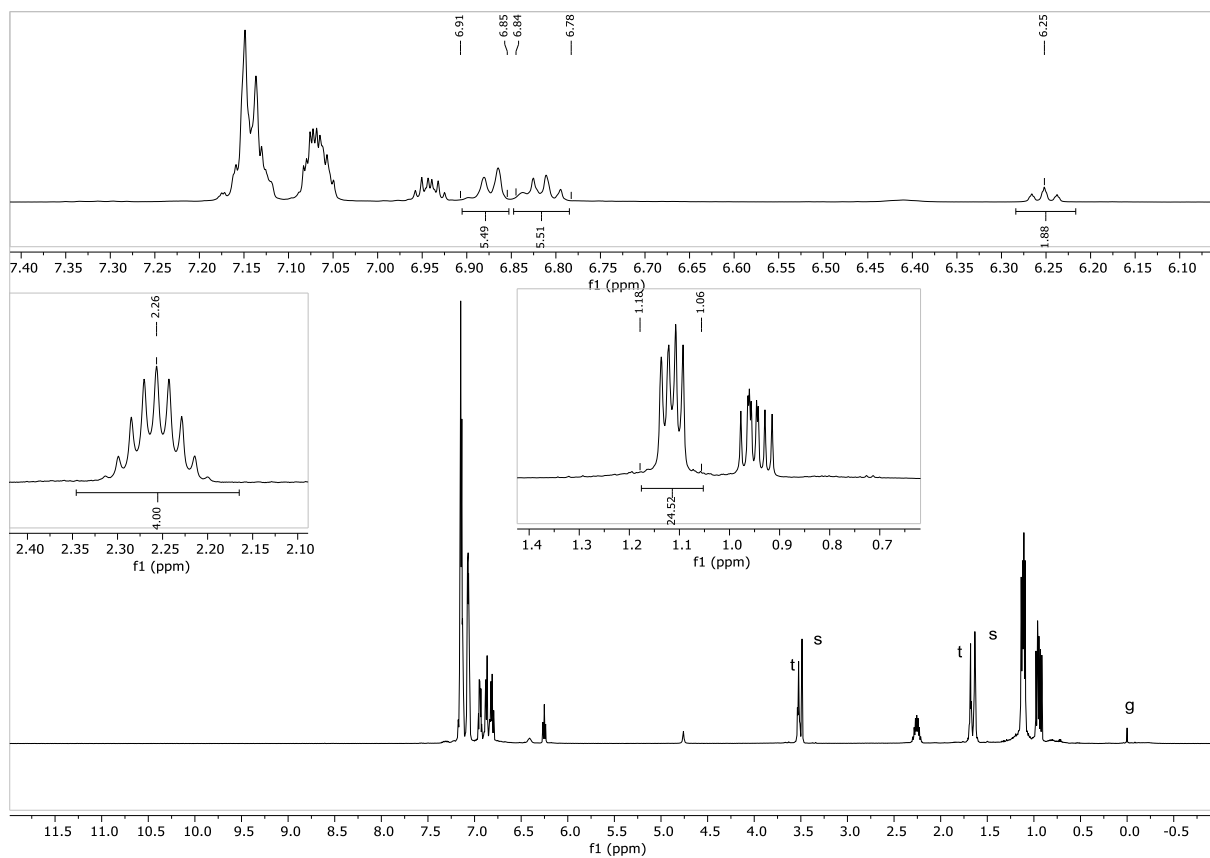


Figure 197:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K) (s: solvent residual signal, t: THF, g: grease)

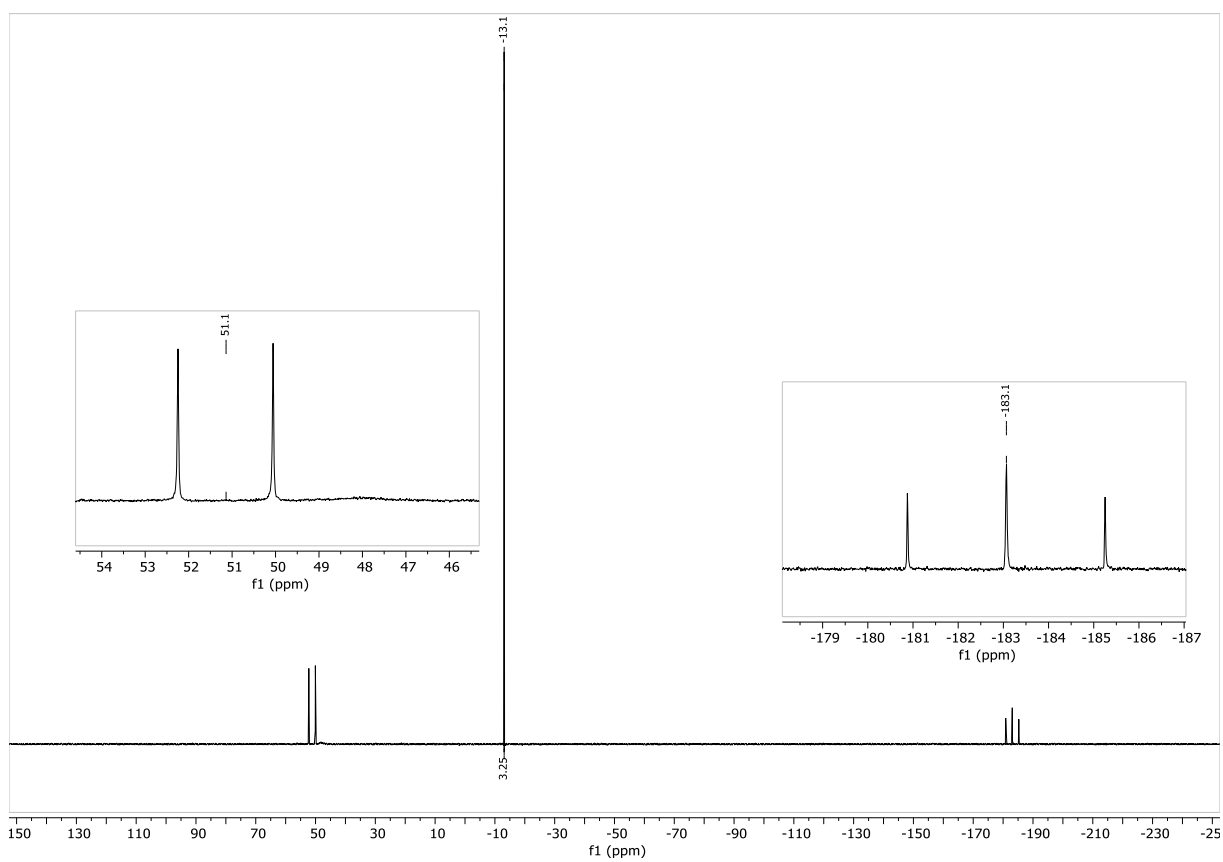
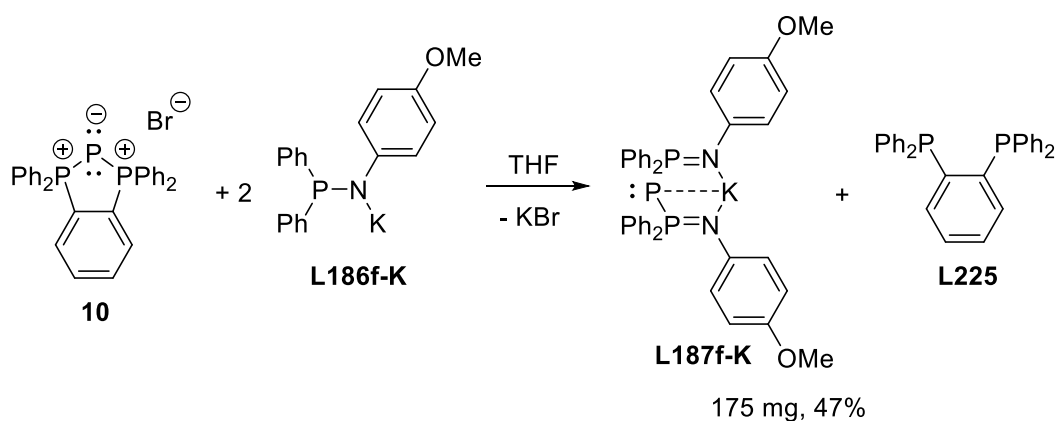


Figure 198:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K)

4.6.3. Synthesis of **L187f-K**

In an Ar glovebox, a solution of **L186f-K** (172 mg, 0.5 mmol, 2 eq) in THF (3 mL) was added dropwise to a gently manually-stirred suspension of **10** (200 mg, 0.25 mmol, 1 eq) in THF (2 mL). The solution went back to room temperature and was filtered over a borosilicate filter paper in a pasteur pipette into a Schlenk flask. The filtrate was evaporated and the residue was triturated in toluene (5 mL) and filtered again on a borosilicate filter paper on a pasteur pipette. The filtrate was evaporated and the residue was triturated in pentane (5 mL), filtered on a sintered glass frit and dried, yielding the product as an off-white solid as a mixture of **L187f-K** / **L225** in a 1 / 1.2 ratio (175 mg, 47%).

$^1\text{H NMR}$  (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 7.89 (m, 8H, *o*-PPh of **L187f-K**), 7.36-6.98 (m, 43H, *H* of **L187f-K** overlapping with *H* of **L225**), 6.81 (m, 4H, *p*-PPh of **L187f-K**), 6.53-6.40 (m, 6H, *H* of **L187f-K**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 26.9 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 426$  Hz,  $\text{PPPh}_2$ ), 13.3 (s, *P* of **L225**,  $\nu_{1/2} \approx 3$  Hz), -169.9 (t,  $^1J_{\text{PP}} = 426$  Hz,  $\text{PPPh}_2$ ).

# Chapitre III

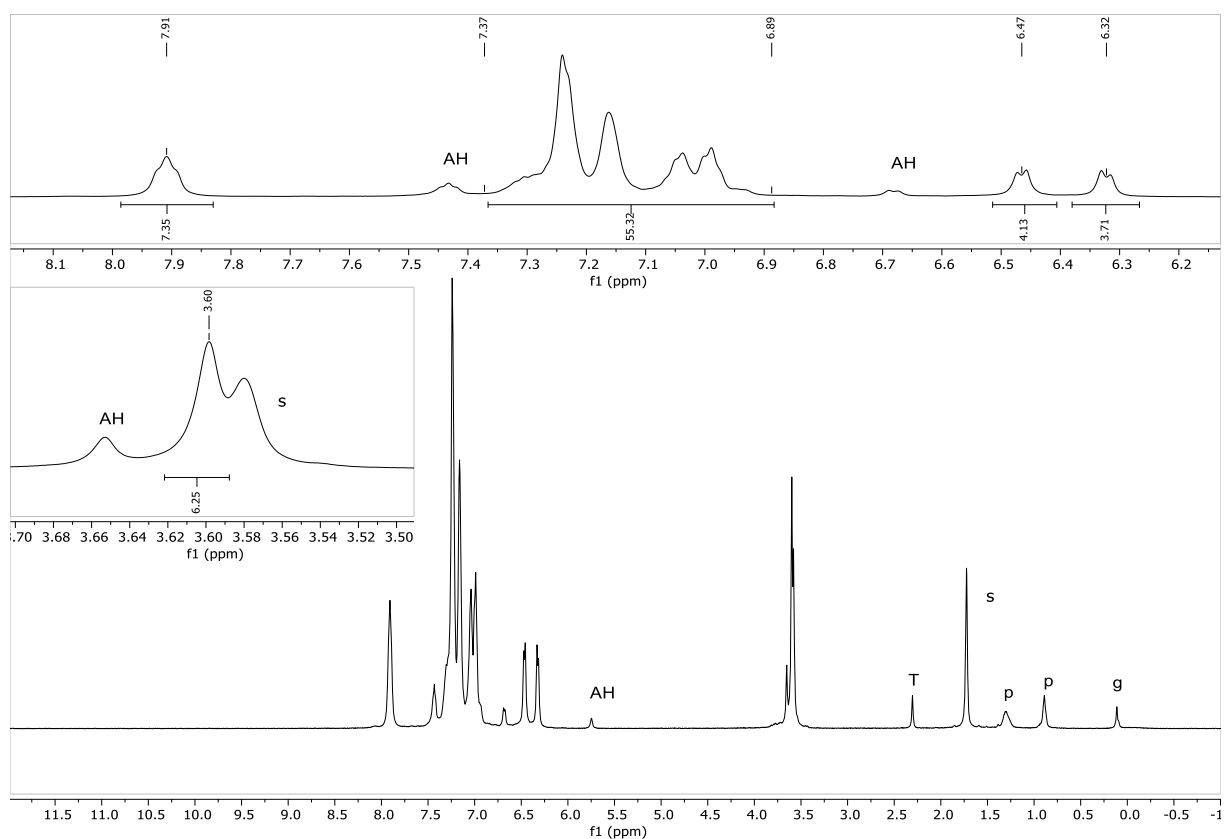


Figure 199:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K) (AH: **L186f-H**, s: solvent residual signal, T: toluene, p: pentane, g: grease, i: impurity)

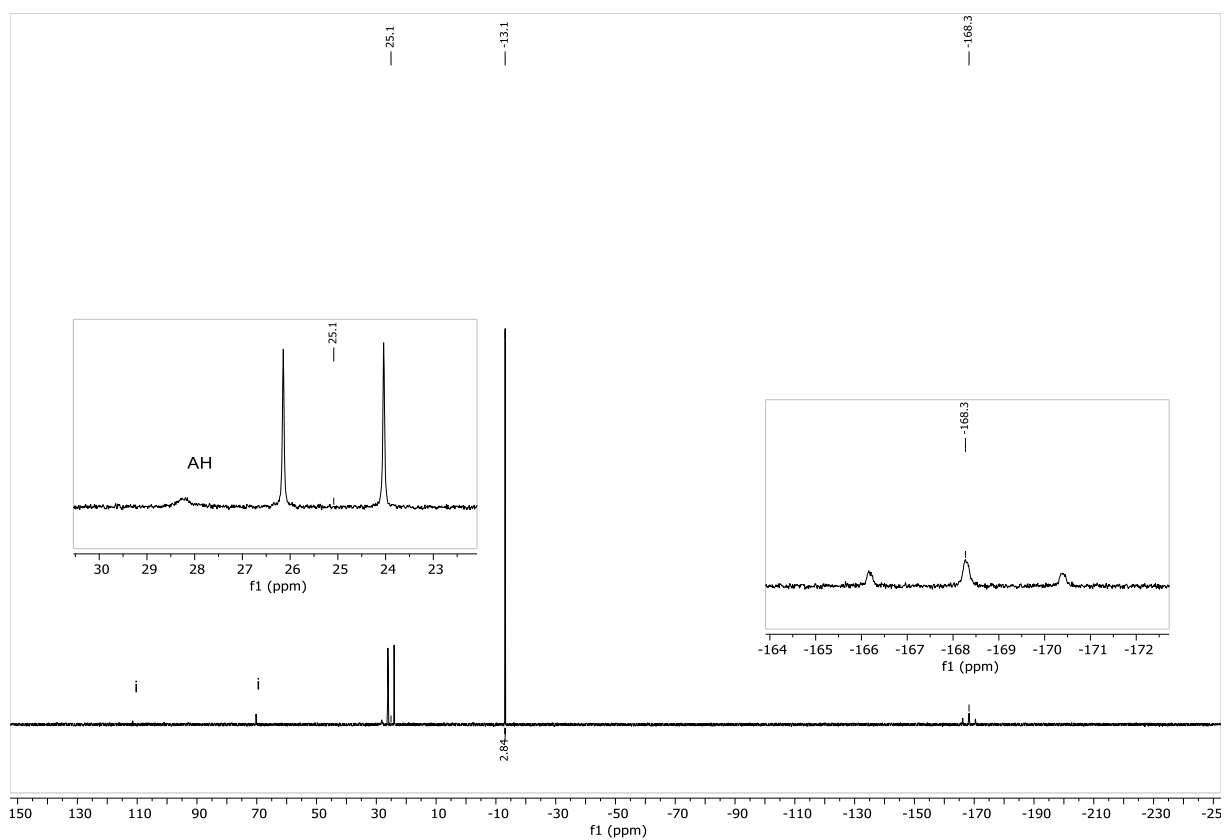
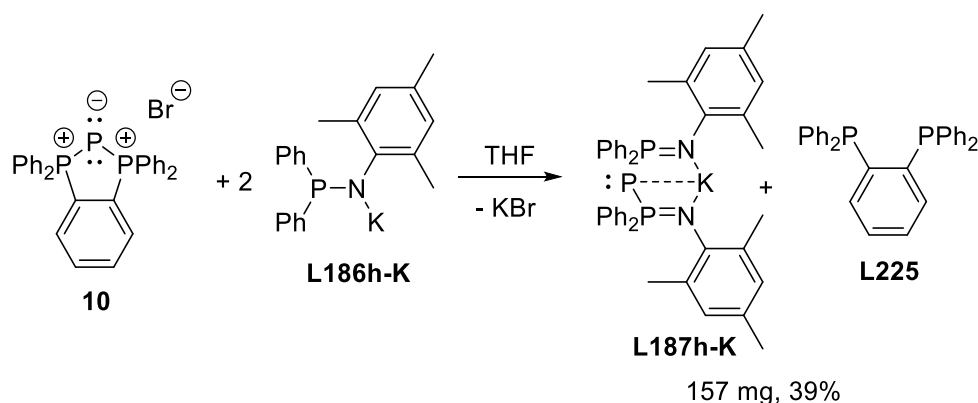


Figure 200:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz,  $\text{THF-d}_8$ , 298 K) (AH: **L186f-H**, i: impurity)

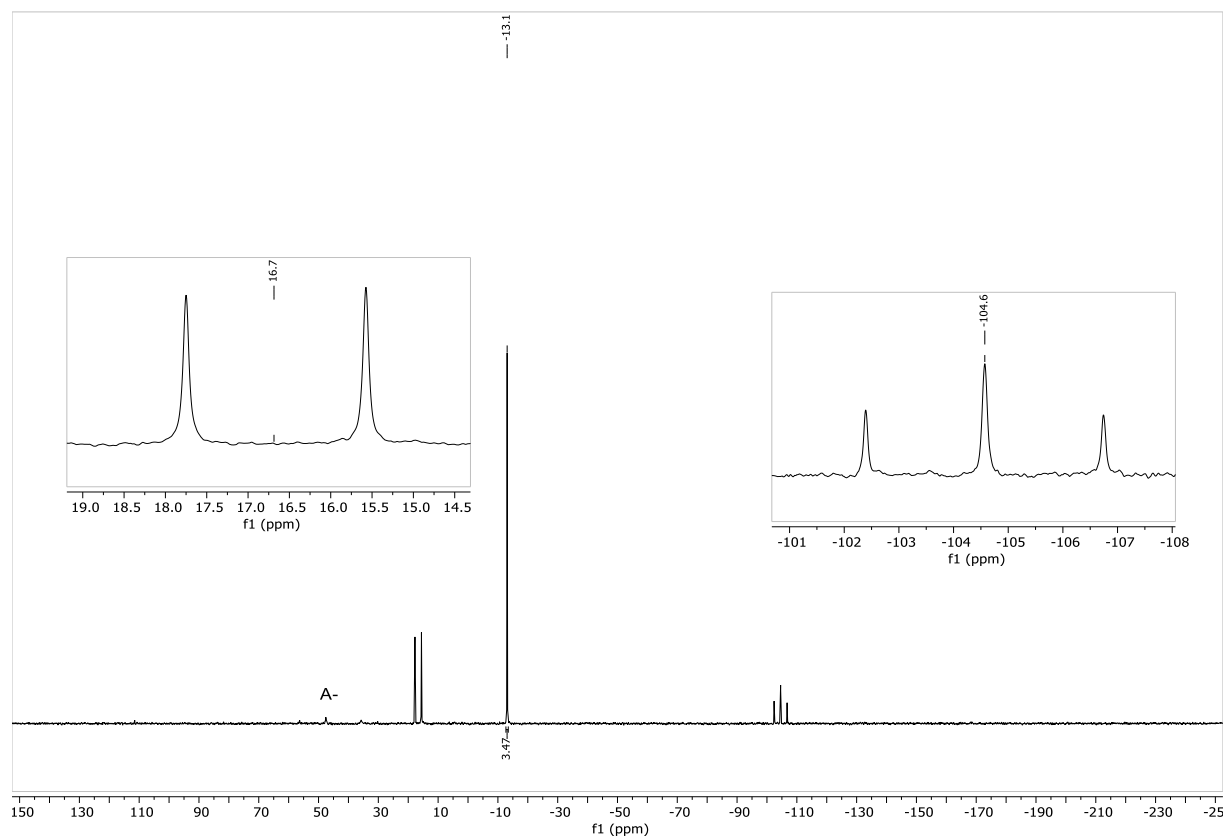
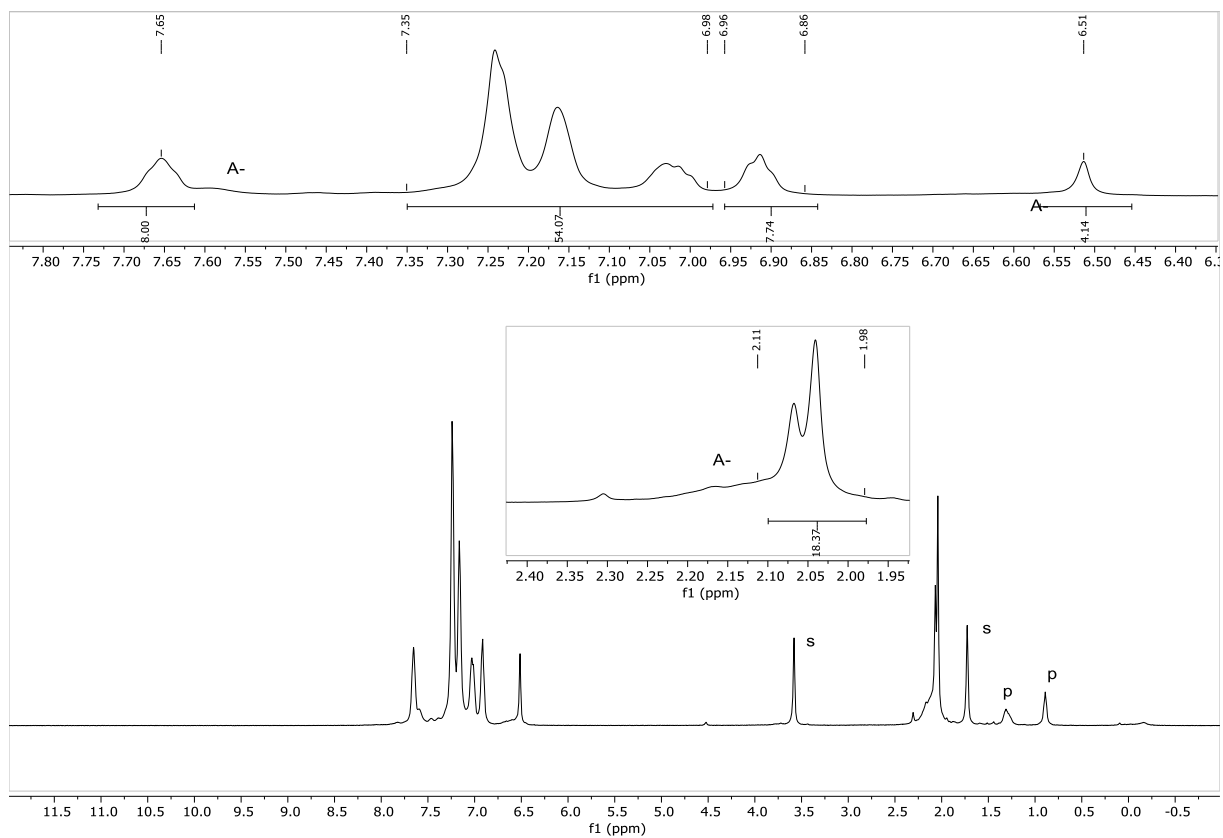
4.6.4. Synthesis of **L187h-K**

In an Ar glovebox, a solution of **L186h-K** (186 mg, 0.5 mmol, 2 eq) in THF (3 mL) was added dropwise to a gently manually-stirred suspension of **10** (200 mg, 0.25 mmol, 1 eq) in THF (2 mL). The solution went back to room temperature and was filtered over a borosilicate filter paper in a Pasteur pipette into a Schlenk flask. The filtrate was evaporated and the residue was triturated in toluene (5 mL) and filtered again on a borosilicate filter paper on a Pasteur pipette. The filtrate was evaporated and the residue was triturated in pentane (5 mL), filtered on a sintered glass frit and dried, yielding the product as an off-white solid as a mixture of **L187h-K** / **L225** in 1 / 1.7 ratio (157 mg, 39%).

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 7.65 (m, 8H, *o*-PPh of **L187h-K** overlapping with *o*-PPh of **L186h-K**), 7.35-6.98 (m, 54H, *p*-PPh of **L187h-K** overlapping with *H* of **L225**), 6.96-6.86 (m, 8H, *m*-PPh of **L187h-K**), 6.51 (m, 4H, *H*-Ar of NMe<sub>s</sub>), 2.11-1.98 (m, 18H, CH<sub>3</sub> of **L187h-K** overlapping with CH<sub>3</sub> of **L186h-K**).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (202 MHz, THF- $d_8$ , 298 K):  $\delta$  = 16.7 (d,  $^1J_{\text{PP}} = 442$  Hz, PPh<sub>2</sub>), 13.1 (s, P of **L225**,  $\nu_{1/2} \approx 14$  Hz), -104.6 (t,  $^1J_{\text{PP}} = 442$  Hz, PPh<sub>2</sub>).

# Chapitre III



## Chapitre III

### 4.6.5. Observation of compounds **11**

Monosubstitution experiments were performed when no basic treatment of compound **10** were made. Compound **11d** was found to form preferentially over **L187d-K** as the steric hindrance induced by the *tert*-butylphosphino groups does not allow the second substitution of **L225**. Three experiments were conducted following the NMR scale experiment procedure (Figure 62):

A) **10** (1 eq) and **L186d-K** (1 eq)

B) **10** (1 eq) and **L186d-K** (2 eq)

C) **10** (1 eq) and **L186d-K** (2 eq), 60°C for 1h

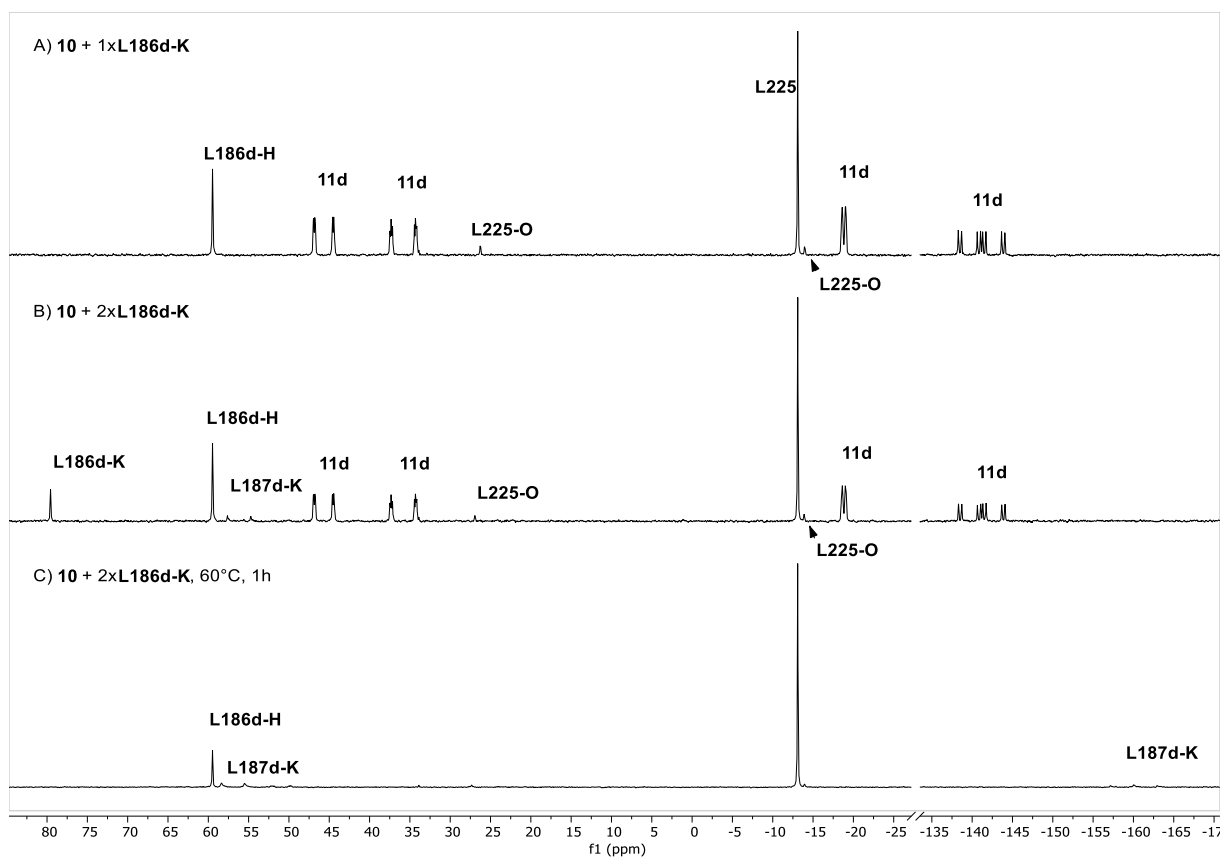
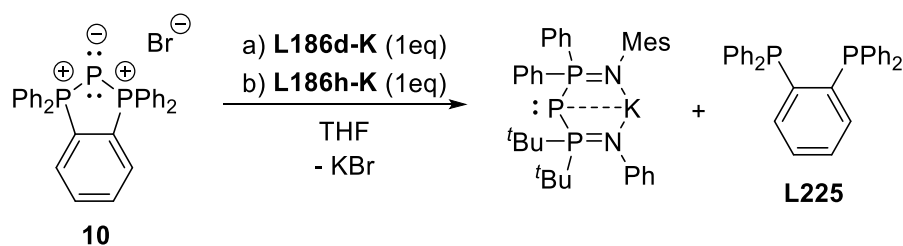


Figure 203 : Formation of **11d**

The following reaction was performed (Scheme 101):



Scheme 101 : Formation attempt of an unsymmetrical BIPP



**NMR reaction scale experiment procedure:** in an Ar glovebox, at about  $-15^{\circ}\text{C}$ , a solution of **L186d-K** (13.8 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in THF- $d_8$  was added dropwise to a gently manually-stirred suspension of **10** (27.9 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in THF- $d_8$ . A solution of **L186h-K** (17.9 mg, 0.05 mmol, 1 eq) in THF- $d_8$  was then added dropwise to the manually-stirred reaction mixture. The reaction mixture was quickly analyzed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and was allowed to stay at  $20^{\circ}\text{C}$  over a week-end to monitor its evolution (Figure 204).

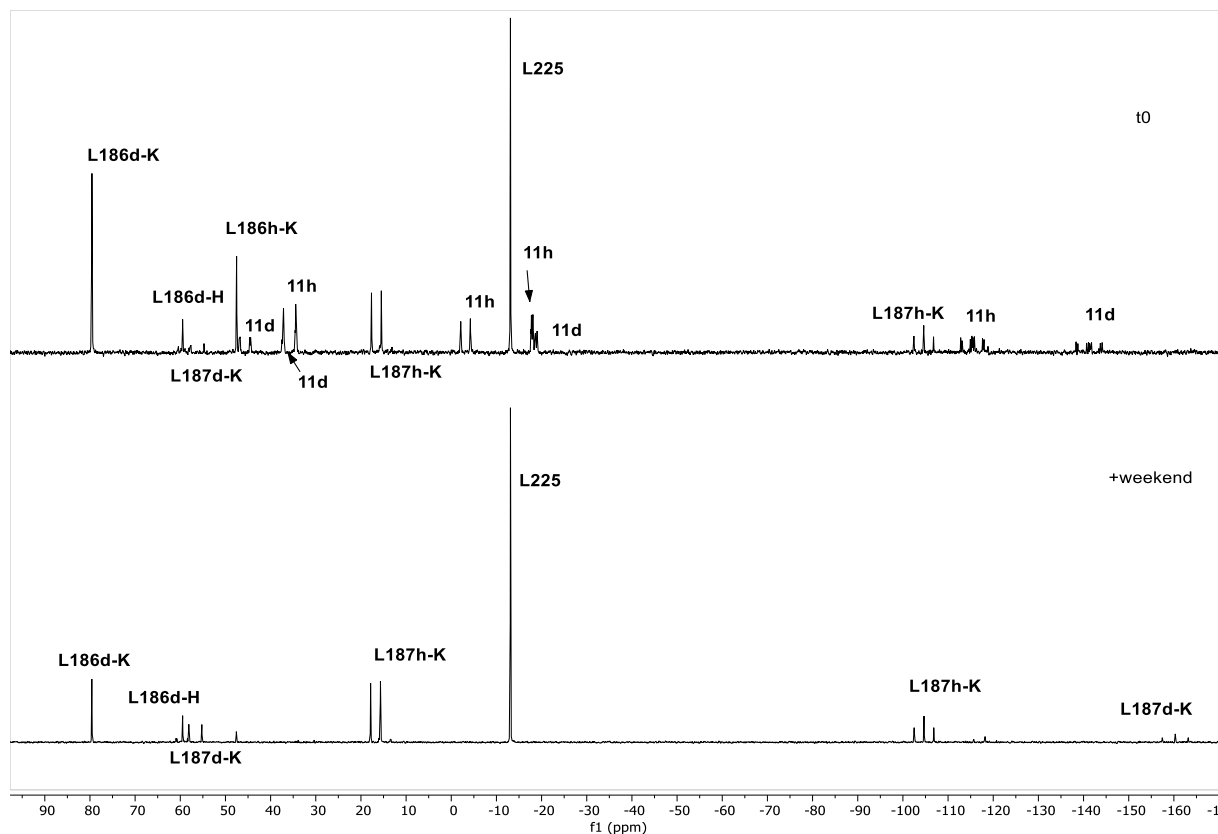


Figure 204 : Formation attempt of a disymmetric BIPP

“t0” spectrum shows a mixture of **L225**, **L186d-K**, **L186d-H**, **L186h-K**, **L187h-K**, **L187d-K**, **11d** and **11h** showing no selectivity in the addition. After the week-end, conversion of **11d** and **11h** into their BIPP is observed and the disymmetric BIPP could not be observed.

#### 4.7. Synthesis of Ti-BIPP complexes

In order to verify our hypothesis that compound Ti-Br **L147a'** was formed, a metathesis reaction was performed to replace the bromo by a chlorido ligand. KCl was dried at  $150^{\circ}\text{C}$  under high vacuum for 2h. In the glovebox, the obtained mixture of **L147a** and **L147a'** was dissolved in a sufficient amount of dry DCM and a large excess of dried KCl (about 20 eq) was suspended. The mixture was stirred overnight at rt,

### Chapitre III

filtered over a big pad of diatomaceous earth and the filtrate was evaporated. The corresponding  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of the obtained solid showed an increased amount of compound A relative to compound B, confirming that compounds A and B respectively are **L147a** and **L147a'** (Figure 98). Please note that aminophosphine appears after the reaction as KCl could not be perfectly dried (Figure 205).

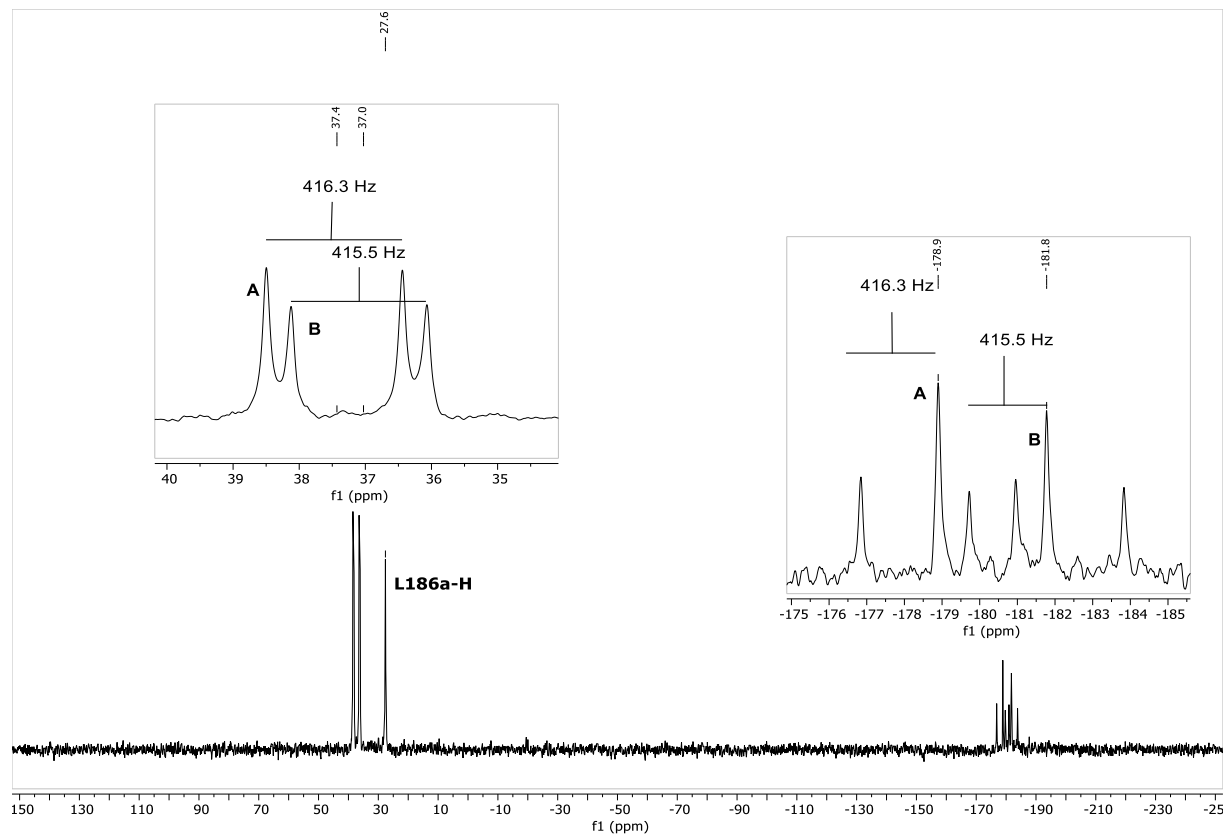


Figure 205 : Conversion of **L147a'** into **L147a**

## IX. Conclusion générale

---

En conclusion, ce manuscrit traite de nouveaux complexes à liaison(s) Ti-P, qui viennent s'ajouter à cette catégorie de complexes encore sous développée comparée à ses analogues Ti-N ou Ti-O. Premièrement, des ligands Cp P-fonctionnalisés ont été synthétisés à partir d'un fulvène stable avec des rendements modestes à bons. Ces derniers ont permis de synthétiser des complexes titanocényl-phosphine, dont un complexe porteur d'une phosphine chirale, aux degrés d'oxydation +IV puis +III avec des rendements corrects. Une étude par spectroscopie RPE a également montré que la coordination de phosphines libres à un titanocène paramagnétique coordinativement insaturé est conditionnée par les propriétés stériques de la phosphine ; notre utilisation de complexes porteurs d'un Cp P-fonctionnalisé chélatant prend tout son sens. L'utilisation des complexes que nous avons synthétisés a permis de déterminer que plusieurs facteurs ont un impact sur deux procédés catalytiques : la phosphine, l'encombrement stérique de l'espaceur Cp-P ainsi que le degré d'oxydation de l'espèce métallique insérée dans le milieu réactionnel.

Deuxièmement, l'étude en série post-titanocène d'un ligand BIPP a montré que ce ligand est prédisposé à se réarranger et mène à la synthèse template d'un ligand qui serait autrement difficile d'accès ; ce ligand réarrangé semble s'adapter géométriquement aux besoins électroniques et stériques du titane. Lorsqu'un complexe d'iridium(I) ou de rhodium(I) est mis à réagir avec le complexe de titane réarrangé porteur d'un groupement cyclopropyl, la formation d'un complexe hétérobimétallique à double liaison M-M' est observée, accompagnée d'un nouveau réarrangement du ligand, ainsi que de la coordination de tous les phosphores au métal riche. L'enrichissement électronique et stérique du complexe Ti-Ir par l'ajout d'une phosphine dans le milieu peut mener à la rupture de la liaison métal-métal, accompagnée par la recoordination d'un phosphore au titane. Tous les composés ont été synthétisés avec de bons voire d'excellents rendements dans cette partie.

Troisièmement, une nouvelle voie de synthèse a été découverte pour la formation de ligands BIPP à partir d'un sel de triphosphénium, évitant l'utilisation du phosphore blanc et proposant une meilleure tolérance fonctionnelle que la synthèse via P<sub>4</sub>. La mise au point de cette voie de synthèse fut fastidieuse à cause de la formation de polymères invisibles par spectroscopie RMN et à cause d'une source d'acidité inévitable durant la synthèse. Nous avons alors découvert que le sel de triphosphénium cible possède une grande tolérance à l'eau et n'est pas impliqué dans un procédé d'échange d'ions dans les conditions de synthèse que nous avons pratiquées. Un traitement aqueux suivi d'un traitement basique ont permis de s'affranchir des espèces polymériques et acides handicapantes lors de l'étape de formation du ligand BIPP voulu. De manière étonnante, nous avons ensuite découvert que l'agitation mécanique du milieu réactionnel composé du sel de triphosphénium et de l'amidure nécessaire à la formation du BIPP était trop violente : une agitation douce,

## Conclusion générale

préférentiellement à la main, permet d'éviter la formation d'espèces polymériques et rend l'accès aux nouveaux ligands BIPP possible. Cette partie des travaux de thèse permet d'ouvrir un chemin praticable pour bon nombre de laboratoires vers l'étude de ces ligands BIPP dont la chimie de coordination doit réserver encore bien des surprises.

## X. Bibliographie

---

- (1) Kool, L. B.; Rausch, M. D.; Alt, H. G.; Herberhold, M.; Thewalt, U.; Wolf, B. [Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]—A Versatile Source of Titanocene Derivatives. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 394. ([Lien](#)).
- (2) Kool, L. B.; Rausch, M. D.; Alt, H. G.; Herberhold, M.; Wolf, B.; Thewalt, U. Structural and Spectroscopic Comparison of the Complexes Cp<sub>2</sub>M(PMe<sub>3</sub>)(CO) (M = Ti, Zr, Hf), (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(CO) and Cp<sub>2</sub>TiCl(PMe<sub>3</sub>); X-Ray Structures of Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)(CO) and Cp<sub>2</sub>TiCl(PMe<sub>3</sub>). *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 159. ([Lien](#)).
- (3) Murray, J. G. A Metal Carbonyl Compound Of Titanium. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 752. ([Lien](#)).
- (4) Murray, J. G. A Metal Carbonyl Compound of Titanium1. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1287. ([Lien](#)).
- (5) Li, L.; Kristian, K. E.; Han, A.; Norton, J. R.; Sattler, W. Synthesis, Structural Characterization, and Reactivity of Cp<sub>2</sub>- and (CpMe)<sub>2</sub>-Ligated Titanaaziridines and Titanaoxiranes with Fast Enantiomer Interconversion Rates. *Organometallics* **2012**, *31*, 8218. ([Lien](#)).
- (6) Berry, D. H.; Procopio, L. J.; Carroll, P. J. Molecular Structure of {Cp<sub>2</sub>Ti(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.(μ-N<sub>2</sub>)}, a Titanocene Dinitrogen Complex. *Organometallics* **1988**, *7*, 570. ([Lien](#)).
- (7) Samuel, E.; Mu, Y.; Harrod, J. F.; Dromzee, Y.; Jeannin, Y. Synthesis and Properties of Some Novel Bis(Cyclopentadienyl)Silyltitanium(III) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3435. ([Lien](#)).
- (8) Matsuzaki, K.; Kawaguchi, H.; Voth, P.; Noda, K.; Itoh, S.; Takagi, H. D.; Kashiwabara, K.; Tatsumi, K. Syntheses and Characterization of Titanium(IV) and Titanium(III) Complexes with (2-Dimethylphosphino)Ethane-1-Thiolate and (3-Dimethylphosphino)Propane-1-Thiolate as Ligands. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5320. ([Lien](#)).
- (9) Klahn, M.; Hollmann, D.; Spannenberg, A.; Brückner, A.; Beweries, T. Titanocene(III) Complexes with 2-Phosphinoaryloxy Ligands for the Catalytic Dehydrogenation of Dimethylamine Borane. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12103. ([Lien](#)).
- (10) Bochmann, M.; Wilson, L. M.; Hursthouse, M. B.; Short, R. L. Cationic Alkylbis(Cyclopentadienyl)Titanium Complexes. Synthesis, Reactions with Carbon Monoxide and Tert-Butyl Isocyanide, and the Structure of [Cp<sub>2</sub>Ti].Eta.2-C(Me)NBu-Tert](CNBu-Tert)]BPh<sub>4</sub>.MeCN. *Organometallics* **1987**, *6*, 2556. ([Lien](#)).
- (11) Haehnel, M.; Hansen, S.; Priebe, J. B.; Spannenberg, A.; Arndt, P.; Brückner, A.; Rosenthal, U. Highly Strained Heterometallacycles of Group 4 Metallocenes with Bis(Diphenylphosphino)Methanide Ligands. *Chem. – Eur. J.* **2013**, *19*, 7568. ([Lien](#)).
- (12) Seewald, P. A.; White, G. S.; Stephan, D. W. Cationic Complexes of Titanium(III); Phosphine Substitution Reactions. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1147. ([Lien](#)).
- (13) Fischer, M.; Jaugstetter, M.; Schaper, R.; Schmidtmann, M.; Beckhaus, R. Cationic Group 4 Complexes (M = Ti, Zr, Hf): Modifications and Limitations in the Design of Tridentate Cp<sub>2</sub>O<sub>2</sub>P-Ligand Frameworks Built Directly in the Coordination Sphere of the Metal. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 5146. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (14) Fischer, M.; Barbul, D.; Schmidtman, M.; Beckhaus, R. Convenient Synthesis of Cationic Titanium Complexes with Tridentate Cp,N,P-Ligand Framework: FLP-Like Reactivity at the Ti–N Bond and Unexpected Ligand Hydrogenation Reaction. *Organometallics* **2018**, *37*, 1979. ([Lien](#)).
- (15) Perrier, A.; Comte, V.; Moïse, C.; LeGendre, P. First Titanium-Catalyzed 1,4-Hydrophosphination of 1,3-Dienes. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16*, 64. ([Lien](#)).
- (16) Leblanc, C.; Moïse, C.; Maisonnat, A.; Poilblanc, R.; Charrier, C.; Mathey, F. Complexes Du Titane et Du Zirconium Contenant Les Ligands Cyclopentadienyldiphénylphosphine et Cyclopentadienylethyldiphénylphosphine: Acces a Des Structures Heterobimetalliques. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, C43. ([Lien](#)).
- (17) Normand, A. T.; Richard, P.; Balan, C.; Daniliuc, C. G.; Kehr, G.; Erker, G.; Le Gendre, P. Synthetic Endeavors toward Titanium Based Frustrated Lewis Pairs with Controlled Electronic and Steric Properties. *Organometallics* **2015**, *34*, 2000. ([Lien](#)).
- (18) Issleib, K.; Wenschuh, E. Alkali-Phosphorverbindungen Und Ihr Reaktives Verhalten, XXIV. P.P-Cyclohexylsubstituierte Phosphide von Titan(II), Vanadin(III) Und Chrom(III). *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 715. ([Lien](#)).
- (19) Normand, A. T.; Bonnin, Q.; Brandès, S.; Richard, P.; Fleurat-Lessard, P.; Devillers, C. H.; Balan, C.; Le Gendre, P.; Kehr, G.; Erker, G. The Taming of Redox-Labile Phosphidotitanocene Cations. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 2803. ([Lien](#)).
- (20) Le Gendre, P.; Picquet, M.; Richard, P.; Moïse, C. Ti–Ru Bimetallic Complexes: Catalysts for Ring-Closing Metathesis. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *643*, 231. ([Lien](#)).
- (21) Gardner, T. G.; Girolami, G. S. Arentitan(0)-Komplexe: Synthese Und Struktur von [(H6-C10H8)TiBuSi(CH2PMe2)3]. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1755. ([Lien](#)).
- (22) Davies, C. E.; Gardiner, I. M.; Green, J. C.; Green, M. L. H.; Hazel, N. J.; Grebenik, P. D.; Mtetwa, V. S. B.; Prout, K. Mono- $\eta$ -Cycloheptatrienyltitanium Chemistry: Synthesis, Molecular and Electronic Structures, and Reactivity of the Complexes [Ti( $\eta$ -C7H7)L2X](L = Tertiary Phosphine, O- or N-Donor Ligand; X = Cl or Alkyl). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *4*, 669. ([Lien](#)).
- (23) Razavi, A.; Mallin, D. T.; Day, R. O.; Rausch, M. D.; Alt, H. G. The Formation and Properties of Mono-Cyclopentadienyltitanium Dichloride Complexes Containing Trimethylphosphine and Isonitrile Ligands: Molecular Structure of (H5-C5H5)TiCl2(PMe3)2. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *333*, C48. ([Lien](#)).
- (24) Dodge, T.; Curtis, M. A.; Russell, J. M.; Sabat, M.; Finn, M. G.; Grimes, R. N. Titanium and Zirconium Et2C2B4H4–Metal–Phosphine Complexes: Synthesis, Characterization, and Ethylene Polymerization Activity1. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10573. ([Lien](#)).
- (25) Krut'ko, D. P.; Borzov, M. V.; Veksler, E. N.; Churakov, A. V.; Mach, K. Crystal Structures and Solution Dynamics of Monocyclopentadienyl Titanium(IV) Complexes Bearing Pendant Ether and Phosphanyl Type Functionalities. *Polyhedron* **2003**, *22*, 2885. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (26) Tang, X.-Y.; Liu, J.-Y.; Li, Y.-S. Phosphine-Thiophenolate Half-Titanocene Chlorides: Synthesis, Structure, and Their Application in Ethylene (Co-)Polymerization. *Catalysts* **2013**, *3*, 261. ([Lien](#)).
- (27) Domaille, P. J.; Harlow, R. L.; Wreford, S. S. Structure and Dynamics of a Seven-Coordinate Titanium Carbonyl Complex, Bis[1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane]Tricarbonyltitanium. *Organometallics* **1982**, *1*, 935. ([Lien](#)).
- (28) Wreford, S. S.; Fischer, M. B.; Lee, J.-S.; James, E. J.; Nyburg, S. C. X-Ray Crystal Structure of Bis-[1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane]-Dicarbonyltrifluorophosphinetitanium, a Phosphine-Substituted Derivative of Ti(CO)<sub>7</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, *10*, 458. ([Lien](#)).
- (29) Wreford, S. S.; Whitney, J. F. Magnesium Butadiene as a Reagent for the Preparation of Transition-Metal Butadiene Complexes: Molecular Structure of Bis(.Eta.-Butadiene)[1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane]Hafnium. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918. ([Lien](#)).
- (30) Datta, S.; Fischer, M. B.; Wreford, S. S. Bisbutadiene[1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane]Titanium(0) Olefin Dimerizations Catalyzed by Titanium and Zirconium Butadiene Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, 353. ([Lien](#)).
- (31) Girolami, G. S.; Wilkinson, G.; Galas, A. M. R.; Thornton-Pett, M.; Hursthouse, M. B. Synthesis and Properties of the Divalent 1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane (Dmpe) Complexes MCl<sub>2</sub>(Dmpe)<sub>2</sub> and MMe<sub>2</sub>(Dmpe)<sub>2</sub> (M = Ti, V, Cr, Mn, or Fe). X-Ray Crystal Structures of MCl<sub>2</sub>(Dmpe)<sub>2</sub> (M = Ti, V, or Cr), MnBr<sub>2</sub>(Dmpe)<sub>2</sub>, TiMe<sub>1.3</sub>Cl<sub>0.7</sub>(Dmpe)<sub>2</sub>, and CrMe<sub>2</sub>(Dmpe)<sub>2</sub>. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *7*, 1339. ([Lien](#)).
- (32) Baek, S.; Kurogi, T.; Kang, D.; Kamitani, M.; Kwon, S.; Solowey, D. P.; Chen, C.-H.; Pink, M.; Carroll, P. J.; Mindiola, D. J.; Baik, M.-H. Room-Temperature Ring-Opening of Quinoline, Isoquinoline, and Pyridine with Low-Valent Titanium. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (36), 12804–12814. ([Lien](#)).
- (33) Webster, L.; Krämer, T.; Chadwick, F. M. Synthesis and Reactivity of Titanium 'POCOP' Pincer Complexes. *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 16714. ([Lien](#)).
- (34) Plundrich, G. T.; Wadepohl, H.; Gade, L. H. Synthesis and Reactivity of Group 4 Metal Benzyl Complexes Supported by Carbazolide-Based PNP Pincer Ligands. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 353. ([Lien](#)).
- (35) Mehrkhodavandi, P.; Schrock, R. R.; Bonitatebus, P. J. Synthesis and Structures of Zirconium and Hafnium Alkyl Complexes That Contain [H<sub>3</sub>CC(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)(CH<sub>2</sub>NAr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>- ([ArNpy]<sub>2</sub>-; Ar = Mesityl, Triisopropylphenyl) Ligands. *Organometallics* **2002**, *21*, 5785. ([Lien](#)).
- (36) Mehrkhodavandi, P.; Schrock, R. R. Cationic Hafnium Alkyl Complexes That Are Stable toward β-Hydride Elimination below 10 °C and Active as Initiators for the Living Polymerization of 1-Hexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10746. ([Lien](#)).
- (37) Batke, S.; Kothe, T.; Haas, M.; Wadepohl, H.; Ballmann, J. Diamidophosphines with Six-Membered Chelates and Their Coordination Chemistry with Group 4

## Bibliographie

- Metals: Development of a Trimethylene-Methane-Tethered [PN<sub>2</sub>]-Type "Molecular Claw." *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3528. ([Lien](#)).
- (38) Hu, W.-Q.; Sun, X.-L.; Wang, C.; Gao, Y.; Tang, Y.; Shi, L.-P.; Xia, W.; Sun, J.; Dai, H.-L.; Li, X.-Q.; Yao, X.-L.; Wang, X.-R. Synthesis and Characterization of Novel Tridentate [NOP] Titanium Complexes and Their Application to Copolymerization and Polymerization of Ethylene. *Organometallics* **2004**, *23*, 1684. ([Lien](#)).
- (39) Tao, P.; Tang, X.-Y.; Li, B.-X.; Liu, J.-Y.; Li, Y.-S. Synthesis and Characterization of Novel Titanium Complexes Bearing [ONX]-Type  $\beta$ -Enaminoketonato Ligands and Their Application to Ethylene (Co)Polymerization. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7390. ([Lien](#)).
- (40) Nakanishi, Y.; Ishida, Y.; Kawaguchi, H. Synthesis and Structures of Titanium Complexes Bearing Tetradentate Tripodal [O<sub>2</sub>XC] Ligands (X = C, P). *Dalton Trans.* **2019**, *49*, 27. ([Lien](#)).
- (41) Dunn, P. L.; Reath, A. H.; Clouston, L. J.; Young, V. G.; Tonks, I. A. Homo- and Heteroleptic Group 4 2-(Diphenylphosphino)Pyrrolide Complexes: Synthesis, Coordination Chemistry and Solution State Dynamics. *Polyhedron* **2014**, *84*, 111. ([Lien](#)).
- (42) Dunn, P. L.; Carlson, R. K.; Gagliardi, L.; Tonks, I. A. Structure and Bonding of Group 4-Nickel Heterobimetallics Supported by 2-(Diphenylphosphino)Pyrrolide Ligands. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 9892. ([Lien](#)).
- (43) Larsen, A. O.; White, P. S.; Gagné, M. R. Acid-Base Adducts of Catalytically Active Titanium(IV) Lewis Acids. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4824. ([Lien](#)).
- (44) Shao, M.-Y.; Gau, H.-M. Facile Syntheses of TiCl<sub>2</sub>(TADDOLate)(L<sub>2</sub>), Efficient Asymmetric Ethylation of PhCHO, and an Unexpected Rearrangement of the Tetramethyl Analogue of the TADDOL Ligand. *Organometallics* **1998**, *17*, 4822. ([Lien](#)).
- (45) Cotton, F. A.; Murillo, C. A.; Petrukhina, M. A. Reactions of TiCl<sub>4</sub> with Phosphines and Alkylating Reagents: An Organometallic Route to a Titanium(II) Cluster Compound. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 78. ([Lien](#)).
- (46) Hart, R.; Levason, W.; Patel, B.; Reid, G. Synthesis, Spectroscopic and Structural Studies on Six- and Eight-Coordinate Phosphane and Arsane Complexes of Titanium(IV) Halides. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 2927. ([Lien](#)).
- (47) Lee, K.; Wei, H.; Blake, A. V.; Donahue, C. M.; Keith, J. M.; Daly, S. R. Measurement of Diphosphine  $\sigma$ -Donor and  $\pi$ -Acceptor Properties in D<sup>0</sup> Titanium Complexes Using Ligand K-Edge XAS and TDDFT. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 10277. ([Lien](#)).
- (48) Long, R. J.; Gibson, V. C.; White, A. J. P.; Williams, D. J. Combining Hard and Soft Donors in Early-Transition-Metal Olefin Polymerization Catalysts. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 511. ([Lien](#)).



## Bibliographie

- (49) He, L.-P.; Liu, J.-Y.; Li, Y.-G.; Liu, S.-R.; Li, Y.-S. High-Temperature Living Copolymerization of Ethylene with Norbornene by Titanium Complexes Bearing Bidentate [O, P] Ligands. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8566. ([Lien](#)).
- (50) Broomfield, L. M.; Bochmann, M.; Wright, J. A. 2-(Diphenyl-phosphinoylmethyl)Pyrrole-2-(Diphenyl-phosphinomethyl)Pyrrole (0.43/0.57) and Tetra-chlorido-(5-Diphenyl-phosphinomethyl-2H-Pyrrole-K2N,P)Titanium(IV). *Acta Crystallogr. C* **2010**, *66*, m79. ([Lien](#)).
- (51) Rosenberg, L. Metal Complexes of Planar PR<sub>2</sub> Ligands: Examining the Carbene Analogy. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606. ([Lien](#)).
- (52) Nief, F.; Ricard, L.; Mathey, F. Synthesis of Phospha- and Diphosphatitanocene Dichlorides. Crystal and Molecular Structures of Bis(.Eta.5-3,4-Dimethylphospholyl)Dichlorotitanium(IV) and of (.Eta.5-3,4-Dimethylphospholyl)Trichlorotitanium(IV). *Organometallics* **1989**, *8*, 1473. ([Lien](#)).
- (53) Nief, F.; Mathey, F. 1-Trimethylstannylphospholes as Precursors of H<sub>5</sub>-Phospholyl Complexes. Synthesis of (H<sub>5</sub>-Phospholyl)Trichlorotitanium(IV) Complexes. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *12*, 770. ([Lien](#)).
- (54) Köpf, H.; Richter, V. Neue Metallacyclen des Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Systems mit P,P'-koordinierten Chelatliganden. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, 355. ([Lien](#)).
- (55) Xin, S.; Woo, H. G.; Harrod, J. F.; Samuel, E.; Lebus, A.-M. Synthesis and Crystal Structure of Some Novel Titanocene Phosphido Compounds by P-H Activation in the Presence of Hydrosilanes. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5307. ([Lien](#)).
- (56) Ho, J.; Stephan, D. W. Formation of Titanium(III) Phosphide Dimers and Induction of Cyclopentadienyl C-H and P-C Bond Cleavage. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4595. ([Lien](#)).
- (57) Cano, A.; Cuenca, T.; Galakhov, M.; Rodríguez, G. M.; Royo, P.; Cardin, C. J.; Convery, M. A. Fulvalene Titanium and Zirconium Complexes: Synthesis and NMR Study of Phosphanido-, Alkyl-, and Alkynyl-Derivatives. X-Ray Crystal Structures of  $[\{\text{Ti}(\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{M-PPH}_2)\}_2\{\mu\text{-(H}_5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}]$  and  $[\{\text{Zr}(\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{M-C}\equiv\text{CSiMe}_3)\}_2\{\mu\text{-(H}_5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-}\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\}]$ . *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 17. ([Lien](#)).
- (58) Stelzer, O.; Unger, E.; Wray, V. Reaktionen koordinierter Liganden, III. Synthese von Heteroatom-Chelatring-Komplexen mit Hilfe des Lithiumphosphido-Komplexes cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(Me<sub>2</sub>PLi)<sub>2</sub>. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3430. ([Lien](#)).
- (59) Johannsen, G.; Stelzer, O. Reaktionen koordinierter Liganden, IV. Aufbau asymmetrisch substituierter zweizähliger Phosphinliganden in der Koordinationssphäre des Phosphidokomplexes cis-Mo(CO)<sub>4</sub>(PhPHLi)<sub>2</sub>. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3438. ([Lien](#)).
- (60) Targos, T. S.; Rosen, R. P.; Whittle, R. R.; Geoffroy, G. L. Binuclear Phosphido-Bridged Complexes That Link Titanium and Zirconium to Tungsten and Iron. Crystal and Molecular Structure of ZrW(.Mu.-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1375. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (61) Yousif-Ross, S. A.; Wojcicki, A. Synthesis of New Phosphido-Bridged Dinitrosyliron-Containing Heteronuclear Metal Complexes. *Inorganica Chim. Acta* **1990**, *171*, 115. ([Lien](#)).
- (62) Pulst, S.; Arndt, P.; Baumann, W.; Tillack, A.; Kempe, R.; Rosenthal, U. Formation of the First Heterobimetallic Phosphido-Bridged  $\sigma$ - $\pi$ -Acetylide Complex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Ti( $\mu$ - $\sigma$ ,H<sub>2</sub>-CCPh)( $\mu$ -PPh<sub>2</sub>)Ni(PPh<sub>3</sub>)] by Cleavage of the Central C-C Single Bond in PhCC-CCSiMe<sub>3</sub> and of the P-C Bond in Ph<sub>3</sub>P, and Coupling of the Fragments to PhCCSiMe<sub>3</sub>. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *17*, 1753. ([Lien](#)).
- (63) Lancaster, S. J.; Mountford, A. J.; Hughes, D. L.; Schormann, M.; Bochmann, M. Ansa-Metallocenes with B<sup>+</sup>N and B<sup>+</sup>P Linkages: The Importance of N<sup>+</sup>H<sup>+</sup>···F<sup>-</sup>C Hydrogen Bonding in Pentafluorophenyl Boron Compounds. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *680*, 193. ([Lien](#)).
- (64) Masuda, J. D.; Hoskin, A. J.; Graham, T. W.; Beddie, C.; Fermin, M. C.; Etkin, N.; Stephan, D. W. Catalytic P-H Activation by Ti and Zr Catalysts. *Chem. – Eur. J.* **2006**, *12*, 8696. ([Lien](#)).
- (65) Scherer, O. J.; Swarowsky, H.; Wolmershäuser, G.; Kaim, W.; Kohlmann, S. [(H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Ti<sub>2</sub>P<sub>6</sub>], a Distorted Dimetallaphosphacubane. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1153. ([Lien](#)).
- (66) Altenhoff, G.; Bredeau, S.; Erker, G.; Kehr, G.; Kataeva, O.; Fröhlich, R. Structural Features of Me<sub>2</sub>Si-Bridged Cp/Phosphido Group 4 Metal Complexes, “CpSiP” Constrained-Geometry Ziegler–Natta Catalyst Precursors. *Organometallics* **2002**, *21*, 4084. ([Lien](#)).
- (67) Kunz, K.; Erker, G.; Döring, S.; Fröhlich, R.; Kehr, G. Generation of Homogeneous (Sp<sup>3</sup>-C<sub>1</sub>)-Bridged Cp/Amido and Cp/Phosphido Group 4 Metal Ziegler–Natta Catalyst Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6181. ([Lien](#)).
- (68) Bredeau, S.; Altenhoff, G.; Kunz, K.; Döring, S.; Grimme, S.; Kehr, G.; Erker, G. Synthesis of Alkylidene-Bridged Cp/Phosphido Group 4 Metal Complexes Precursors of the “(CpCPR)M–Constrained-Geometry” Catalyst Family. *Organometallics* **2004**, *23*, 1836. ([Lien](#)).
- (69) Baker, R. T.; Krusic, P. J.; Tulip, T. H.; Calabrese, J. C.; Wreford, S. S. Synthesis and Molecular Structures of Homoleptic Dicyclohexylphosphide Complexes of the Early Transition Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6763. ([Lien](#)).
- (70) Ponikiewski, Ł.; Ziółkowska, A.; Pikies, J. Reactions of Lithiated Diphosphanes R<sub>2</sub>P–P(SiMe<sub>3</sub>)Li (R = tBu and iPr) with [MeNacnacTiCl<sub>2</sub>·THF] and [MeNacnacTiCl<sub>3</sub>]. Formation and Structure of TitaniumIII and TitaniumIV  $\beta$ -Diketiminato Complexes Bearing the Side-on Phosphanylphosphido and Phosphanylphosphinidene Functionalities. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1094. ([Lien](#)).
- (71) Raynaud, C.; Norbert-Agaisse, E.; James, B. R.; Eisenstein, O. <sup>31</sup>P Chemical Shifts in Ru(II) Phosphine Complexes. A Computational Study of the Influence of the Coordination Sphere. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 17038. ([Lien](#)).
- (72) Cowley, A. H. Terminal Phosphinidene and Heavier Congeneric Complexes. The Quest Is Over. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 445. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (73) García, M. E.; García-Vivó, D.; Ramos, A.; Ruiz, M. A. Phosphinidene-Bridged Binuclear Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *330*, 1. ([Lien](#)).
- (74) Liu, L.; Ruiz, D. A.; Munz, D.; Bertrand, G. A Singlet Phosphinidene Stable at Room Temperature. *Chem* **2016**, *1*, 147. ([Lien](#)).
- (75) Frison, G.; Mathey, F.; Sevin, A. Theoretical Study of Electrophilic versus Nucleophilic Character of Transition Metal Complexes of Phosphinidene. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 225. ([Lien](#)).
- (76) Hou, Z.; Stephan, D. W. Generation and Reactivity of the First Mononuclear Early Metal Phosphinidene Complex, Cp\*2Zr:P(C6H2Me3-2,4,6). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10088. ([Lien](#)).
- (77) Hou, Z.; Breen, T. L.; Stephan, D. W. Formation and Reactivity of the Early Metal Phosphides and Phosphinidenes Cp\*2Zr:PR, Cp\*2Zr(PR)2, and Cp\*2Zr(PR)3. *Organometallics* **1993**, *12*, 3158. ([Lien](#)).
- (78) Ho, J.; Rousseau, R.; Stephan, D. W. Synthesis, Structure, and Bonding in Zirconocene Primary Phosphido (PHR-), Phosphinidene (PR2-), and Phosphide (P3-) Derivatives. *Organometallics* **1994**, *13*, 1918. ([Lien](#)).
- (79) Breen, T. L.; Stephan, D. W. Phosphinidene Transfer Reactions of the Terminal Phosphinidene Complex Cp2Zr(:PC6H2-2,4,6-t-Bu3)(PMe3). *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11914. ([Lien](#)).
- (80) Lammertsma, K.; Vlaar, M. J. M. Carbene-Like Chemistry of Phosphinidene Complexes – Reactions, Applications, and Mechanistic Insights. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *2002*, 1127. ([Lien](#)).
- (81) Fischer, M.; Reiß, F.; Hering-Junghans, C. Titanocene Pnictinidene Complexes. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5626. ([Lien](#)).
- (82) Basuli, F.; Watson, L. A.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. Phosphaazaallene and Phosphinylimide Complexes Stemming from a Terminal and Four-Coordinate Titanium Phosphinidene. *Dalton Trans.* **2003**, *22*, 4228. ([Lien](#)).
- (83) Basuli, F.; Tomaszewski, J.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J. Four-Coordinate Phosphinidene Complexes of Titanium Prepared by  $\alpha$ -H-Migration: Phospha-Staudinger and Phosphaalkene-Insertion Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10170. ([Lien](#)).
- (84) Bailey, B. C.; Huffman, J. C.; Mindiola, D. J.; Weng, W.; Ozerov, O. V. Remarkably Stable Titanium Complexes Containing Terminal Alkylidene, Phosphinidene, and Imide Functionalities. *Organometallics* **2005**, *24*, 1390. ([Lien](#)).
- (85) Zhao, G.; Basuli, F.; Kilgore, U. J.; Fan, H.; Aneetha, H.; Huffman, J. C.; Wu, G.; Mindiola, D. J. Neutral and Zwitterionic Low-Coordinate Titanium Complexes Bearing the Terminal Phosphinidene Functionality. Structural, Spectroscopic, Theoretical, and Catalytic Studies Addressing the Ti-P Multiple Bond. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13575. ([Lien](#)).
- (86) Ziółkowska, A.; Szynekiewicz, N.; Pikies, J.; Ponikiewski, Ł. Reactivity Study of a  $\beta$ -Diketiminato Titanium(III) Complex with a Phosphanylphosphido Ligand towards Chlorophosphanes. A New Method of Synthesis of  $\beta$ -Diketiminato

## Bibliographie

- Titanium(IV) Complexes with Versatile Phosphanylphosphinidenes. *Polyhedron* **2019**, *169*, 278. ([Lien](#)).
- (87) Binger, P.; Biedenbach, B.; Herrmann, A. T.; Langhauser, F.; Betz, P.; Goddard, R.; Krüger, C. H<sub>2</sub>-Tert-Butylphosphaacetylen-Komplexe Des Titanocens Und Zirkonocens. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1617. ([Lien](#)).
- (88) Binger, P.; Sandmeyer, F.; Krüger, C.; Kuhnigk, J.; Goddard, R.; Erker, G. New Titanium–Boron Complexes with a Planar Tetracoordinate Carbon or a Planar Tricoordinate Phosphorus Center. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 197. ([Lien](#)).
- (89) Rodriguez Villanueva, J. E.; Wiebe, M. A.; Lavoie, G. G. Coordination and Reactivity Studies of Titanium Complexes of Monoanionic Inversely Polarized Phosphaalkene–Ethenolate Ligands. *Organometallics* **2020**, *39*, 3260. ([Lien](#)).
- (90) Studer, A.; Curran, D. P. Catalysis of Radical Reactions: A Radical Chemistry Perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58. ([Lien](#)).
- (91) Zhang, N.; Samanta, S. R.; Rosen, B. M.; Percec, V. Single Electron Transfer in Radical Ion and Radical-Mediated Organic, Materials and Polymer Synthesis. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5848. ([Lien](#)).
- (92) Manßen, M.; Schafer, L. L. Titanium Catalysis for the Synthesis of Fine Chemicals – Development and Trends. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6947. ([Lien](#)).
- (93) Mondal, S.; Dumur, F.; Gignes, D.; Sibi, M. P.; Bertrand, M. P.; Nechab, M. Enantioselective Radical Reactions Using Chiral Catalysts. *Chem. Rev.* **2022**. ([Lien](#)).
- (94) Nagib, D. A. Asymmetric Catalysis in Radical Chemistry. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 15989. ([Lien](#)).
- (95) Rosales, A.; Rodríguez-García, I.; Muñoz-Bascón, J.; Roldan-Molina, E.; Padial, N. M.; Morales, L. P.; García-Ocaña, M.; Oltra, J. E. The Nugent Reagent: A Formidable Tool in Contemporary Radical and Organometallic Chemistry. *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 4567. ([Lien](#)).
- (96) Nugent, W. A.; RajanBabu, T. V. Transition-Metal-Centered Radicals in Organic Synthesis. Titanium(III)-Induced Cyclization of Epoxy Olefins. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8561. ([Lien](#)).
- (97) Taube, H.; Myers, H. Evidence for a Bridged Activated Complex for Electron Transfer Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2103. ([Lien](#)).
- (98) Taube, H.; Myers, H.; Rich, R. L. Observations On The Mechanism Of Electron Transfer In Solution1. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4118. ([Lien](#)).
- (99) Taube, H. Electron Transfer between Metal Complexes – A Retrospective View (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 329. ([Lien](#)).
- (100) Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry: Theory and Experiment (Nobel Lecture). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111. ([Lien](#)).
- (101) Streuff Jan; Feurer Markus; Bichovski Plamen; Frey Georg; Gellrich Urs. Enantioselective Titanium(III)-Catalyzed Reductive Cyclization of Ketonitriles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8661. ([Lien](#)).
- (102) Ewen, J. A.; Haspelslagh, L.; Elder, M. J.; Atwood, J. L.; Zhang, H.; Cheng, H. N. Propylene Polymerizations with Group 4 Metallocene/Alumoxane Systems. In

## Bibliographie

- Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Kaminsky, W., Sinn, H., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, **1988**, p 281. ([Lien](#)).
- (103) Gansäuer, A.; Moschioni, M.; Bauer, D. Titanocene-Catalyzed Pinacol Couplings: Reagent-Controlled Transition-Metal-Catalyzed Radical Reactions. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1998, 1923. ([Lien](#)).
- (104) Bensari, A.; Renaud, J.-L.; Riant, O. Enantioselective Pinacol Coupling of Aldehydes Mediated and Catalyzed by Chiral Titanium Complexes. *Org. Lett.* **2001**, 3, 3863. ([Lien](#)).
- (105) Han, J. W.; Hayashi, T. Palladium-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Styrenes with Trichlorosilane. *Tetrahedron Asymmetry* **2014**, 25, 479. ([Lien](#)).
- (106) Schäfer, P.; Sidera, M.; Palacin, T.; Fletcher, S. P. Asymmetric Cross-Coupling of Alkyl, Alkenyl and (Hetero)Aryl Nucleophiles with Racemic Allyl Halides. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 12499. ([Lien](#)).
- (107) Chen, J.-B.; Whiting, A. Recent Advances in Copper-Catalyzed Asymmetric Hydroboration of Electron-Deficient Alkenes: Methodologies and Mechanism. *Synthesis* **2018**, 50, 3843. ([Lien](#)).
- (108) Burke, A. J.; Federsel, H.-J.; Hermann, G. J. Recent Advances in Asymmetric Hydrogenation Catalysis Utilizing Spiro and Other Rigid C-Stereogenic Phosphine Ligands. *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 1898. ([Lien](#)).
- (109) Jutzi, P.; Dahlhaus, J. (Dimethylaminoethyl)Cyclopentadienyl Ligands in Compounds of s- and p-Block Elements. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 137, 179. ([Lien](#)).
- (110) Birmingham, J. M.; Fischer, A. K.; Wilkinson, G. The Reduction of Bis-Cyclopentadienyl Compounds. *Naturwissenschaften* **1955**, 42, 96. ([Lien](#)).
- (111) Gansäuer, A.; Bluhm, H.; Pierobon, M. Emergence of a Novel Catalytic Radical Reaction: Titanocene-Catalyzed Reductive Opening of Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12849. ([Lien](#)).
- (112) Green, M. L. H.; Lucas, C. R. Some d Bis- $\pi$ -Cyclopentadienyl Titanium Complexes with Nitrogen or Phosphorus Ligands. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 8, 1000. ([Lien](#)).
- (113) Sekutowski, D.; Jungst, R.; Stucky, G. D. Magnetic Exchange between Titanium(III) Centers in a Series of Linear Trimetallic Compounds and the Structural Properties of Bis[.Mu.-Dichloro-Bis(Cyclopentadienyl)Titanium(III)]Manganese(II)-Bis(Tetrahydrofuran), [( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub>MnCl<sub>2</sub>·2OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1848. ([Lien](#)).
- (114) Sekutowski, D.; Jungst, R.; Stucky, G. D. Magnetic Exchange between Titanium(III) Centers in a Series of Linear Trimetallic Compounds and the Structural Properties of Bis[.Mu.-Dichloro-Bis(Cyclopentadienyl)Titanium(III)]Manganese(II)-Bis(Tetrahydrofuran), [( $\eta$ -5-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl]<sub>2</sub>MnCl<sub>2</sub>·2OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1848. ([Lien](#)).
- (115) Gansäuer, A. Novel Concept for Efficient Transition-Metal-Catalyzed Reactions: A Highly Diastereoselective Titanocene-Catalyzed Pinacol Coupling under Buffered Protic Conditions. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2070. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (116) Handa, Y.; Inanaga, J. A Highly Stereoselective Pinacolization of Aromatic and  $\alpha$ ,  $\beta$ -Unsaturated Aldehydes. Dta Mediated by Titanium(III)-Magnesium(II) Complex. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5717. ([Lien](#)).
- (117) Enemærke, R. J.; Hjöllund, G. H.; Daasbjerg, K.; Skrydstrup, T. Is the Trinuclear Complex the True Reducing Species in the Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Mn- and Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>/Zn-Promoted Pinacol Coupling? *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2001**, *4*, 435. ([Lien](#)).
- (118) Enemaerke, R. J.; Larsen, J.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. Mechanistic Investigation of the Electrochemical Reduction of Cp<sub>2</sub>TiX<sub>2</sub>. *Organometallics* **2004**, *23*, 1866. ([Lien](#)).
- (119) Enemaerke, R. J.; Larsen, J.; Hjöllund, G. H.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. Influence of the Halogen in Titanocene Halide Promoted Reductions. *Organometallics* **2005**, *24*, 1252. ([Lien](#)).
- (120) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Polymerisation von Äthylen Und Anderen Olefinen. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426. ([Lien](#)).
- (121) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541. ([Lien](#)).
- (122) Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U. A Crystallizable Organometallic Complex Containing Titanium And Aluminium. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (11, 2975. ([Lien](#)).
- (123) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Soluble Catalysts for the Polymerization of Ethylene<sub>1,2</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81. ([Lien](#)).
- (124) Manzer, L. E. Improved Syntheses of Chlorodicyclopentadienyl Derivatives of Scandium(III), Titanium(III) and Vanadium(III). *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 291. ([Lien](#)).
- (125) Manzer, L. E.; Mintz, E. A.; Marks, T. J. 18. Cyclopentadienyl Complexes of Titanium(III) and Vanadium(III). In *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Ltd, **2007**, 84. ([Lien](#)).
- (126) Arp, H.; Zirngast, M.; Marschner, C.; Baumgartner, J.; Rasmussen, K.; Zark, P.; Müller, T. Synthesis of Oligosilanyl Compounds of Group 4 Metallocenes with the Oxidation State +3. *Organometallics* **2012**, *31*, 4309. ([Lien](#)).
- (127) Kaim, W. Effects of Cyclic 8 $\pi$ -Electron Conjugation in Reductively Silylated Nitrogen Heterocycles. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 707. ([Lien](#)).
- (128) Saito, T.; Nishiyama, H.; Tanahashi, H.; Kawakita, K.; Tsurugi, H.; Mashima, K. 1,4-Bis(Trimethylsilyl)-1,4-Diaza-2,5-Cyclohexadienes as Strong Salt-Free Reductants for Generating Low-Valent Early Transition Metals with Electron-Donating Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5161. ([Lien](#)).
- (129) RajanBabu, T. V.; Nugent, W. A. Selective Generation of Free Radicals from Epoxides Using a Transition-Metal Radical. A Powerful New Tool for Organic Synthesis. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 986. ([Lien](#)).
- (130) RajanBabu, T. V.; Nugent, W. A. Intermolecular Addition of Epoxides to Activated Olefins: A New Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4525. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (131) RajanBabu, T. V.; Nugent, W. A.; Beattie, M. S. Free Radical-Mediated Reduction and Deoxygenation of Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6408. ([Lien](#)).
- (132) Gansäuer, A.; Pierobon, M.; Bluhm, H. Catalytic, Highly Regio- and Chemoselective Generation of Radicals from Epoxides: Titanocene Dichloride as an Electron Transfer Catalyst in Transition Metal Catalyzed Radical Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 101. ([Lien](#)).
- (133) Gansäuer, A.; Narayan, S. Titanocene-Catalysed Electron Transfer-Mediated Opening of Epoxides. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 465. ([Lien](#)).
- (134) Gansäuer, A.; Rinker, B.; Pierobon, M.; Grimme, S.; Gerenkamp, M.; Mück-Lichtenfeld, C. A Radical Tandem Reaction with Homolytic Cleavage of a Ti@O Bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3687. ([Lien](#)).
- (135) Gansäuer, A.; Justicia, J.; Fan, C.-A.; Worgull, D.; Piestert, F. Reductive C–C Bond Formation after Epoxide Opening via Electron Transfer. In *Metal Catalyzed Reductive C–C Bond Formation; Topics in Current Chemistry*; Springer, Berlin, Heidelberg, **2007**, 25. ([Lien](#)).
- (136) Gansäuer, A.; Fan, Chun-An; Keller, Florian; Karbaum, Peter. Regiodivergent Epoxide Opening: A Concept in Stereoselective Catalysis beyond Classical Kinetic Resolutions and Desymmetrizations. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13*, 8084. ([Lien](#)).
- (137) Gansäuer, A.; Behlendorf, M.; von Laufenberg, D.; Fleckhaus, A.; Kube, C.; Sadasivam, D. V.; Flowers, R. A. Catalytic, Atom-Economical Radical Arylation of Epoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4739. ([Lien](#)).
- (138) Gansäuer, A.; Hildebrandt, S.; Michelmann, A.; Dahmen, T.; von Laufenberg, D.; Kube, C.; Fianu, G. D.; Flowers, R. A. Cationic Titanocene(III) Complexes for Catalysis in Single-Electron Steps. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7003. ([Lien](#)).
- (139) Gansäuer, A.; Hildebrandt, S.; Vogelsang, E.; Ii, R. A. F. Tuning the Redox Properties of the Titanocene(III)/(IV)-Couple for Atom-Economical Catalysis in Single Electron Steps. *Dalton Trans.* **2015**, *45*, 448. ([Lien](#)).
- (140) Richrath, R. B.; Olyschläger, T.; Hildebrandt, S.; Enny, D. G.; Fianu, G. D.; Flowers II, R. A.; Gansäuer, A. Cp<sub>2</sub>TiX Complexes for Sustainable Catalysis in Single-Electron Steps. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 6371. ([Lien](#)).
- (141) Gansäuer, A.; Ndene, N.; Lauterbach, T.; Justicia, J.; Winkler, I.; Mück-Lichtenfeld, C.; Grimme, S. Titanocene Catalyzed Opening of Oxetanes. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11839. ([Lien](#)).
- (142) Rosales, A.; Muñoz-Bascón, J.; López-Sánchez, C.; Álvarez-Corral, M.; Muñoz-Dorado, M.; Rodríguez-García, I.; Oltra, J. E. Ti-Catalyzed Homolytic Opening of Ozonides: A Sustainable C–C Bond-Forming Reaction. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 4171. ([Lien](#)).
- (143) Gansäuer, A.; Bauer, D. A Novel Concept for Transition-Metal-Catalyzed Reactions: Electron Transfer under Buffered Protic Conditions. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, *1998*, 2673. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (144) Gansäuer, A. Pinacol Coupling of Aromatic Aldehydes Catalysed by a Titanocenecomplex: A Transition Metal Catalysed Radical Reaction. *Chem. Commun.* **1997**, 5, 457. ([Lien](#)).
- (145) Paradas, M.; Campaña, A. G.; Estévez, R. E.; Álvarez de Cienfuegos, L.; Jiménez, T.; Robles, R.; Cuerva, J. M.; Oltra, J. E. Unexpected TiIII/Mn-Promoted Pinacol Coupling of Ketones. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 3616. ([Lien](#)).
- (146) Dunlap, M. S.; Nicholas, K. M. Catalyst Structural Effects in Titanocene-Catalyzed Pinacol Coupling: Activity, Stereoselectivity and Mechanistic Implications. *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 125. ([Lien](#)).
- (147) Streuff, J. A Titanium(III)-Catalyzed Redox Umpolung Reaction for the Reductive Cross-Coupling of Enones with Acrylonitriles. *Chem. – Eur. J.* **2011**, 17, 5507. ([Lien](#)).
- (148) Feurer, M.; Frey, G.; Luu, H.-T.; Kratzert, D.; Streuff, J. The Cross-Selective Titanium(III)-Catalysed Acyloin Reaction. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5370. ([Lien](#)).
- (149) Frey, G.; Luu, H.-T.; Bichovski, P.; Feurer, M.; Streuff, J. Convenient Titanium(III)-Catalyzed Synthesis of Cyclic Aminoketones and Pyrrolidinones – Development of a Formal [4+1] Cycloaddition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 7131. ([Lien](#)).
- (150) Kern, C.; Selau, J.; Streuff, J. A Titanium-Catalyzed Reductive  $\alpha$ -Desulfonylation. *Chem. – Eur. J.* **2021**, 27, 6178. ([Lien](#)).
- (151) Younas, S. L.; Streuff, J. Kinetic Analysis Uncovers Hidden Autocatalysis and Inhibition Pathways in Titanium(III)-Catalyzed Ketone-Nitrile Couplings. *ACS Catal.* **2021**, 11, 11451. ([Lien](#)).
- (152) Janiak, C.; Versteeg, U.; Lange, K. C. H.; Weimann, R.; Hahn, E. The Influence of Electronic and Steric Effects and the Importance of Polymerization Conditions in the Ethylene Polymerization with Zirconocene/MAO Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 219. ([Lien](#)).
- (153) Dunwoody, N.; Sun, S.-S.; Lees, A. J. Quantitative Photochemistry and Mechanisms for a Series of Rhodium Dicarboxyl Derivatives. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 4442. ([Lien](#)).
- (154) Piou, T.; Romanov-Michailidis, F.; Romanova-Michaelides, M.; Jackson, K. E.; Semakul, N.; Taggart, T. D.; Newell, B. S.; Rithner, C. D.; Paton, R. S.; Rovis, T. Correlating Reactivity and Selectivity to Cyclopentadienyl Ligand Properties in Rh(III)-Catalyzed C–H Activation Reactions: An Experimental and Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 1296. ([Lien](#)).
- (155) Piou, T.; Rovis, T. Electronic and Steric Tuning of a Prototypical Piano Stool Complex: Rh(III) Catalysis for C–H Functionalization. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 170. ([Lien](#)).
- (156) Casey, C. P.; O'Connor, J. M.; Jones, W. D.; Haller, K. J. Intermediates in the Associative Phosphine Substitution Reaction of  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{CO})_3$ . *Organometallics* **1983**, 2, 535. ([Lien](#)).
- (157) Halterman, R. L. Synthesis and Applications of Chiral Cyclopentadienylmetal Complexes. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965. ([Lien](#)).



## Bibliographie

- (158) Mas-Roselló, J.; Herraiz, A. G.; Audic, B.; Laverny, A.; Cramer, N. Chiral Cyclopentadienyl Ligands: Design, Syntheses, and Applications in Asymmetric Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13198. ([Lien](#)).
- (159) Burgstahler, A. W.; Boger, D. L.; Naik, N. C. Synthesis and Chiroptical Properties of Some Asymmetric Planar Cisoid Dienes. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 309. ([Lien](#)).
- (160) Paquette, L. A.; Moriarty, K. J.; McKinney, J. A.; Rogers, R. D. Isodicyclopentadienes and Related Molecules. 44. Analysis of the  $\pi$ -Facial Preference for Complexation of a Camphor-Derived, Enantiomerically Pure Cyclopentadienyl Ligand to CpMCl<sub>2</sub> Fragments (M = Ti and Zr). *Organometallics* **1989**, *8*, 1707. ([Lien](#)).
- (161) Erker, G.; Zeijden, A. A. H. van der. Enantioselective Catalysis with a New Zirconium Trichloride Lewis Acid Containing a "Dibornacyclopentadienyl" Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 512. ([Lien](#)).
- (162) Cesarotti, E.; Kagan, H. B.; Goddard, R.; Krüger, C. Synthesis of New Ligands for Transition Metal Complexes: Menthyl- and Neomenthyl-Cyclopentadienes. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *162*, 297. ([Lien](#)).
- (163) Gansäuer, A.; Lauterbach, T.; Bluhm, H.; Noltemeyer, M. A Catalytic Enantioselective Electron Transfer Reaction: Titanocene-Catalyzed Enantioselective Formation of Radicals from Meso-Epoxides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2909. ([Lien](#)).
- (164) Gansäuer, A.; Bluhm, H.; Lauterbach, T. Titanocene-Catalysed Enantioselective Opening of Meso-Epoxides. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 785. ([Lien](#)).
- (165) Dang, T. P.; Kagan, H. B. The Asymmetric Synthesis of Hydratropic Acid and Amino-Acids by Homogeneous Catalytic Hydrogenation. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, *10*, 481. ([Lien](#)).
- (166) Kagan, H. B.; Dang, T.-P. Asymmetric Catalytic Reduction with Transition Metal Complexes. I. Catalytic System of Rhodium(I) with (-)-2,3-O-Isopropylidene-2,3-Dihydroxy-1,4-Bis(Diphenylphosphino)Butane, a New Chiral Diphosphine. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429. ([Lien](#)).
- (167) Halterman, R. L.; Vollhardt, K. P. C. Practical Synthesis of Two Annelated Optically Active Cyclopentadienes from the Chiral Pool and Their Transition Metal Complexes. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1461. ([Lien](#)).
- (168) Colletti, S. L.; Halterman, R. L. Binaphthylcyclopentadiene: A C<sub>2</sub>-Symmetric Annulated Cyclopentadienyl Ligand with Axial Chirality. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3513. ([Lien](#)).
- (169) Tamao, K.; Yamamoto, H.; Matsumoto, H.; Miyake, N.; Hayashi, T.; Kumada, M. Optically Active 2,2'-Bis(Diphenylphosphinomethyl)-1,1'-Binaphthyl: A New Chiral Bidentate Phosphine Ligand for Transition-Metal Complex Catalyzed Asymmetric Reactions. *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 1389. ([Lien](#)).
- (170) Hayashi, T.; Mise, T.; Fukushima, M.; Kagotani, M.; Nagashima, N.; Hamada, Y.; Matsumoto, A.; Kawakami, S.; Konishi, M.; Yamamoto, K.; Kumada, M. Asymmetric Synthesis Catalyzed by Chiral Ferrocenylphosphine-Transition

## Bibliographie

- Metal Complexes. I. Preparation of Chiral Ferrocenylphosphines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 1138. ([Lien](#)).
- (171) Ye, B.; Cramer, N. Chiral Cyclopentadienyl Ligands as Stereocontrolling Element in Asymmetric C–H Functionalization. *Science* **2012**, *338*, 504. ([Lien](#)).
- (172) Ye, B.; Cramer, N. A Tunable Class of Chiral Cp Ligands for Enantioselective Rhodium(III)-Catalyzed C–H Allylations of Benzamides. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 636. ([Lien](#)).
- (173) Gotoh, H.; Masui, R.; Ogino, H.; Shoji, M.; Hayashi, Y. Enantioselective Ene Reaction of Cyclopentadiene and  $\alpha,\beta$ -Enals Catalyzed by a Diphenylprolinol Silyl Ether. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7007. ([Lien](#)).
- (174) Gotoh, H.; Masui, R.; Ogino, H.; Shoji, M.; Hayashi, Y. Enantioselective Ene Reaction of Cyclopentadiene and  $\alpha,\beta$ -Enals Catalyzed by a Diphenylprolinol Silyl Ether. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6853. ([Lien](#)).
- (175) Gotoh, H.; Ogino, H.; Ishikawa, H.; Hayashi, Y. One-Pot Synthesis of Chiral Bicyclo[3.3.0]Octatrienes Using Diphenylprolinol Silyl Ether-Mediated Ene-Type Reaction. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 4894. ([Lien](#)).
- (176) Wang, S.-G.; Park, S. H.; Cramer, N. A Readily Accessible Class of Chiral Cp Ligands and Their Application in RuII-Catalyzed Enantioselective Syntheses of Dihydrobenzoindoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5459. ([Lien](#)).
- (177) Wiesler, S.; Younas, S. L.; Kratzert, D.; Streuff, J. Titanocene Catalysts with Modifiable C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *919*, 121327. ([Lien](#)).
- (178) Hoveyda, A. H.; Morken, J. P. Enantioselective C–C and C–H Bond Formation Mediated or Catalyzed by Chiral Ebthi Complexes of Titanium and Zirconium. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1262. ([Lien](#)).
- (179) Wild, F. R. W. P.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. Ansa-Metallocene Derivatives IV. Synthesis and Molecular Structures of Chiral Ansa-Titanocene Derivatives with Bridged Tetrahydroindenyl Ligands. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233. ([Lien](#)).
- (180) Kaminsky, W.; Külper, K.; Brintzinger, H. H.; Wild, F. R. W. P. Polymerization of Propene and Butene with a Chiral Zirconocene and Methylalumoxane as Cocatalyst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507. ([Lien](#)).
- (181) Ewen, J. A.; Haspeslach, L.; Atwood, J. L.; Zhang, H. Crystal Structures and Stereospecific Propylene Polymerizations with Chiral Hafnium Metallocene Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544. ([Lien](#)).
- (182) Coates, G. W.; Waymouth, R. M. Enantioselective Cyclopolymerization: Optically Active Poly(Methylene-1,3-Cyclopentane). *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6270. ([Lien](#)).
- (183) Kaminsky, W.; Ahlers, A.; Möller-Lindenhof, N. Asymmetric Oligomerization of Propene and 1-Butene with a Zirconocene/Alumoxane Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216. ([Lien](#)).
- (184) Pino, P.; Cioni, P.; Wei, J. Asymmetric Hydrooligomerization of Propylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6189. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (185) Kovyazin, P. V.; Abdullin, I. N.; Parfenova, L. V. Diastereoselective Synthesis of Functionally Substituted Alkene Dimers and Oligomers, Catalysed by Chiral Zirconocenes. *Catal. Commun.* **2019**, *119*, 144. ([Lien](#)).
- (186) Nakashima, T.; Nakayama, Y.; Shiono, T.; Tanaka, R. Neutral, Noncoordinating, and Hydrocarbon-Soluble Protic Cocatalyst for Olefin Polymerization. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 865. ([Lien](#)).
- (187) Collins, S.; Kuntz, B. A.; Hong, Y. Additions of Chiral Allyltitanocenes to Aldehydes: Diastereoselective Synthesis of Homoallylic Alcohols with a Recyclable Chiral Transition Metal Reagent. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4154. ([Lien](#)).
- (188) Justicia, J.; Sancho-Sanz, I.; Álvarez-Manzaneda, E.; Oltra, J. E.; Cuerva, J. M. Efficient Propargylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Titanocene(III). *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2295. ([Lien](#)).
- (189) Estévez, R. E.; Justicia, J.; Bazdi, B.; Fuentes, N.; Paradas, M.; Choquesillo-Lazarte, D.; García-Ruiz, J. M.; Robles, R.; Gansäuer, A.; Cuerva, J. M.; Oltra, J. E. Ti-Catalyzed Barbier-Type Allylations and Related Reactions. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15*, 2774. ([Lien](#)).
- (190) Gruber-Woelfler, H.; Khinast, J. G.; Flock, M.; Fischer, R. C.; Sassmannshausen, J.; Stanoeva, T.; Gescheidt, G. Titanocene-Catalyzed Hydrosilylation of Imines: Experimental and Computational Investigations of the Catalytically Active Species. *Organometallics* **2009**, *28*, 2546. ([Lien](#)).
- (191) Muñoz-Bascón, J.; Hernández-Cervantes, C.; Padial, N. M.; Álvarez-Corral, M.; Rosales, A.; Rodríguez-García, I.; Oltra, J. E. Ti-Catalyzed Straightforward Synthesis of Exocyclic Allenes. *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 801. ([Lien](#)).
- (192) Kutsumura, N.; Matsubara, Y.; Honjo, T.; Ohgiya, T.; Nishiyama, S.; Saito, T. Total Synthesis of (-)-5,6-Seco-Germacrane Lactone. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2382. ([Lien](#)).
- (193) Leijendekker, L. H.; Weweler, J.; Leuther, T. M.; Kratzert, D.; Streuff, J. Development, Scope, and Applications of Titanium(III)-Catalyzed Cyclizations to Aminated N-Heterocycles. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 3382. ([Lien](#)).
- (194) Grossman, R. B.; Davis, W. M.; Buchwald, S. L. Enantioselective, Zirconium-Mediated Synthesis of Allylic Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2321. ([Lien](#)).
- (195) Rheingold, A. L.; Robinson, N. P.; Whelan, J.; Bosnich, B. Preparation and Properties of Chiral Titanocene and Zirconocene Dichloride Complexes of a Chiral Ligand. *Organometallics* **1992**, *11*, 1869. ([Lien](#)).
- (196) Halterman, R. L.; Ramsey, T. M.; Pailles, N. A.; Khan, M. A. Application of the Double Pauson-Khand Cyclization to the Synthesis of Bis(Cyclopentadienes): Preparation of Phenyl-Bridged Bis(Tetrahydroindenyl)Titanium and Zirconium Dichlorides. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 43. ([Lien](#)).
- (197) Halterman, R. L.; Tretyakov, A.; Khan, M. A. Synthesis and Structure of [1,2-Bis(1-Indenyl)Benzene]Titanium and Zirconium Dichlorides. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *568*, 41. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (198) Miyake, S.; Okumura, Y.; Inazawa, S. Highly Isospecific Polymerization of Propylene with Unsymmetrical Metallocene Catalysts. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3074. ([Lien](#)).
- (199) Atovmyan, L.; Mkoyan, S.; Urazowski, I.; Broussier, R.; Ninoreille, S.; Perron, P.; Gautheron, B. Novel Chiral Ansa-Metallocene Complexes of Titanium and Zirconium with a Semirigid Bridge. *Organometallics* **1995**, *14*, 2601. ([Lien](#)).
- (200) Gibis, K.-L.; Helmchen, G.; Huttner, G.; Zsolnai, L. Enantiomerically Pure C<sub>2</sub>-Symmetric Bridged Ferrocene and Titanocene Derivatives. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 181. ([Lien](#)).
- (201) Colletti, S. L.; Halterman, R. L. Asymmetric Synthesis and Metalation of a Binaphthylcyclopentadiene, a C<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Cyclopentadiene. *Organometallics* **1991**, *10*, 3438. ([Lien](#)).
- (202) Herrmann, G. S.; Alt, H. G.; Rausch, M. D. ansa-Titanocen- und Zirconocenkomplexe mit asymmetrisch substituierter Kohlenstoffbrücke. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *401*, C5. ([Lien](#)).
- (203) Hollis, T. K.; Rheingold, A. L.; Robinson, N. P.; Whelan, J.; Bosnich, B. Preparation and Properties of (S,S)-[Ti((R,R)-Cyclacene)Cl<sub>2</sub>], a Chiral Strapped Bent Metallocene. *Organometallics* **1992**, *11*, 2812. ([Lien](#)).
- (204) Tacke, M.; Allen, L. T.; Cuffe, L.; Gallagher, W. M.; Lou, Y.; Mendoza, O.; Müller-Bunz, H.; Rehmann, F.-J. K.; Sweeney, N. Novel Titanocene Anti-Cancer Drugs Derived from Fulvenes and Titanium Dichloride. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2242. ([Lien](#)).
- (205) Halterman, R. L.; Ramsey, T. M. Preparation of 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Diyl Bridged Ansa-Bis( Annulated Cyclopentadienyl) Titanium and -Zirconium Dichloride Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 225. ([Lien](#)).
- (206) Halterman, R. L.; Combs, D.; Kihega, J. G.; Khan, M. A. Synthesis of Ansa-2,2'-Bis[(4,7-Dimethyl-Inden-1-Yl)Methyl]-1,1'-Binaphthyl and Nsa-2,2'-Bis[(4,5,6,7-Tetrahydroinden-1-Yl)Methyl]-1,1'-Binaphthyltitanium and -Zirconium Dichlorides. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 163. ([Lien](#)).
- (207) Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A. The First Example of an Ethylene-Selective Soluble Ziegler Catalyst of the Zirconocene Class. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511. ([Lien](#)).
- (208) Kaminsky, W.; Rabe, O.; Schauwienold, A.-M.; Schupfner, G. U.; Hanss, J.; Kopf, J. Crystal Structure and Propene Polymerization Characteristics of Bridged Zirconocene Catalysts. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 181. ([Lien](#)).
- (209) Bau, M. A.; Wiesler, S.; Younas, S. L.; Streuff, J. Strategies for the Synthesis of Chiral Carbon-Bridged Group IV Ansa-Metallocenes. *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 10531. ([Lien](#)).
- (210) Jutzi, P.; Dahlhaus, J. Dimethylaminoalkyl and Methoxyalkyl Substituted Tetramethylcyclopentadienes: Synthesis of Novel Polydentate Ligands. *Synthesis* **1993**, *1993*, 684. ([Lien](#)).
- (211) Beckhaus, R.; Oster, J.; Ganter, B.; Englert, U. Vinyltitanium Complexes Containing the [2-(N,N-Dimethylamino)Ethyl]Tetramethylcyclopentadienyl

## Bibliographie

- Ligand Cp\*<sub>2</sub>N. Generation and Reactivity of the Vinylidene Intermediate [(Cp\*<sub>2</sub>N)(Cp\*)TiCCH<sub>2</sub>] (Cp\*<sub>2</sub>N = H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, Cp\* = H<sub>5</sub>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). *Organometallics* **1997**, *16*, 3902. ([Lien](#)).
- (212) Kauffmann, T.; Ennen, J.; Lhotak, H.; Rensing, A.; Steinseifer, F.; Woltermann, A. Coupling of Well-Established Organotransition Metal Chemistry Donor Groups to Multielectron Ligands. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 328. ([Lien](#)).
- (213) Graham, T. W.; Llamazares, A.; McDonald, R.; Cowie, M. ((Diaryl- and Dialkylphosphino)Alkyl)Cyclopentadienyl Ligands and Their Use in the Preparation of Heterobinuclear Ti/Mo and Zr/Mo Complexes. *Organometallics* **1999**, *18*, 3490. ([Lien](#)).
- (214) Albert, J.; Cadena, J. M.; Granell, J.; Muller, G.; Panyella, D.; Sañudo, C. Resolution of Secondary Phosphanes Chiral at Phosphorus by Means of Palladium Metallacycles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1283. ([Lien](#)).
- (215) Stone, K. J.; Little, R. D. An Exceptionally Simple and Efficient Method for the Preparation of a Wide Variety of Fulvenes. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1849. ([Lien](#)).
- (216) Schore, N. E.; LaBelle, B. E. Reactions of [(Diphenylphosphino)Methyl]Lithium with Dimethylfulvene. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2306. ([Lien](#)).
- (217) Thiele, J. Ueber Ketonreactionen Bei Dem Cyclopentadien. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33* (1), 666–673. ([Lien](#)).
- (218) Neuenschwander, M.; Iseli, R. Synthese von Fulvenen Über 1-Chloralkyl-Acetate. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 1061. ([Lien](#)).
- (219) Angus, H. J. F.; Blair, J. M.; Bryce-Smith, D. 407. Liquid-Phase Photolysis. Part III. Isomerisation of Benzene and Some Benzene Derivatives to Fulvenes. *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, *0*, 2003. ([Lien](#)).
- (220) Murphy, D. M.; Caretti, I.; Carter, E.; Fallis, I. A.; Göbel, M. C.; Landon, J.; Doorslaer, S. V.; Willock, D. J. Visualizing Diastereomeric Interactions of Chiral Amine–Chiral Copper Salen Adducts by EPR Spectroscopy and DFT. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6944. ([Lien](#)).
- (221) Connelly, S. J.; Kaminsky, W.; Heinekey, D. M. Structure and Solution Reactivity of (Triethylsilylium)Triethylsilane Cations. *Organometallics* **2013**, *32*, 7478. ([Lien](#)).
- (222) Nava, M.; Reed, C. A. Triethylsilyl Perfluoro-Tetraphenylborate, [Et<sub>3</sub>Si<sup>+</sup>][F<sub>20</sub>-BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>], a Widely Used Nonexistent Compound. *Organometallics* **2011**, *30*, 4798. ([Lien](#)).
- (223) Borkowsky, S. L.; Baenziger, N. C.; Jordan, R. F. Generation and Reactivity of Titanocene Benzyl Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Ph)(L)<sup>+</sup> Complexes. Oxidation and Protonolysis Chemistry of Cp<sub>2</sub>Ti(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>. *Organometallics* **1993**, *12*, 486. ([Lien](#)).
- (224) Horton, A. D.; Frijns, J. H. G. BPh as a Ligand in Cationic Zirconium Complexes: Novel Bonding Mode and Fluxionality. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1152. ([Lien](#)).
- (225) Lan, J. Y.; Schuster, G. B. Photoalkylation of Dicyanoarenes with Alkyltriphenylborate Salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6710. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (226) Murphy, S. T.; Zou, C.; Miers, J. B.; Ballew, R. M.; Dlott, D. D.; Schuster, G. B. Tetraarylborates {[Ar]4B-}: Estimation of Oxidation Potentials and Reorganization Energies from Electron-Transfer Rates. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13152. ([Lien](#)).
- (227) Grinevich, O.; Serguievski, P.; Sarker, A. M.; Zhang, W.; Mejiritski, A.; Neckers, D. C. Relative Activity of Possible Initiating Species Produced from Photolysis of Tetraphenyl and Triphenylbutyl Borates As Measured by Fluorescence Probe Techniques. *Macromolecules* **1999**, *32*, 328. ([Lien](#)).
- (228) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29*, 2176. ([Lien](#)).
- (229) Moulton, C. J.; Shaw, B. L. Transition Metal–Carbon Bonds. Part XLII. Complexes of Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium with the Tridentate Ligand 2,6-Bis[(Di-*t*-Butylphosphino)Methyl]Phenyl. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, *11*, 1020. ([Lien](#)).
- (230) Albrecht, M.; van Koten, G. Platinum Group Organometallics Based on “Pincer” Complexes: Sensors, Switches, and Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750. ([Lien](#)).
- (231) Peris, E.; Crabtree, R. H. Key Factors in Pincer Ligand Design. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1959. ([Lien](#)).
- (232) Esarte Palomero, O.; Jones, R. A. Accessing Pentagonal Bipyramidal Geometry with Pentadentate Pincer Amido-Bis(Amidate) Ligands in Group IV and V Early Transition Metal Complexes. *Organometallics* **2020**, *39*, 3689. ([Lien](#)).
- (233) Kar, S.; Milstein, D. Oxidation of Organic Compounds Using Water as the Oxidant with H<sub>2</sub> Liberation Catalyzed by Molecular Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2304. ([Lien](#)).
- (234) Zhao, N.; Hou, G.; Deng, X.; Zi, G.; Walter, M. D. Group 4 Metal Complexes with New Chiral Pincer NHC-Ligands: Synthesis, Structure and Catalytic Activity. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8261. ([Lien](#)).
- (235) Gafurov, Z. N.; Kantyukov, A. O.; Kagilev, A. A.; Kagileva, A. A.; Sakhapov, I. F.; Mikhailov, I. K.; Yakhvarov, D. G. Recent Advances in Chemistry of Unsymmetrical Phosphorus-Based Pincer Nickel Complexes: From Design to Catalytic Applications. *Molecules* **2021**, *26*, 4063. ([Lien](#)).
- (236) Wang, Y.; Huang, Z.; Liu, G.; Huang, Z. A New Paradigm in Pincer Iridium Chemistry: PCN Complexes for (De)Hydrogenation Catalysis and Beyond. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2148. ([Lien](#)).
- (237) Gragert, M. M.; Tomov, A. K.; Bettonville, S.; Pannier, G.; White, A. J. P.; Britovsek, G. J. P. Biaryl Group 4 Metal Complexes as Non-Metallocene Catalysts for Polyethylene with Long Chain Branching. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 4088. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (238) Moya, S. A.; Negrete-Vergara, C.; Brown, K.; Artigas, V.; Fuentealba, M.; Guerchais, V.; Aguirre, P. Transfer Hydrogenation of N-Benzylideneaniline Catalyzed by Ruthenium Complexes with Pincer-Type Phosphorus Nitrogen Ligands Using Propan-2-ol as the Hydrogen Source. *Catal. Commun.* **2017**, *99*, 150. ([Lien](#)).
- (239) Jiang, Y.; Jiang, Q.; Zhu, G.; Zhang, X. Highly Effective NPN-Type Tridentate Ligands for Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 215. ([Lien](#)).
- (240) Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P. Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium(III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. *Organometallics* **2011**, *30*, 3549. ([Lien](#)).
- (241) Normand, A. T.; Carrizo, E. D. S.; Magnoux, C.; Lobato, E.; Cattey, H.; Richard, P.; Brandès, S.; Devillers, C. H.; Romieu, A.; Gendre, P. L.; Fleurat-Lessard, P. Reappraising Schmidpeter's Bis(Iminophosphoranyl)Phosphides: Coordination to Transition Metals and Bonding Analysis. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 253. ([Lien](#)).
- (242) Harder, S. Geminal Dianions Stabilized by Phosponium Substituents. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (11), 1252–1267. ([Lien](#)).
- (243) Cantat, T.; Mézailles, N.; Auffrant, A.; Floch, P. L. Bis-Phosphorus Stabilised Carbene Complexes. *Dalton Trans.* **2008**, *15*, 1957. ([Lien](#)).
- (244) Panda, T. K.; Roesky, P. W. Main-Group and Transition-Metal Complexes of Bis(Phosphinimino)Methanides. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2782. ([Lien](#)).
- (245) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Wooles, A. J. Early Metal Bis(Phosphorus-Stabilised)Carbene Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2164. ([Lien](#)).
- (246) Fustier-Boutignon, M.; Nebra, N.; Mézailles, N. Geminal Dianions Stabilized by Main Group Elements. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8555. ([Lien](#)).
- (247) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Kasani, A.; McDonald, R. Novel Metal–Carbon Multiply Bonded Twelve-Electron Complexes of Ti and Zr Supported by a Bis(Phosphoranimine) Chelate. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5805. ([Lien](#)).
- (248) Kasani, A.; Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Li]<sub>2</sub>: A Dilithium Dianionic Methanide Salt with an Unusual Li<sub>4</sub>C<sub>2</sub> Cluster Structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1483. ([Lien](#)).
- (249) Ong, C. M.; Stephan, D. W. Lithiations of Bis-Diphenyl-N-Trimethylsilylphosphiniminomethane: An X-Ray Structure of a 1,1-Dilithiomethane Derivative. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2939. ([Lien](#)).
- (250) Normand, A. T.; Massard, A.; Richard, P.; Canovas, C.; Balan, C.; Picquet, M.; Auffrant, A.; Gendre, P. L. Titanium Imido Complexes Stabilised by Bis(Iminophosphoranyl)Methanide Ligands: The Influence of N-Substituents on Solution Dynamics and Reactivity. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15098. ([Lien](#)).
- (251) Wooles, A. J.; Gregson, M.; Cooper, O. J.; Middleton-Gear, A.; Mills, D. P.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Liddle, S. T. Group 1 Bis(Iminophosphorano)Methanides, Part 1: N-Alkyl and Silyl Derivatives of the Sterically Demanding Methanes

## Bibliographie

- H<sub>2</sub>C(PPh<sub>2</sub>NR)<sub>2</sub> (R = Adamantyl and Trimethylsilyl). *Organometallics* **2011**, *30*, 5314. ([Lien](#)).
- (252) Liddle, S. T.; Mills, D. P.; Wooles, A. J. Bis(Phosphorus-Stabilised)Methanide and Methandiide Derivatives of Group 1&#8211;5 and f-Element Metals. In *Organometallic Chemistry*; Fairlamb, I. J. S., Lynam, J. M., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2010, *36*, 29. ([Lien](#)).
- (253) Al-Benna, S.; Sarsfield, M. J.; Thornton-Pett, M.; Ormsby, D. L.; Maddox, P. J.; Brès, P.; Bochmann, M. Sterically Hindered Iminophosphorane Complexes of Vanadium, Iron, Cobalt and Nickel: A Synthetic, Structural and Catalytic Study. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *23*, 4247. ([Lien](#)).
- (254) Li, J.; Zhao, J.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Ma, G.; Cavell, R. G. Synthesis, Structures and Reactivity of Bis(Iminophosphorano)Methanide Chelate Complexes with Transition Metal of Cobalt, Nickel, Palladium and Iridium. *Polyhedron* **2019**, *168*, 101. ([Lien](#)).
- (255) Appel, R.; Ruppert, I. Darstellung silylierter Alkylen-bisiminophosphorane und ihre Cyclisierung mit Phosphor(V)-fluoriden. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *406*, 131. ([Lien](#)).
- (256) Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Monomeric Alkali Metal (Li, Na, K) Complexes of Bis(Iminophosphorano)Methanides. *Organometallics* **2001**, *20*, 1451. ([Lien](#)).
- (257) Haaland, A. Covalent versus Dative Bonds to Main Group Metals, a Useful Distinction. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992. ([Lien](#)).
- (258) Scharf, L. T.; Andrada, D. M.; Frenking, G.; Gessner, V. H. The Bonding Situation in Metalated Ylides. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23*, 4422. ([Lien](#)).
- (259) Nevil Vincent Sidgwick. *The Electronic Theory Of Valency*; Oxford At The Clarendon Press, **1927**.
- (260) Cavell, R. G.; Kamalesh Babu, R. P.; Aparna, K. Early Transition Metal and Lanthanide Bis(Iminophosphorano)Methandiide Complexes; ‘Pincer’ and Bridging Bis(Phosphorus) Metal Carbenes. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 158. ([Lien](#)).
- (261) Kamalesh Babu, R. P.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Nucleophilic Reactivity of the Multiply Bonded Carbon Center in Group 4–Pincer Bis(Iminophosphorano)Methandiide Complexes. *Organometallics* **2000**, *19*, 3462. ([Lien](#)).
- (262) Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, A. E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S. Covalent Radii Revisited. *Dalton Trans.* **2008**, *21*, 2832. ([Lien](#)).
- (263) Alvarez, S. A Cartography of the van Der Waals Territories. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617. ([Lien](#)).
- (264) Wei, P.; Stephan, D. W. Structural Isomers of the Chromium Bis(Phosphoranimine)Methanide Complex [(HC(PPh<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)Cr(μ-Cl)]<sub>2</sub>. *Organometallics* **2002**, *21*, 1308. ([Lien](#)).



## Bibliographie

- (265) Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Chromium Bis(Phosphoranimine) Complexes; Bridging Chromium Carbenes with No CO or Cp Supporting Ligands†. *Chem. Commun.* **1999**, 19, 1993. ([Lien](#)).
- (266) Leung, W.-P.; So, C.-W.; Wang, J.-Z.; Mak, T. C. W. A Novel Synthesis of Metallogermacyclopropane and Molybdenum Bis(Iminophosphorano)Carbene Complexes from Bisgermavinylidene. *Chem. Commun.* **2003**, 2, 248. ([Lien](#)).
- (267) Hill, M. S.; Hitchcock, P. B. Three-Coordinate Bis(Phosphinimino)Methanide Derivatives of 'Open Shell' [M(II)] (M=Mn, Fe, Co) Transition Metals. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 3163. ([Lien](#)).
- (268) Bibal, C.; Smurnyy, Y. D.; Pink, M.; Caulton, K. G. Exceptionally Facile CO Addition to a Saturated Ruthenium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8944. ([Lien](#)).
- (269) Panda, T. K.; Roesky, P. W.; Larsen, P.; Zhang, S.; Wickleder, C. Reactions of Potassium Bis(Phosphinimino)Methanide with Group 11 Compounds. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7503. ([Lien](#)).
- (270) Kasani, A.; McDonald, R.; Cavell, R. G. Structure and Reactivity of a Methyl Zinc Bis(Iminophosphorano)Methanide Chelate Complex. *Organometallics* **1999**, 18, 3775. ([Lien](#)).
- (271) Bollwein, T.; Westerhausen, M.; Pfitzner, A. Zinc Bis[ $\mu$ -N,N'-Chlorozinc-Bis(N-Trimethylsilylimino- Diphenylphosphoranyl)- Methanediide]: A Zinc Derivative of a Geminal Carbodianion. *Z. Für Naturforschung B* **2003**, 58, 493. ([Lien](#)).
- (272) Fang, M.; Jones, N. D.; Friesen, K.; Lin, G.; Ferguson, M. J.; McDonald, R.; Lukowski, R.; Cavell, R. G. Bimetallic, Spirocyclic, Methylene-Bridged Carbene Complexes of Rhodium and Palladium Derived by Stepwise Metalations of Lithiated Bis(Diphenylphosphoranotrimethylsilylimido)Methandiide. *Organometallics* **2009**, 28, 1652. ([Lien](#)).
- (273) Chipman, J. A.; Berry, J. F. Paramagnetic Metal–Metal Bonded Heterometallic Complexes. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 2409. ([Lien](#)).
- (274) Pauling, L. Atomic Radii and Interatomic Distances in Metals. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542. ([Lien](#)).
- (275) Eisenhart, R. J.; Clouston, L. J.; Lu, C. C. Configuring Bonds between First-Row Transition Metals. *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2885. ([Lien](#)).
- (276) Delferro, M.; Marks, T. J. Multinuclear Olefin Polymerization Catalysts. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2450. ([Lien](#)).
- (277) Park, J.; Hong, S. Cooperative Bimetallic Catalysis in Asymmetric Transformations. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6931. ([Lien](#)).
- (278) Bratko, I.; Gómez, M. Polymetallic Complexes Linked to a Single-Frame Ligand: Cooperative Effects in Catalysis. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10664. ([Lien](#)).
- (279) Liu, S.; Motta, A.; Delferro, M.; Marks, T. J. Synthesis, Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium–Chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 8830. ([Lien](#)).
- (280) Mata, J. A.; Hahn, F. E.; Peris, E. Heterometallic Complexes, Tandem Catalysis and Catalytic Cooperativity. *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1723. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (281) Cooper, B. G.; Napoline, J. W.; Thomas, C. M. Catalytic Applications of Early/Late Heterobimetallic Complexes. *Catal. Rev.* **2012**, *54*, 1. ([Lien](#)).
- (282) Wheatley, N.; Kalck, P. Structure and Reactivity of Early–Late Heterobimetallic Complexes. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379. ([Lien](#)).
- (283) Naina, V. R.; Krätschmer, F.; Roesky, P. W. Selective Coordination of Coinage Metals Using Orthogonal Ligand Scaffolds. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5332. ([Lien](#)).
- (284) Slaughter, L. M.; Wolczanski, P. T.  $\text{Ti}(\mu\text{:H1,H1-OCMe}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Rh}$  Has a Cylindrically Symmetric Triple Bond. *Chem. Commun.* **1997**, *21*, 2109. ([Lien](#)).
- (285) Gade, L. H. Highly Polar Metal–Metal Bonds in “Early–Late” Heterodimetallic Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2658. ([Lien](#)).
- (286) Han, H.; Johnson, S. A. Bridged Dinuclear Tripodal Tris(Amido)Phosphane Complexes of Titanium and Zirconium as Diligating Building Blocks for Organometallic Polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 471. ([Lien](#)).
- (287) Han, H.; Elsmaili, M.; Johnson, S. A. Diligating Tripodal Amido-Phosphine Ligands: The Effect of a Proximal Antipodal Early Transition Metal on Phosphine Donor Ability in a Building Block for Heterometallic Complexes. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7435. ([Lien](#)).
- (288) Friedrich, S.; Memmler, H.; Gade, L. H.; Li, W.-S.; Scowen, I. J.; McPartlin, M.; Housecroft, C. E. Stabilizing Heterobimetallic Complexes Containing Unsupported Ti–M Bonds (M = Fe, Ru, Co): The Nature of Ti–M Donor–Acceptor Bonds. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2433. ([Lien](#)).
- (289) Jansen, G.; Schubart, M.; Findeis, B.; Gade, L. H.; Scowen, I. J.; McPartlin, M. Unsupported Ti–Co and Zr–Co Bonds in Heterobimetallic Complexes: A Theoretical Description of Metal–Metal Bond Polarity. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7239. ([Lien](#)).
- (290) Coles, N. T.; Gasperini, D.; Provis-Evans, C. B.; Mahon, M. F.; Webster, R. L. Heterobimetallic Complexes of 1,1-Diphosphineamide Ligands. *Organometallics* **2021**, *40*, 148. ([Lien](#)).
- (291) Ferguson, G. S.; Wolczanski, P. T.; Parkanyi, Laszlo.; Zonneville, M. C. Synthesis and Reactivity of Heterobimetallic “A-Frames” and Rhodium–Zirconium Bonded Complexes: Structure of  $\text{Cp}^*\text{Zr}(\mu\text{-OCH}_2\text{Ph}_2\text{P})_2\text{RhMe}_2$ . *Organometallics* **1988**, *7*, 1967. ([Lien](#)).
- (292) Braunschweig, H.; Kollann, C.; Rais, D. Transition-Metal Complexes of Boron – New Insights and Novel Coordination Modes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254. ([Lien](#)).
- (293) Burlitch, J. M.; Leonowicz, M. E.; Petersen, R. B.; Hughes, R. E. Coordination of Metal Carbonyl Anions to Triphenylaluminum, -Gallium, and -Indium and the Crystal Structure of Tetraethylammonium Triphenyl(( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)Dicarbonyliron)Aluminate(Fe–Al). *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097. ([Lien](#)).
- (294) Making Sense of Organometallic Complexes. In *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley & Sons, Ltd, **2014**, 40. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (295) Krogman, J. P.; Gallagher, J. R.; Zhang, G.; Hock, A. S.; Miller, J. T.; Thomas, C. M. Assignment of the Oxidation States of Zr and Co in a Highly Reactive Heterobimetallic Zr/Co Complex Using X-Ray Absorption Spectroscopy (XANES). *Dalton Trans.* **2014**, 43, 13852. ([Lien](#)).
- (296) Greenwood, B. P.; Rowe, G. T.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Metal–Metal Multiple Bonds in Early/Late Heterobimetallics Support Unusual Trigonal Monopyramidal Geometries at Both Zr and Co. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 44. ([Lien](#)).
- (297) Greenwood, B. P.; Forman, S. I.; Rowe, G. T.; Chen, C.-H.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Multielectron Redox Activity Facilitated by Metal–Metal Interactions in Early/Late Heterobimetallics: Co/Zr Complexes Supported by Phosphinoamide Ligands. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 6251. ([Lien](#)).
- (298) Krogman, J. P.; Thomas, C. M. Metal–Metal Multiple Bonding in C<sub>3</sub>-Symmetric Bimetallic Complexes of the First Row Transition Metals. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5115. ([Lien](#)).
- (299) Wu, B.; Gramigna, K. M.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Heterobimetallic Ti/Co Complexes That Promote Catalytic N–N Bond Cleavage. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10909. ([Lien](#)).
- (300) Wu, B.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. A Heterobimetallic Complex Featuring a Ti–Co Multiple Bond and Its Application to the Reductive Coupling of Ketones to Alkenes. *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2044. ([Lien](#)).
- (301) Schmidpeter, A.; Burget, G. Octaphenyl-1,5,2λ5,3,4λ5, 7,8λ5-Diazahexaphosphocin. *Angew. Chem.* **1985**, 97, 602. ([Lien](#)).
- (302) Blake, A. J.; Collier, P. E.; Dunn, S. C.; Li, W.-S.; Mountford, P.; Shishkin, O. V. Synthesis and Imido-Group Exchange Reactions of tert-Butylimidotitanium complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 9, 1549. ([Lien](#)).
- (303) Dutartre, M.; Bayardon, J.; Jugé, S. Applications and Stereoselective Syntheses of P-Chirogenic Phosphorus Compounds. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5771. ([Lien](#)).
- (304) Normand, A. T.; Bonnin, Q.; Brandès, S.; Richard, P.; Fleurat-Lessard, P.; Devillers, C. H.; Balan, C.; Le Gendre, P.; Kehr, G.; Erker, G. The Taming of Redox-Labile Phosphidotitanocene Cations. *Chem. – Eur. J.* **2019**, 25, 2803. ([Lien](#)).
- (305) Pernik, I.; Hooper, J. F.; Chaplin, A. B.; Weller, A. S.; Willis, M. C. Exploring Small Bite-Angle Ligands for the Rhodium-Catalyzed Intermolecular Hydroacylation of β-S-Substituted Aldehydes with 1-Octene and 1-Octyne. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2779. ([Lien](#)).
- (306) Cristóbal-Lecina, E.; Costantino, A. R.; Grabulosa, A.; Riera, A.; Verdaguer, X. Rhodium-Catalyzed Pauson–Khand Reaction Using a Small-Bite-Angle P-Stereogenic C<sub>1</sub>-Diphosphine Ligand. *Organometallics* **2015**, 34, 49893. ([Lien](#)).
- (307) Zhang, H.; Wu, B.; Marquard, S. L.; Litle, E. D.; Dickie, D. A.; Bezpalko, M. W.; Foxman, B. M.; Thomas, C. M. Investigation of Ketone C=O Bond Activation Processes by Heterobimetallic Zr/Co and Ti/Co Tris(Phosphinoamide) Complexes. *Organometallics* **2017**, 36, 3498. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (308) Kreter, P. E.; Meek, D. W.; Christoph, G. G. Synthesis and Structure of  $[\text{Rh}_4(\text{CO})_5(\mu\text{-PPh}_2)_5]^-$ , a Completely Phosphide Bridged Tetrairidium Cluster. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, C27. ([Lien](#)).
- (309) Fryzuk, M. D.; Joshi, K.; Chadha, R. K.; Rettig, S. J. Thermal and Photochemical Transformations of Organoiridium Phosphide Complexes. Mechanistic Studies on Carbon-Phosphorus Bond Formation to Generate Cyclometalated Hydride Complexes by  $\alpha$ -Hydride Abstraction. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8724. ([Lien](#)).
- (310) Gloaguen, Y.; Jacobs, W.; de Bruin, B.; Lutz, M.; van der Vlugt, J. I. Reactivity of a Mononuclear Iridium(I) Species Bearing a Terminal Phosphido Fragment Embedded in a Triphosphorus Ligand. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1682. ([Lien](#)).
- (311) Naicker, D.; Friedrich, H. B.; Pansuriya, P. B. Iridium and Rhodium "PNP" Aminodiphosphine Complexes Used as Catalysts in the Oxidation of Styrene. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 31005. ([Lien](#)).
- (312) Malchau, C.; Loose, F.; Mees, Y.; Duppe, J.; Sun, Y.; Niedner-Schatteburg, G.; Thiel, W. R. Electronic Properties of a Cationic Triphenylphosphine Ligand Decorated with a  $(\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}$  Group in Late-Transition-Metal Complexes. *Organometallics* **2020**, *39*, 3335. ([Lien](#)).
- (313) Lungu, D.; Bîrzo, R. M.; Goers, C.; Bartsch, R.; du Mont, W.-W.; Daniliuc, C.; Jones, P. G. Serendipitous CO- and RhI-Induced  $\pi$ -Coupling of Bidentate Phosphaalkenes with Expulsion of Bis(trimethylsilyl)ketene Leading to RhIII-Coordinated Dianionic Tetradentate Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 700. ([Lien](#)).
- (314) Dahlenburg, L.; Höck, N.; Berke, H. Oligophosphan-Liganden, XXIX. Chelatphosphan-stabilisierte Rhodium(I)-Komplexe mit terminalen Phosphido-Liganden: Synthese, Reaktionen und Elektronenstruktur. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2083. ([Lien](#)).
- (315) Fei, Z.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. On the Reactivity of the Iminodiphosphane  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{o-CN})\text{N}=\text{PPh}_2\text{-PPh}_2$ : Fragmentation Versus Isomerisation. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 530. ([Lien](#)).
- (316) Fei, Z.; Ang, W. H.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Complexation Associated Rearrangement of Iminobiphosphines to Diphosphinoamines. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 2635. ([Lien](#)).
- (317) Boulens, P.; Lutz, M.; Jeanneau, E.; Olivier-Bourbigou, H.; Reek, J. N. H.; Breuil, P.-A. R. Iminobiphosphines to (Non-)Symmetrical Diphosphinoamine Ligands: Metal-Induced Synthesis of Diphosphorus Nickel Complexes and Application in Ethylene Oligomerisation Reactions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3754. ([Lien](#)).
- (318) Haddow, M. F.; Jaltai, J.; Hanton, M.; Pringle, P. G.; Rush, L. E.; Sparkes, H. A.; Woodall, C. H. Aminophobanes: Hydrolytic Stability, Tautomerism and Application in Cr-Catalysed Ethene Oligomerisation. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 2294. ([Lien](#)).
- (319) Ascenso, J. R.; de Azevedo, C. G.; Dias, A. R.; Duarte, M. T.; Eleutério, I.; Ferreira, M. J.; Gomes, P. T.; Martins, A. M. Amido- and Imido-Ethylpyridine

## Bibliographie

- Titanium Complexes. Crystal Structure of  $\{Ti[NCH_2CH_2py]Cl_2(THF)\}_2$ . *J. Organomet. Chem.* **2001**, 632, 17. ([Lien](#)).
- (320) Thorn, D. L.; Nugent, W. A.; Harlow, R. L. Structures of  $[(CH_3)_2(t-BuN)W]_2(\mu-t-BuN)_2$  and  $[(CH_3)_2N)_2Ti]_2(\mu-t-BuN)_2$ . A Molecular Orbital Explanation of the Existence of Unsymmetrically or Symmetrically Bridging Organoimido Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 357. ([Lien](#)).
- (321) Grigsby, W. J.; Olmstead, M. M.; Power, P. P.  $(THFMgNPh)_6$  as an Imide Transfer Agent: Synthesis of Titanium and Zirconium Imido Complexes. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 173. ([Lien](#)).
- (322) Stewart, P. J.; Blake, A. J.; Mountford, P. Titanium Imido Complexes Supported by Amidinate Ligands: Synthesis, Solution Dynamics, and Solid State Structures. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3616. ([Lien](#)).
- (323) Li, Z.; Huang, J.; Yao, T.; Qian, Y.; Leng, M. Syntheses of Titanium  $\mu$ -Arylimido and  $\mu$ -Pyridylimido Complexes Bearing (Un)Substituted Cyclopentadienyl Ligand. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598, 339. ([Lien](#)).
- (324) Klimova, E. I.; Rubio, C. G.; García-Valdés, J.; Nuñez-Cruz, E.; Martínez-Klimova, E.; Beletskaya, I. P.; Flores-Álamo, M.; Sánchez García, J. J. Synthesis, Characterization and Electrochemistry of Diferrocenyl-1,3-Thiazoles, 1,3-Oxathiolanes, Benzo-[b]-1,4-Oxathiepinines and Ethyl 2-Propenethioates. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 922, 121363. ([Lien](#)).
- (325) Calow, A. D. J.; Carbó, J. J.; Cid, J.; Fernández, E.; Whiting, A. Understanding  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imine Formation from Amine Additions to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Aldehydes and Ketones: An Analytical and Theoretical Investigation. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 5163. ([Lien](#)).
- (326) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. Stereoselective Alkylation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Imines via C-H Bond Activation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5604. ([Lien](#)).
- (327) Nykaza, T. V.; Harrison, T. S.; Ghosh, A.; Putnik, R. A.; Radosevich, A. T. A Biphilic Phosphetane Catalyzes N-N Bond-Forming Cadogan Heterocyclization via PIII/PV=O Redox Cycling. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6839. ([Lien](#)).
- (328) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. a. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339. ([Lien](#)).
- (329) Sheldrick, G. M. SHELXT – Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* **2015**, 71, 3. ([Lien](#)).
- (330) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, 71, 3. ([Lien](#)).
- (331) Corbridge, D. E. C. *Chemistry, Biochemistry and Technology, Sixth Edition*, 6th ed.; CRC Press: Boca Raton, **2016**. ([Lien](#)).
- (332) Gilmour, R. Phosphorus. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Ltd, **2019**, 1. ([Lien](#)).
- (333) Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed.; A Wiley-Interscience publication; Wiley: New York, **1988**.

## Bibliographie

- (334) Gordon, B. Ouvrières et maladies professionnelles sous la IIIe République: la victoire des allumetiers français sur la nécrose phosphorée de la mâchoire. *Mouv. Soc.* **1993**, *164*, 77.
- (335) Normand, A. T.; Carrizo, E. D. S.; Magnoux, C.; Lobato, E.; Cattey, H.; Richard, P.; Brandès, S.; Devillers, C. H.; Romieu, A.; Gendre, P. L.; Fleurat-Lessard, P. Reappraising Schmidpeter's Bis(Iminophosphoranyl)Phosphides: Coordination to Transition Metals and Bonding Analysis. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 253. ([Lien](#)).
- (336) Schmidpeter, A.; Burget, G. Die Reaktion Von Alkaliphosphiden Mit Weisssem Phosphor, II Bildung Von 1,1,3,3-Tetraphenyl-Triphosphid, 2,3,4,5-Tetraphenyl-Cyclopentaphosphid Und Phenyl-Tricycloheptaphosphid. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1985**, *22*, 323. ([Lien](#)).
- (337) Schmidpeter, A.; Burget, G.; Zwaschka, F.; Sheldrick, W. S. Cyanphosphorverbindungen. IX. Cyanidabbau von weißem Phosphor zu Dicyanphosphiden und die Dicyanphosphid-Struktur. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *527*, 17. ([Lien](#)).
- (338) Schmidpeter, A.; Bürget, G. Dicyanphosphid-Reaktionen [1] / Dicyanophosphide Reactions [1]. *Z. Für Naturforschung B* **1985**, *40*, 1306. ([Lien](#)).
- (339) Binder, J. F.; Kosnik, S. C.; St Onge, P. B. J.; Macdonald, C. L. B. Synthesis of Heavy Dicyanamide Homologues from Air-Stable Precursors. *Chem. – Eur. J.* **2018**, *24*, 14644. ([Lien](#)).
- (340) Schmidpeter, A.; Lochschmidt, S.; Sheldrick, W. S. A Diphos-Complex of  $P^{\oplus}$ : The 1,1,3,3-Tetraphenyl-1 $\lambda$ 5,2 $\lambda$ 3,3 $\lambda$ 5-Triphospholenyl Cation. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 63. ([Lien](#)).
- (341) Schmidpeter, A.; Lochschmidt, S.; Burget, G.; Sheldrick, W. S. Phosphine and Phosphinite Complexes of  $P^+$  and  $P^2$ . *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1983**, *18*, 23. ([Lien](#)).
- (342) Schmidpeter, A.; Lochschmidt, S.; Sheldrick, W. S. Symmetrical and Unsymmetrical Triphosphenium Ions. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226. ([Lien](#)).
- (343) Lochschmidt, S.; Schmidpeter, A. Cyclische Triphosphenium-Ionen: Selektiver Intramolekularer Ligandenaustausch in Einer Nucleophilen Substitution Am Zweifachkoordinierten Phosphor [1] / Cyclic Triphosphenium Ions: Selective Intramolecular Exchange of Ligand in a Nucleophilic Substitution at the Two-Coordinate Phosphorus [1]. *Z. Für Naturforschung B* **1985**, *40*, 765. ([Lien](#)).
- (344) Boon, J. A.; Byers, H. L.; Dillon, K. B.; Goeta, A. E.; Longbottom, D. A. Characterization of Cyclic Triphosphenium Ions in Solution, and the Crystal and Molecular Structure of 1,1,3,3-Tetraphenyl-Tetrahydro-1,2,3-Triphosphenium Hexachlorostannate. *Heteroat. Chem.* **2000**, *11*, 226. ([Lien](#)).
- (345) Barnham, R. J.; Deng, R. M. K.; Dillon, K. B.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. Structural and  $^{31}P$  NMR Solution Studies on Some Cyclic Triphosphenium Ions and Their 2-Arsa-Analogues. *Heteroat. Chem.* **2001**, *12*, 501. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (346) Kilian, P.; Slawin, A. M. Z.; Woollins, J. D. Preparation and Structures of 1,2-Dihydro-1,2-Diphosphaacenaphthylenes and Rigid Backbone Stabilized Triphosphenium Cation. *Dalton Trans.* **2006**, *18*, 2175. ([Lien](#)).
- (347) Dillon, K. B.; Monks, P. K.; Olivey, R. J.; Karsch, H. H. The Identification of Some Novel Four-Membered Ring Cyclic Triphosphenium Ions in Solution. *Heteroat. Chem.* **2004**, *15*, 464. ([Lien](#)).
- (348) Bashforth, R.; Boyall, A. J.; Dillon, K. B.; Monks, P. K.; Potts, J. C. Formation of New Larger Ring Cyclic Triphosphenium Ions in Solution – A <sup>31</sup>P NMR Study. *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *376*, 325. ([Lien](#)).
- (349) Driess, M.; Ackermann, H.; Aust, J.; Merz, K.; Wüllen, C. von. As[P(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> as Simultaneous AsI and PI Source: Synthesis and Density Function Calculations of Planar Tetracoordinate Arsonium and Phosphonium Ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 450. ([Lien](#)).
- (350) Dube, J. W.; Macdonald, C. L. B.; Ragogna, P. J. Accessing the Coordination Chemistry of Phosphorus(I) Zwitterions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13026. ([Lien](#)).
- (351) Coffey, P. K.; Deng, R. M. K.; Dillon, K. B.; Fox, M. A.; Olivey, R. J. Platinum(II) Complexes of Cyclic Triphosphenium Ions: A <sup>31</sup>P NMR Spectroscopic and Computational Study. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9799. ([Lien](#)).
- (352) Dube, J. W.; Macdonald, C. L. B.; Ellis, B. D.; Ragogna, P. J. Synthesis of Zwitterionic Triphosphenium Transition Metal Complexes: A Boron Atom Makes The Difference. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11438. ([Lien](#)).
- (353) Dube, J. W.; Béland, V. A.; Boyle, P. D.; Ragogna, P. J. Utilizing a Zwitterionic Approach for the Synthesis of Late Transition Metal – Triphosphenium Ion Coordination Compounds. *Can. J. Chem.* **2015**, *93*, 253. ([Lien](#)).
- (354) Kosnik, S. C.; Nascimento, M. C.; Binder, J. F.; Macdonald, C. L. B. Accessing Multimetallic Complexes with a Phosphorus(I) Zwitterion. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 17080. ([Lien](#)).
- (355) Dionisi, E. M.; Binder, J. F.; LaFortune, J. H. W.; Macdonald, C. L. B. Triphosphenium Salts: Air-Stable Precursors for Phosphorus(I) Chemistry. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12115. ([Lien](#)).
- (356) Dillon, K. B.; Olivey, R. J. Methylation of Some Cyclic Triphosphenium Ions. *Heteroat. Chem.* **2004**, *15*, 150. ([Lien](#)).
- (357) Burton, J. D.; Deng, R. M. K.; Dillon, K. B.; Monks, P. K.; Olivey, R. J. Protonation of Some Cyclic Triphosphenium Ions. *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 447. ([Lien](#)).
- (358) Ellis, B. D.; Carlesimo, M.; Macdonald, C. L. B. Stabilised Phosphorus(I) and Arsenic(I) Iodide: Readily-Synthesised Reagents for Low Oxidation State Main Group Chemistry. *Chem. Commun.* **2003**, *15*, 1946. ([Lien](#)).
- (359) Dillon, K. B.; Monks, P. K. The Mechanism of Formation of Cyclic Triphosphenium Ions; Detection of Transient Intermediates in Solution. *Dalton Trans.* **2007**, *14*, 1420. ([Lien](#)).

## Bibliographie

- (360) Norton, E. L.; Szekely, K. L. S.; Dube, J. W.; Bomben, P. G.; Macdonald, C. L. B. A Convenient Preparative Method for Cyclic Triphosphenium Bromide and Chloride Salts. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1196. ([Lien](#)).
- (361) Ellis, B. D.; Macdonald, C. L. B. Phosphorus(I) Iodide: A Versatile Metathesis Reagent for the Synthesis of Low Oxidation State Phosphorus Compounds. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6864. ([Lien](#)).
- (362) Kosnik, S. C.; Binder, J. F.; Nascimento, M. C.; Macdonald, C. L. B. Preparation and Reactivity of a Triphosphenium Bromide Salt: A Convenient and Stable Source of Phosphorus(I). *J. Vis. Exp.* **2016**, *117*, e55021. ([Lien](#)).
- (363) Dimroth, K.; Hoffmann, P. Phosphacyanines, a New Class of Compounds Containing Trivalent Phosphorus. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 384. ([Lien](#)).
- (364) Dimroth, K.; Hoffmann, P. Phosphamethincyanine, eine neue Klasse organischer Phosphorverbindungen. *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 1325. ([Lien](#)).
- (365) Märkl, G.; Lieb, F. Arsa-methin-cyanine. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3489. ([Lien](#)).
- (366) Schmidpeter, A.; Willhalm, A. 1H-1,2,4-Diazaphospholes via 2-Phosphaallyl Chlorides. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 903. ([Lien](#)).
- (367) Schmidpeter, A.; Lochschmidt, S.; Willhalm, A. 2-Phosphaallyl Cations by Formal Insertion of  $P^{\oplus}$  into the C=C Double Bond. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 545. ([Lien](#)).
- (368) Ellis, B. D.; Dyker, C. A.; Decken, A.; Macdonald, C. L. B. The Synthesis, Characterisation and Electronic Structure of N-Heterocyclic Carbene Adducts of PI Cations. *Chem. Commun.* **2005**, *15*, 1965. ([Lien](#)).
- (369) Macdonald, C. L. B.; Binder, J. F.; Swidan, A.; Nguyen, J. H.; Kosnik, S. C.; Ellis, B. D. Convenient Preparation and Detailed Analysis of a Series of NHC-Stabilized Phosphorus(I) Dyes and Their Derivatives. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 7152. ([Lien](#)).
- (370) Binder, J. F.; Swidan, A.; Tang, M.; Nguyen, J. H.; Macdonald, C. L. B. Remarkably Stable Chelating Bis-N-Heterocyclic Carbene Adducts of Phosphorus(I) Cations. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7741. ([Lien](#)).
- (371) Elnajjar, F. O.; Binder, J. F.; Kosnik, S. C.; Macdonald, C. L. B. 1,2,4-Triazol-5-Ylidenes versus Imidazol-2-Ylidenes for the Stabilization of Phosphorus(I) Cations. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 1251. ([Lien](#)).
- (372) Zhou, J.; Liu, L. L.; Cao, L. L.; Stephan, D. W. Base-Stabilized  $[PO]^+/[PO_2]^+$  Cations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18276. ([Lien](#)).
- (373) Kosnik, S. C.; Farrar, G. J.; Norton, E. L.; Cooper, B. F. T.; Ellis, B. D.; Macdonald, C. L. B. Low-Valent Chemistry: An Alternative Approach to Phosphorus-Containing Oligomers. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 13061. ([Lien](#)).