SYNTHESE ET CARACTERISATION DES COMPLEXES PHENOXY TRIDENTES DU Ti(IV)

I-Introduction

Dans ce premier chapitre, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation d'une bibliothèque de complexes présentant des ligands phénoxy tridentes de type XL_2 , pour lesquels nous avons tenté autant que possible de diversifier les propriétés électroniques et structurales (Figure 11). L'encombrement stérique en ortho du phénol, la substitution de l'imine par une fonction amine, éther ou iminophosphorane ont par exemple été étudiés. La nature du troisième chélate, encore peu décrit dans la littérature a également été explorée.

Figure 11: Paramètres étudiés sur les ligands XL₂.

II- Synthèse et caractérisation des systèmes [(ArO-Imine-L)TiCl₃]

Dans cette première partie nous nous sommes intéressés à la famille des ligands phénoxy-imine (Figure 12). Dans cette étude le ligand **1a** a été notre ligand de référence. Il s'agit d'un analogue au ligand connu dans la littérature pour conduire à la production sélective d'hexène-1 une fois complexé au titane et activé par le MAO.^[1,2]

Figure 12 : Complexes phénoxy-imine synthétisés.

II-1 Synthèse et caractérisation des ligands

Les ligands présentés sur la Figure 12 ont été préparés selon la procédure générale décrite dans le Schéma 11 qui utilise une condensation de Schiff entre un salicylaldéhyde et l'amine correspondante.^[1] Après recristallisation à chaud dans le méthanol, ces ligands sont obtenus avec un bon rendement (73%-99%) et une grande pureté (caractérisation par RMN ¹H, ¹³C, ³¹P, infrarouge (IR) et spectroscopie de masse).

Schéma 11: Synthèse des ligands phénoxy-imine.

L'influence de la taille du bras espaceur entre l'imine et le troisième donneur est discutée à travers quatre ligands différents : (i) le ligand ${f 1a}$ qui possède un bras espaceur biphényle assez long mais qui conserve une hyper conjugaison de toute sa structure ; (ii) le ligand ${f 1b}$ qui présente un groupement aromatique plus court amenant une grande rigidité à la structure ; (iii) les ligands ${f 1c}$ et ${f 1d}$ qui présentent quant à eux des chaines alkyles plus flexibles comme bras espaceur.

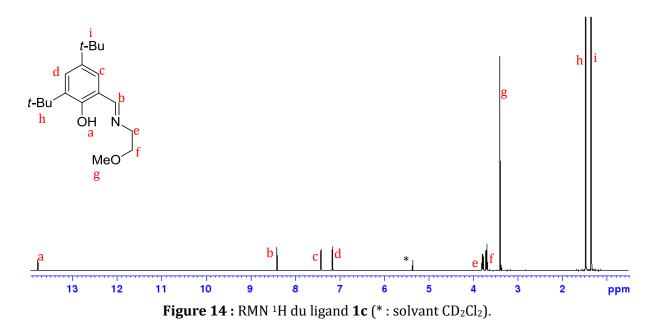
Figure 13 : Ligands présentant une variation de la taille du bras espaceur.

La synthèse du ligand **1a** nécessite la réalisation de deux étapes supplémentaires : (i) la synthèse du 3-(*tert*-butyl)-5-méthyl-salicylaldéhyde **11**^[3] et (ii) la synthèse du 2'-méthoxy-[1-1'-biphényl]-2-amine **12** (Schéma 12). [4] Le salicylaldéhyde **11** est obtenu par formylation du 2-(*tert*-butyl)-4-méthyl-phénol avec le *para*-formaldéhyde. L'amine **12** de son côté est synthétisée par un couplage de Suzuki entre l'acide 2-méthoxyphénylboronique et la 2-bromoaniline catalysé par du tétrakis(triphénylphosphine)palladium formé *in situ*.

OMe
$$B(OH)_2$$
 Br $PdCl_2$, PPh_3 MeO $PdCl_2$, PPh_3 PDC

Schéma 12 : Synthèse des synthons 11 et 12.

L'analyse RMN ¹H de cette famille de ligands met en évidence la forte acidité du phénol. En effet, le proton phénolique se situe dans les champs faibles (Figure 14) ce qui est sans doute dû à une liaison hydrogène entre ce proton et l'azote de l'imine. Il est à noter que la présence de chaînes alkyles comme bras espaceur modifie les caractéristiques physiques des ligands. Les ligands **1a** et **1b** sont obtenus sous forme de poudre alors que les ligands **1c** et **1d** sont obtenus sous forme d'huile.



Pour compléter ce travail, l'encombrement stérique en *ortho* du phénol a également été étudié. Il a en effet été démontré que ce paramètre était susceptible de modifier l'angle M-O-R et d'engendrer la participation plus ou moins forte des doublets libres de l'oxygène dans la liaison Ti-O (Figure 15).^[5,6] La présence d'encombrement stérique en ortho du phénol peut donc être un paramètre critique pour la stabilisation du complexe de titane.

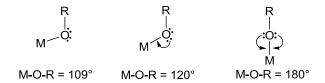


Figure 15 : Degré de participation des doublets de l'oxygène en fonction de l'angle M-O-R.

Pour évaluer cette caractéristique, trois nouveaux ligands ont été synthétisés (Figure 16). Les ligands **1e** et **1f** sont obtenus à partir du salicylaldéhyde, alors que le ligand **1g** est synthétisé à partir du 5-(*tert*-butyl)-salicylaldéhyde (pour obtenir une meilleure solubilité, un groupement *tert*-butyle en *para* du phénol a dans ce cas été ajouté).

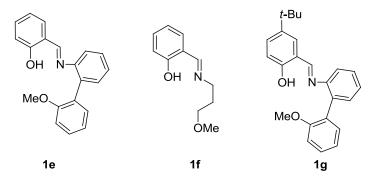


Figure 16 : Ligands sans encombrement stérique en *ortho* du phénol.

Le dernier paramètre évalué dans cette étude a été la diversification du troisième donneur (pyridine, amine et phosphine tertiaire) avec un focus particulier sur les dérivés du phosphore (Figure 17). Les ligands phosphorés sont en effet connus pour stabiliser des espèces réduites du titane^[7,8] ou encore du zirconium.^[9] Dans le contexte d'un mécanisme de couplage concerté impliquant une espèce à bas degré d'oxydation (Ti(II)), il paraissait donc intéressant de les évaluer.^[10,11]

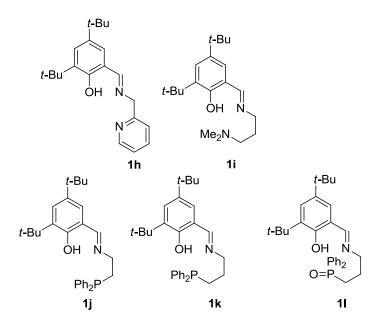


Figure 17 : Ligands avec une variation de la nature du troisième donneur.

Les amines nécessaires à l'obtention des ligands **1h**, **1i**, **1j** et **1k** sont toutes disponibles commercialement (Aldrich). L'amine nécessaire à l'obtention du ligand **1l** a quant à elle été synthétisée selon une procédure adaptée de la littérature.^[12]

II-2 Synthèse et caractérisation des complexes [(ArO-Imine-L)TiCl₃]

II-2-1 Influence de la taille du bras espaceur

Pour synthétiser les complexes du titane dérivés des ligands précédemment décrits, nous avons utilisé un protocole standard présenté sur le Schéma 13. Une solution de ligand dans le toluène est additionnée à froid (-78°C) à une solution de TiCl₄ également dans le toluène. [10] Après une nuit d'agitation à température ambiante un précipité se forme. Celui-ci est purifié par lavages successifs au pentane. Selon ce protocole le complexe **2a** est obtenu sous la forme d'une poudre rouge foncée.

Schéma 13: Synthèse du complexe de référence **2a**.

Ce complexe a été caractérisé par RMN ¹H et ¹³C. Ses caractéristiques confirment la formation du complexe tridente attendu. En effet, la disparition du proton du phénol à 13,32 ppm montre la complexation du ligand sur le titane. Par ailleurs, le déplacement chimique des protons du méthoxy suggère la coordination de l'oxygène du groupement méthoxy sur le titane (Figure 18). Ce déplacement chimique des protons du méthoxy a servi de guide par la suite pour déterminer la coordination ou non du troisième donneur sur le titane.

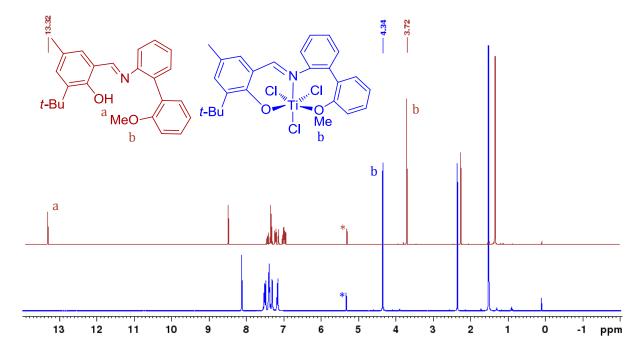


Figure 18: Spectre RMN 1H du ligand 1a et du complexe 2a (* solvant CD₂Cl₂).

Des monocristaux du complexe **2a** ont également été obtenus par diffusion lente d'heptane dans une solution concentrée de dichlorométhane. L'analyse par diffraction aux rayons X permet de confirmer la structure du complexe **2a** (Figure 19). Celui-ci adopte une géométrie octaédrique déformée avec les trois atomes de chlores en position *cis*. Cette coordination faciale du ligand sur le titane est assez rare et il sera intéressant d'observer par la suite le mode de coordination des autres ligands sur le titane. Les longueurs de liaisons sont semblables à celles rapportées sur le système analogue décrit par Fujita (LII), entre le ligand et le titane: Ti-O(18) (1,815(3)/1,827(2) Å), Ti-N(10) (2,170(5)/2,197(3) Å) and Ti-O(5) (2,198(4)/2,182(2) Å). On constate un fort effet *trans* entre le Cl(3) et le phénoxy O(18) qui provient de la conformation singulière du ligand sur le titane.

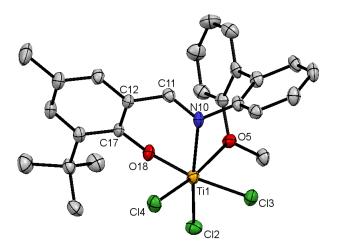


Figure 19 : Vue ORTEP du complexe **2a.** Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.275(2), Ti-Cl3 2.309(1), Ti-Cl4 2.257(2), Ti-O18 1.815(3), Ti-O5 2.198(4), Ti-N10 2.170(5), Cl2-Ti-Cl3 94.89(6), Cl2-Ti-Cl4 103.13(6), Cl2-Ti-O5 87.9(1), Cl2-Ti-O18 94.5(1), O18-Ti-N10 81.9(2), O5-Ti-N10 76.8(2), Ti-O18-C17 136.0(3).

Suivant le même mode opératoire, trois nouveaux complexes ont été synthétisés (Figure 20) :le complexe **2b** comportant un groupement espaceur mono-aromatique pour amener une plus grande rigidité et les complexes **2c** et **2d** présentant un groupement espaceur alkyle pour plus de flexibilité.

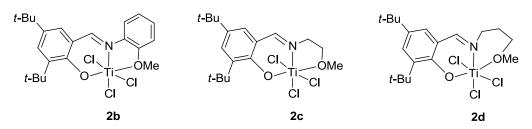


Figure 20 : Complexes 2b-d synthétisés.

Des différences apparaissent quant au comportement de ces complexes en solution. En effet, le complexe **2d** est soluble dans le toluène tout comme le complexe **2a**, alors que les complexes **2b** et **2c** précipitent dans le toluène à température ambiante. Ces trois complexes ont pu être isolés sous la forme de poudre rouge avec un bon rendement. Le déplacement chimique en RMN ¹H des groupements méthoxy (entre 4,34 et 4,79 ppm) confirme la formation de complexes tridentes avec le titane.

Pour aller plus loin dans l'analyse du mode de coordination de ces ligands sur le titane, des monocristaux du complexe **2b** ont été obtenus. L'atome de titane adopte une géométrie octaédrique déformée (Figure 21). De façon intéressante, le fait de passer d'un groupement espaceur biphényle à un bras espaceur mono-aromatique modifie la coordination du ligand sur le titane. Comme discuté, le ligand reste coordiné de façon tridente sur le titane. En revanche, le ligand adopte un mode de coordination méridional ce qui induit la présence de deux chlores en position *trans*. De plus, la modification de la position des chlores entraîne la disparition de l'effet *trans*, les longueurs de liaison entre le titane et les chlores étant toutes similaires (Ti-Cl(2) 2,3047(7) Å, Ti-Cl(3) 2,2989(6) Å, Ti-Cl(4) 2,3068(8) Å).

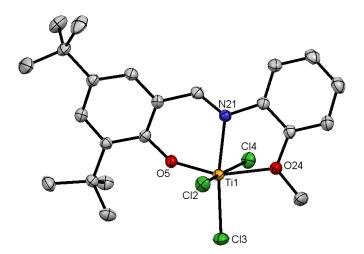


Figure 21 : Vue ORTEP du complexe **2b.** Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.3047(7), Ti-Cl3 2.2989(6), Ti-Cl4 2.3068(8), Ti-O5 1.779(2), Ti-O24 2.187(2), Ti-N21 2.148(2), Cl2-Ti-Cl3 93.43(3), Cl3-Ti-Cl4 91.53(3), O5-Ti-N21 84.27(8), O24-Ti-N21 73.14(7).

L'analyse aux rayons X des monocristaux du complexe **2c** montre également que l'atome de titane adopte une géométrie octaédrique déformée et que le ligand est en position méridionale par rapport au titane (Figure 22). Malgré la perte de la conjugaison avec l'introduction d'une chaîne alkyle entre l'imine et le groupement méthoxy, la structure du complexe **2c** est très semblable à la structure du complexe **2b**. Cependant, la liaison Ti-O(24) du complexe **2c** est plus courte (2,154(2) Å) que la liaison Ti-O(24) du complexe **2b** (2,187(2) Å).

La délocalisation des électrons libres de l'oxygène sur le cycle dans le cas d'un groupement aromatique diminue l'effet donneur du groupement méthoxy. Le complexe présente toutefois une structure quasi-planaire pour les deux cycles formés par les atomes O(5)-N(21) et N(21)-O(24).

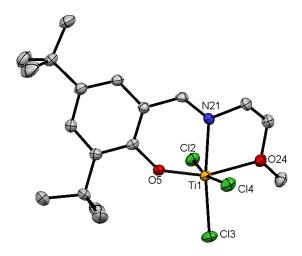


Figure 22 : Vue ORTEP du complexe **2c**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.3297(6), Ti-Cl3 2.2846(7), Ti-Cl4 2.3313(7), Ti-O5 1.780(2), Ti-O24 2.154(2), Ti-N21 2.129(2), Cl2-Ti-Cl3 93.48(3), Cl3-Ti-Cl4 92.04(3), O5-Ti-N21 83.56(7), O24-Ti-N21 75.48(7).

La structure aux rayons X du complexe **2d** a également été obtenue (Figure 23). Malgré plusieurs tentatives, les monocristaux collectés n'ont jamais été d'assez bonne qualité pour obtenir une structure parfaitement résolue. C'est pourquoi nous ne discuterons ici que de la géométrie globale du complexe. Cette mauvaise qualité de cristaux peut s'expliquer par la flexibilité importante amenée par le bras espaceur. Ce résultat nous a conforté dans le fait de ne pas tenter de synthétiser des complexes comportant un bras espaceur encore plus grand. Comme pour les complexes **2b** et **2c**, la structure présente une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome de titane et un ligand en mode de coordination méridional. L'augmentation de la chaîne alkyle a entrainé une conformation déformée du cycle chélatant N(10)-O(3) et une inclinaison de ce cycle par rapport au plan équatorial du premier cycle O(2)-N(10).

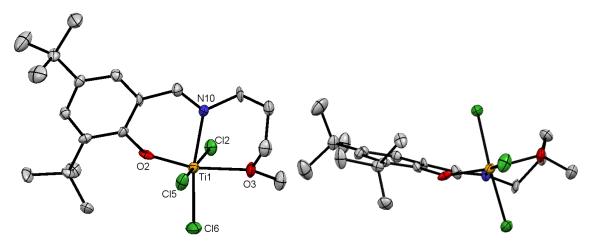


Figure 23 : Vues ORTEP du complexe **2d** (deux perspectives différentes). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Structure aux rayons X pas assez résolue pour présenter les distances de liaisons et les angles.

II-2-2 Influence de l'encombrement stérique en ortho du phénol

Dans cette partie le premier ligand testé **1e** est en tout point identique au ligand de référence **1a** excepté l'absence de substituant sur le phénol. La synthèse du complexe **2e** a été entreprise dans les mêmes conditions que précédemment (Schéma 14).

Schéma 14 : Synthèse du complexe **2e** et structure attendue.

Après traitement, le complexe est obtenu sous la forme d'une poudre orange avec un très bon rendement. Alors que l'on prévoyait une réactivité proche du complexe $\mathbf{2a}$, le comportement en solution de ce complexe est totalement différent. En effet il n'est pas soluble dans le CD_2Cl_2 , ce qui ne nous a pas permis de réaliser une analyse de sa structure par RMN.

La structure du complexe **2e** ne pouvant être identifiée, d'autres ligands ont été complexés sur le titane pour déterminer l'influence de la suppression de l'encombrement en *ortho* du phénol. Le complexe **2f** a ainsi été obtenu toujours selon le protocole standard décrit par le Schéma 15.

Schéma 15: Synthèse du complexe bis-phénoxy-iminium 2f.

Le solide orange isolé présente une faible solubilité dans le CD₂Cl₂. Celle-ci est toutefois suffisante pour enregistrer un spectre RMN ¹H (Figure 24). Ce spectre est assez surprenant et est différent des spectres obtenus dans les parties précédentes. La première chose à noter est le déplacement chimique des protons du groupement méthoxy. Celui-ci est équivalent au ligand libre montrant que l'oxygène du méthoxy ne se coordine pas au titane. La présence d'un large signal à 12,9 ppmnous indique par ailleurs la protonation de l'imine, phénomène déjà observée dans la littérature.^[10,13,14] De plus, le proton CH de l'iminium se présente sous la forme d'un doublet avec une constante de couplage d'environ 16 Hz ce qui correspond à un couplage avec le proton sur l'azote.^[15]

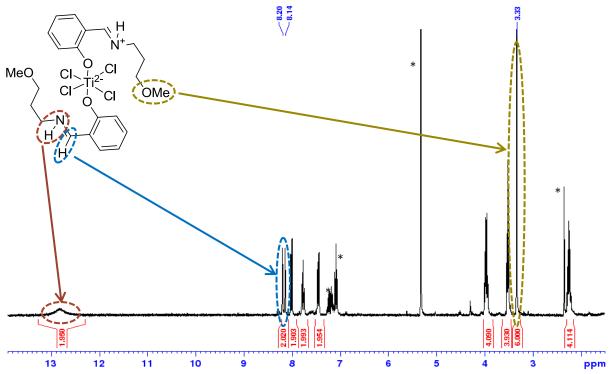


Figure 24: Spectre RMN ¹H du complexe **2f** (* solvant CD₂Cl₂ et toluène).

Pour déterminer précisément cette structure, des monocristaux ont été obtenus par diffusion d'heptane dans une solution de THF (Figure 25). Cette structure appuie les observations faites grâce à la RMN avec l'atome d'azote qui est protoné. De plus, il existe une liaison intramoléculaire entre ce proton et l'oxygène O(11) du phénol avec une distance entre les

deux de 2,106 Å. La particularité de ce système réside dans la présence de quatre chlores dans la sphère de coordination du titane. On peut également s'intéresser à l'angle C(12)-O(11)-Ti: pour le complexe 2d l'angle était de 136° alors que pour le complexe 2f il est de 154°. On peut supposer dans ce cas une donation légèrement plus importante des électrons de l'oxygène vers le titane. En revanche, l'orientation du phénol est inversée. Dans le cas du complexe 2a l'angle Ti-O-C rapproche l'azote de l'imine du titane, alors que pour le complexe 2f l'angle l'éloigne. Cette différence peut s'expliquer par le fait que l'encombrement stérique en *ortho* du phénol « redresse » le ligand par rapport au titane et permet la coordination de l'azote au métal.

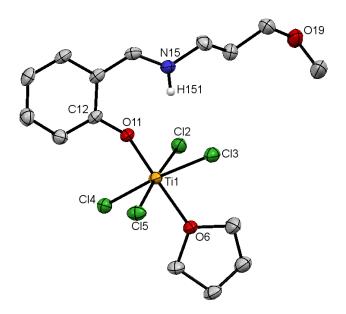


Figure 25 : Vue ORTEP du complexe **2f** avec une molécule de THF. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-O11 1.824(3), Ti-O6 2.108(3), Ti-Cl2 2.318(2), Ti-Cl3 2.374(1), Ti-Cl4 2.293(1), Ti-Cl5 2.346(2), O11-Ti-Cl2 92.7(1), O6-Ti-Cl2 88.90(9), O11-Ti-O6 176.7(1), Cl2-Ti-Cl3 88.65(5), Cl2-Ti-Cl4 91.90(5).

Ces observations accompagnées d'une analyse élémentaire permettent de conclure que le complexe obtenu n'a pas la structure tridente attendue mais une structure bis-phénoxy-iminium représentée sur le Schéma 15.

La complexation du ligand **1g** sur le TiCl₄ conduit exactement aux mêmes résultats. (Schéma 16). Les spectres RMN ¹H et ¹³C comportent les mêmes caractéristiques que celles du complexe **2f**, avec notamment la présence d'un doublet avec une constante de couplage de 17 Hz correspondant au proton CH de l'iminium. Par analogie, nous pouvons conclure à la formation d'un complexe bis-phénoxy-iminium équivalent au complexe **2f**.

Schéma 16: Synthèse du complexe 2g

L'analyse des complexes **2f** et **2g** associée au fait que les trois complexe**2f**, **2g** et **2e** se comportent de façon quasi-identique vis-à-vis des solvants, nous permet de faire l'hypothèse d'un complexe bis-phénoxy-iminium dans le cas du complexe **2e**. (Figure 26).

Figure 26 : Structure proposée pour le complexe 2e.

D'autres protocoles ont été évalués pour obtenir les complexes initialement souhaités au départ des ligands **1e-g.** Le premier fait intervenir une base (type Et₃N) pour piéger le HCl formé.^[14] Malheureusement, il n'a pas été possible d'identifier un changement de réactivité de nos ligands sur le titane dans ces conditions. Le deuxième protocole, décrit par l'équipe de Mu, est une méthode où une molécule de HCl est « arrachée » au complexe en tirant celui-ci sous-vide à 140°C.^[16] Ce protocole n'a eu aucun impact sur les complexes, l'analyse RMN ne montrant aucun changement. Le passage par un éther silylé préalablement à la complexation au TiCl₄ n'a pas été testé. L'équipe de McGuinness a en effet montré qu'en partant de ce précurseur, pour ne pas introduire de source protique, la protonation de l'azote de l'imine subsistait.^[13]

II-2-3 Influence du troisième donneur

Les ligands précédents présentaient tous un troisième donneur de type méthoxy. Dans cette partie nous avons évalué la capacité des ligands à former des complexes tridentes tout en ayant un groupement donneur différent.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux donneurs de type pyridine et NMe₂. Le ligand **1h**, comprenant une fonction pyridine en tant que troisième donneur est additionné au TiCl₄ selon la procédure mentionnée précédemment (Schéma 17).

$$t\text{-Bu}$$
 $t\text{-Bu}$
 $t\text{-$

Schéma 17 : Synthèse du complexe 2h.

Le complexe **2h** est obtenu sous la forme d'une poudre marron avec un bon rendement (85%). Il a été caractérisé notamment grâce à l'obtention de monocristaux par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 27). Cette structure est similaire à celle rencontrée dans les paragraphes précédents, l'atome de titane adoptant une géométrie octaédrique déformée avec un ligand en mode de coordination méridional. Les longueurs de liaison autour de l'atome de titane sont similaires au complexe **2c**, excepté bien entendu la liaison avec le troisième donneur. Le complexe **2h** possède une liaison Ti-N(12) plus longue (2.190(3) Å) que la liaison Ti-O(24) du complexe **2c** (2.154(2) Å). En revanche, cette valeur est quasi identique (2,191(5) Å) au complexe décrit dans la littérature possédant un groupement quinoline fonctionnalisé à l'imine (**LXXXII**). [17]

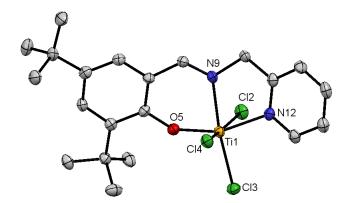


Figure 27 : Vue ORTEP du complexe **2h**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.348(1), Ti-Cl3 2.270(1), Ti-Cl4 2.331(1), Ti-O5 1.797(2), Ti-N9 2.150(3), Ti-N12 2.190(3), Cl2-Ti-Cl3 93.59(3), Cl3-Ti-Cl4 94.42(3), O5-Ti-N9 82.8(1), N9-Ti-N12 74.45(9).

La réaction du ligand **1i** sur le TiCl₄ conduit à un complexe insoluble dans les solvants de RMN classiquement utilisés au laboratoire (Schéma 18). En revanche, une analyse élémentaire de ce complexe confirme toutefois la formule brute de celui-ci. Le pouvoir donneur plus doux de l'amine et la différence de solubilité par rapport au complexe **2d** suppose une absence de coordination du troisième donneur. La structure décrite dans le Schéma 18 n'est qu'une supposition, aucune analyse ne permettant d'affirmer la non coordination de l'amine NMe₂.

Schéma 18: Synthèse du complexe 2i.

La réaction du ligand **2j** sur le TiCl₄ (Schéma 19) conduit à un complexe que nous avons analysé notamment par RMN ³¹P. Cette analyse montre un déplacement chimique de 13,86 ppm du phosphore indiquant une coordination du phosphore sur le titane en se rapportant aux données de la littérature. [18] On peut en conclure que le complexe tridente souhaité a été formé.

$$t\text{-Bu}$$
 $t\text{-Bu}$
 $t\text{-$

Schéma 19: Synthèse du complexe 2j.

Le ligand 1k présentant un bras espaceur propyle réagit également très bien avec le TiCl4 pour former cependant un complexe insoluble dans la plupart des solvants organiques classiquement utilisés (Schéma 20). L'analyse élémentaire de ce composé n'a pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons constaté au laboratoire que le fort taux de carbone au sein de cette molécule pouvait être à l'origine de résultats erronés en analyse élémentaire. L'analyse infrarouge confirme cependant la complexation du phénol sur le titane grâce à la disparition de la bande large associée au phénol. Par analogie, nous pouvons supposer que le complexe 2k a une structure semblable au complexe 2i avec une coordination bidente du ligand sur le titane.

Schéma 20 : Synthèse du complexe 2k.

La version oxydée du ligand **1k**, conduit à l'obtention d'un complexe parfaitement soluble dans le dichlorométhane, le complexe **2l**. (Schéma 21). La différence de déplacement chimique entre le ligand et le complexe en RMN ³¹P (passage de 31,64 ppm à 55,84 ppm) montre que l'atome d'oxygène de la fonction oxyde de phosphine s'est coordiné au titane. Le complexe tridente a donc bien été formé. Cette réactivité vis-à-vis du titane met en avant l'importance d'un donneur fort dès que l'on augmente la taille du groupement espaceur.

$$t$$
-Bu

TiCl₄

Toluène

 t -Bu

 t

Schéma 21 : Synthèse du complexe 21.

II-3 Conclusion

Dans cette étude, une bibliothèque de ligands phénoxy-imine a été synthétisée en faisant varier la taille du bras espaceur, l'encombrement stérique en *ortho* du phénol et la nature du troisième donneur. La coordination des ligands sur le TiCl₄ révèle l'importance de chaque paramètre étudié. Il a notamment été montré que la taille du bras espaceur n'avait que très peu d'impact sur la capacité du ligand à former un complexe tridente avec le titane. En revanche, la

perte du groupement biphényle comme bras espaceur modifie la conformation du ligand sur le titane en passant d'un mode de coordination facial à un mode de coordination méridional.

Les ligands sans encombrement stérique en *ortho* du phénol ont montré une réactivité inattendue vis-à-vis du titane en conduisant à des complexes bis-phénoxy-iminium du Ti(IV).

L'importance d'un troisième donneur fort pour obtenir un complexe tridente stable a également été démontrée. En effet, l'utilisation d'un donneur plus faible et d'une chaine alkyle longue ne permet pas la coordination du troisième donneur au titane. Ce phénomène avait déjà été remarqué avec des ligands tridentes possédant des donneurs doux développés par McGuinness.[10]

La Figure 28 reprend l'ensemble des complexes obtenus. On peut noter que les complexes **2b-c** et **2e-l** n'ont jamais été décrits dans la littérature.

Figure 28 : Récapitulatif des complexes phénoxy-imine synthétisés.

III- Synthèse et caractérisation des systèmes [(ArO-Amine-L)TiCl₃]

La modification de la fonction imine en amine a apporté un certain nombre de changement à la fois électronique mais aussi géométrique Le carbone entre le phénol et l'amine présente maintenant une hybridation sp^2 à sp^3 Cela induit par ailleurs une perte de la conjugaison du ligand ainsi que l'introduction d'une plus grande flexibilité.

Au-delà de ces deux modifications structurales, on peut anticiper que la présence du groupement NH pourrait s'avérer « non-innocente » dans le processus catalytique. Il est en effet possible d'envisager la réactivité de cette fonction avec l'alkylaluminium utilisé comme cocatalyseur de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène. Ce caractère non innocent a notamment été mis en évidence sur les complexes de [(SNS)CrCl₃] et [(PNP)CrCl₃] utilisé pour la trimérisation de l'éthylène en hexène-1.^[19-22]

Dans cette étude, nous avons évalué une bibliothèque de ligands en faisant varier la taille du bras espaceur entre l'amine et le troisième donneur et la nature du troisième donneur (Figure 29). L'encombrement en *ortho* du phénol n'a pas été étudié au vu des résultats obtenus dans la partie précédente.

Figure 29 : Complexes phénoxy-amine étudiés.

III-1 Synthèse et caractérisation des ligands

Pour la synthèse des ligands phénoxy-amine, les précurseurs utilisés sont les ligands phénoxy-imine précédemment évoqués. Pour des raisons de disponibilité des précurseurs, le ligand **1a** comprenant le bras espaceur biphényle est remplacé par un ligand **1a'** qui est en tout point similaire excepté le groupement méthyle en *para* du phénol remplacé par un groupement *tert*-butyle.

$$t$$
-Bu

OH N

MeO

MeO

1a

 t -Bu

 t -Bu

La réduction de l'imine et effectuée par l'addition 3 équivalents de NaBH₄ (Schéma 22).^[23] Les composés sont obtenus avec un très bon rendement et une très grande pureté.

$$t$$
-Bu t -Bu

Schéma 22: Synthèse des ligands 3a'-d, 3h, 3j-k.

De manière intéressante, on notera que cette synthèse peut être suivie par analyse infrarouge. Un exemple représentatif est présenté (Figure 30). Il correspond à la réduction du composé **1c** (courbe noir) en ligand amine **3c** (courbe rouge). Ces spectres montrent l'apparition d'une bande NH à 3319 cm⁻¹ et la disparition d'une bande intense à 1631 cm⁻¹ correspondant à la double liaison C=N de l'imine. Tous les ligands phénoxy-amine ont été également caractérisés par RMN et par spectroscopie de masse.

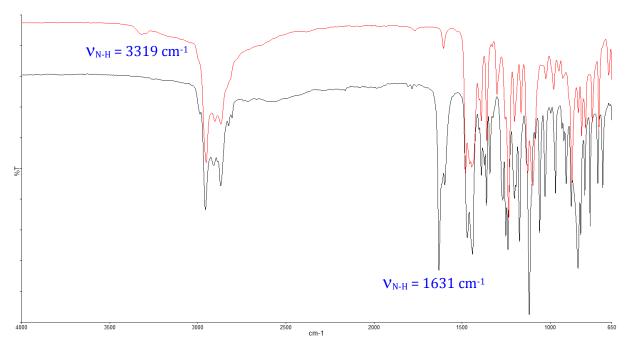


Figure 30 : Spectre infrarouge du ligand **1c** (courbe noir) et du ligand **3c** (courbe rouge).

III-2 Synthèse et caractérisation des complexes [(ArO-Amine-L)TiCl₃]

Les complexes [(ArO-Amine-L)TiCl₃] sont synthétisés selon une variante du protocole utilisé pour les complexes [ArO-Imine-L)TiCl₃]. Le ligand est ajouté au TiCl₄ dans le toluène à -78°C, puis chauffé pendant 3 heures à 50°C sous bullage d'argon pour faciliter le dégagement de HCl. Le complexe précipite dans le mélange réactionnel. Il est ensuite isolé et lavé au pentane.

La réaction du ligand **3a'**, analogue au ligand de référence, avec le TiCl₄ conduit à un mélange de produits difficilement identifiable en RMN (Schéma 23). Toutes les tentatives d'obtention de monocristaux pour l'analyse aux rayons X n'ont pas aboutie. De la même façon, l'addition du ligand **3b** sur le TiCl₄ conduit au même phénomène. Cette réactivité est surprenante sachant que des complexes similaires (**LXXXVII**) ont déjà été obtenus dans la littérature.^[18]

Schéma 23 : Tentative de synthèse des complexes 3a' et 3b.

La synthèse impliquant des bras espaceurs aromatiques rigides n'ayant pas réussi, il a été décidé de s'intéresser à des bras espaceurs plus flexibles entre l'azote et le troisième donneur (Schéma 24).

$$t$$
-Bu t -Bu

Schéma 24 : Synthèse du complexe 4c.

La RMN ¹H du complexe **4c** montre la coordination du groupement méthoxy sur le titane, (déplacement chimique à 4,26 ppm). Ce spectre RMN révèle également que les protons des groupements méthylènes ne sont pas équivalents et sont diastéréotopiques avec un couplage de type ABX. Il a été possible d'attribuer les pics de chaque méthylène grâce à des RMN 2D protonproton (COSY) et proton-carbone (HSQC) (Figure 31). Une analyse infrarouge confirme par ailleurs la présence de la fonction NH par une bande caractéristique à 3203 cm⁻¹.

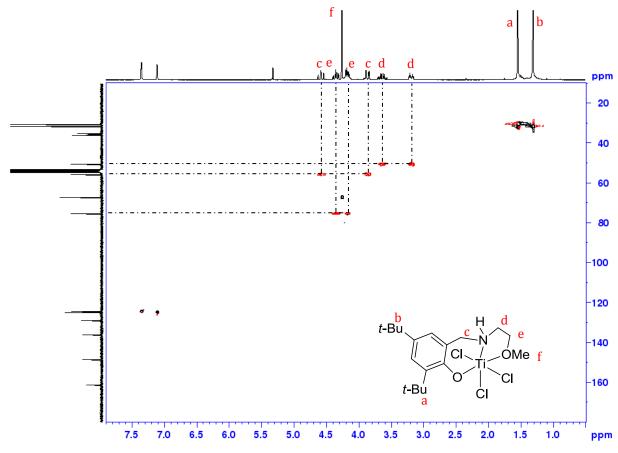


Figure 31: Spectre RMN HSQC du complexe 4c.

Des monocristaux du complexe $\mathbf{4c}$ ont été obtenus par diffusion lente d'heptane dans une solution de dichlorométhane (Figure 32). Cette structure vient confirmer les résultats déduits des analyses précédentes. L'atome de titane adopte une géométrie octaédrique déformée. Cette structure est très semblable à son analogue phénoxy-imine $\mathbf{2c}$. Néanmoins il existe quelques différences, la longueur de la liaison Ti-N(23) est plus longue (2,194(2) Å) que la liaison Ti-N(21) du complexe $\mathbf{2c}$ (2,129(2) Å). Le cycle formé par les atomes N(23)-O(26) du complexe $\mathbf{4c}$ adopte une conformation déformée avec une inclinaison du cycle d'environ $\mathbf{40^{\circ}}$ par rapport au plan équatorial [Ti, O(7), C(8), C(9), C(22)]. Ces changements de longueur de liaison et d'angle peuvent être expliqués par une interaction plus faible entre le titane et l'amine et le changement du degré d'hybridation du carbone de \mathbf{sp}^2 à \mathbf{sp}^3 .

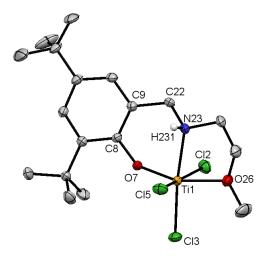


Figure 32 : Vue ORTEP du complexe **4c**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté excepté pour l'hydrogène de l'amine. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.3112(7), Ti-Cl3 2.2699(5), Ti-Cl5 2.3675(7), Ti-O7 1.762(1), Ti-N23 2.194(2), Ti-O26 2.172(1), Cl2-Ti-Cl3 95.19(2), Cl2-Ti-Cl5 166.37(2), Cl3-Ti-Cl5 92.18(2), O7-Ti-N23 83.41(5), O7-Ti-O26 158.75(6), N23-Ti-O26 75.36(5), Ti-O7-C8 144.4(1).

Le complexe **4c** étant similaire à son analogue phénoxy-imine **2c**, cette étude s'est poursuivie avec le ligand **3d** présentant un bras espaceur plus long. Après complexation au TiCl₄, l'analyse RMN ¹H montre l'obtention d'un mélange de deux produits (complexes **4d(A)** et **4d(B)**) avec respectivement un ratio de 73/27 (Schéma 25).

$$t\text{-Bu} \xrightarrow{\text{OMe}} \text{OMe} \xrightarrow{\text{TiCl}_4} \text{Toluène} \xrightarrow{t\text{-Bu}} \text{Cl} \xrightarrow{\text{N}} \text{OMe} \xrightarrow{\text{N}} \text{Cl} \xrightarrow{\text$$

Schéma 25 : Synthèse des complexes 4d(A) et 4d(B).

Ce spectre nous indique que le complexe **4d** se présente en solution sous 2 formes distinctes caractérisées notamment par deux déplacements chimiques différents pour les groupements méthoxy (coordiné vs non coordiné). Dans le cas du complexe **4d(A)** les signaux RMN ¹H sont fins et bien définis alors qu'ils sont sous forme de signaux larges et mal définis dans le cas du complexe **4d(B)**. Des monocristaux du complexe **4d(A)** ont pu être isolés de ce mélange par diffusion lente d'heptane dans une solution de dichlorométhane (Figure 33). Cette structure vient confirmer des similitudes avec le complexe phénoxy-imine **2d** mais aussi avec le complexe phénoxy-amine **4c**. Pour ce complexe, l'atome de titane adopte une géométrie octaédrique déformée avec un mode de coordination méridional du ligand sur le métal.

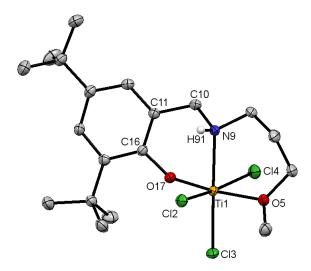


Figure 33: Vue ORTEP du complexe **4d(A)**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté excepté pour l'hydrogène de l'amine. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.3727(5), Ti-Cl3 2.2781(5), Ti-Cl4 2.3184(5), Ti-O5 2.154(2), Ti-N9 2.231(2), Ti-O17 1.770(2), Cl2-Ti-Cl3 94.56(2), Cl2-Ti-Cl4 165.11(2), Cl3-Ti-Cl4 95.62(2), O5-Ti-N9 87.84(6), O5-Ti-O17 171.10(6), N9-Ti-O17 84.30(6), C16-O17-Ti 143.2(1), N9-Ti-Cl3 177.45(5).

Le ligand **3h** réagit avec le TiCl₄ selon le protocole standard (Schéma 26) pour conduire à un solide marron avec un bon rendement. La RMN ¹H montre dans la région des protons aliphatiques que les protons des méthylènes sont diastéréotopiques. Ce caractère déjà évoqué pour le complexe **4c** tend à prouver que l'on a bien un ligand en configuration tridente sur le titane.

Schéma 26 : Synthèse du complexe 4h.

Selon ce même protocole, le ligand **3j** réagit avec le TiCl₄ pour conduire à l'obtention d'une poudre rouge (Schéma 27). L'analyse RMN ³¹P montre un déplacement chimique du phosphore à 11,88 ppm ce qui est conforme avec un atome de phosphore coordiné au titane. La RMN ¹H quant à elle présente des protons des méthylènes diastéréotopiques caractéristiques d'une complexation tridente du ligand sur le complexe.

$$t ext{-Bu} ext{PPh}_2 ext{TiCl}_4 ext{Toluène} ext{Toluène} ext{t-Bu} ext$$

Schéma 27 : Synthèse du complexe 4i.

Des monocristaux du complexe **4j** ont été obtenus par diffusion d'heptane dans une solution saturée de toluène (Figure 34). Cette structure est similaire au complexe **4c** avec une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome de titane et un ligand en configuration méridionale sur ce métal. En revanche, on observe une différence au niveau de la longueur de certaines liaisons. La liaison Ti-N(8) est plus longue (2,259(4)) que la liaison Ti-N(23) (2,194(2)) du complexe **4c** et la liaison Ti-P(5) (2,636(1)) est beaucoup plus longue que la liaison Ti-O(26) (2,172(1)). Cette différence s'explique par la faiblesse de la coordination du phosphore sur le titane qui est un donneur beaucoup plus doux que le groupement méthoxy.

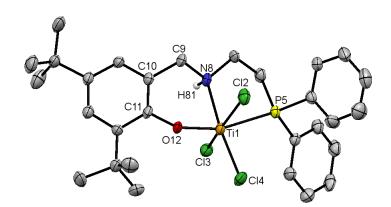


Figure 34: Vue ORTEP du complexe **4j**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté excepté pour l'hydrogène de l'amine. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.291(2), Ti-Cl3 2.340(2), Ti-Cl4 2.276(2), Ti-P5 2.636(1), Ti-N8 2.259(4), Ti-O17 1.802(3), Cl2-Ti-Cl4 95.84(6), Cl2-Ti-Cl3 161.33(2), Cl3-Ti-Cl4 93.88(2), P5-Ti-N8 76.4(1), P5-Ti-O12 159.4(1), N8-Ti-O12 83.1(2), C11-O12-Ti 141.7(3).

La complexation du ligand **3k** sur le TiCl₄ a également été évalué. Le produit de la réaction est un mélange de plusieurs composés non identifiables par RMN. Cette constatation vient renforcer les observations effectuées dans le paragraphe sur les ligands phénoxy-imine, sur la difficulté d'obtenir des complexes tridentes souhaités en combinant un donneur faible avec un bras espaceur flexible et long.

III-3 Conclusion

Le changement d'hybridation du carbone et le passage de la fonction imine à la fonction amine modifie de façon significative le comportement du ligand vis-à-vis du titane. Les ligands

présentant un groupement aromatique comme bras espaceur n'ont pas pu être complexés proprement au titane. En fin de réaction seul un mélange de produits est obtenu. Les ligands 3c, 3h et 3j comportant un bras espaceur avec deux carbones présentent une réactivité semblable à leurs analogues phénoxy-imine. En revanche avec un bras espaceur plus long des différences sont observées. Le complexe 4d s'obtient sous la forme d'un mélange de 2 espèces (l'une tridente, l'autre bidente). D'une manière générale, cette famille de ligand conduit à des complexes de titane plus difficilement stables et isolables.

Les nouveaux complexes isolés et caractérisés proprement sont représentés sur la Figure 35.

Figure 35 : Récapitulatif des complexes phénoxy-amine synthétisés.

IV- Synthèse et caractérisation des systèmes [(ArO-Ether-Ether)TiCl₃]

L'étude de la fonction centrale se poursuit avec le remplacement de la fonction imine par une fonction éther. Cette fonction éther présente une hybridation sp^3 du carbone comme la fonction amine. En revanche, au contraire de la fonction amine qui est un donneur plus faible que la fonction imine, la fonction éther est un meilleur donneur.^[24] Un brevet avait déjà synthétisé des complexes phénoxy-éther tridentes sur le titane (complexe **LXIX**).^[25] Dans ce brevet l'atome d'oxygène est directement lié au phénol. L'ajout d'un carbone amène une plus grande flexibilité au ligand.

Pour cette étude nous nous sommes intéressés seulement aux ligands présentant un troisième donneur méthoxy, les donneurs plus faibles ne conduisant pas à des complexes suffisamment stables. Outre la fonction éther, l'autre paramètre étudié est la taille du bras espaceur (Figure 36).

Figure 36: Complexes phénoxy-éther étudiés.

III-1 Synthèse et caractérisation des ligands

La synthèse de ces ligands se fait en plusieurs étapes (Schéma 28). Dans un premier temps, le précurseur 3,5-di-(*tert*-butyl)salicylaldéhyde est réduit par 1,2 équivalents de borohydrure de sodium dans le méthanol. Cette réduction nous permet d'atteindre le diol 14. Un agent de bromation PBr3 permet de transformer la fonction alcool primaire en dérivé bromé 15. Ces dérivés bromés étant instables, ils sont stockés à basse température. Si la synthèse des ligands 5b-d fait intervenir des intermédiaires commerciaux, le ligand 5a nécessite quant à lui la synthèse d'un intermédiaire supplémentaire, le 2-(2-méthoxyphényl)phénol 16 obtenu par mono-méthylation du bis-phénol. Une addition lente d'iodure de méthane sur le bis-phénol dans l'acétone permet d'obtenir sélectivement le produit de mono-alkylation. Chaque intermédiaire a été obtenu avec un très bon rendement et une grande pureté. La dernière étape consiste en une substitution nucléophile bimoléculaire. Les alcools sont déprotonés avec un hydrure de sodium pour former l'alcoolate. Cette alcoolate en léger excès réagit avec le 3,5-di(*tert*-butyl)-6-(bromométhyl)phénol pour former une fonction éther et obtenir les ligands souhaités. Par ce protocole opératoire les ligands 5c et 5d ont pu être obtenus proprement et très bien caractérisés.

$$t$$
-Bu t -Bu

Schéma 28 : Synthèse des ligands phénoxy-éther.

L'utilisation du synthon **16** selon le même mode opératoire conduit à un composé pur. Une analyse RMN poussée et l'obtention d'une structure aux rayons X montrent que la formation du produit de C-alkylation **17** au lieu du produit de O-alkylation souhaité (Figure 37).

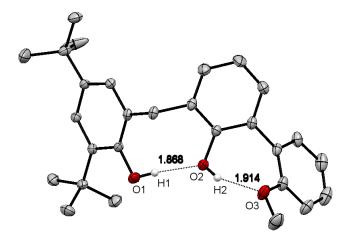


Figure 37 : Vue ORTEP du produit de C-alkylation **17**.

La formation du produit de C-alkylation n'est pas observée pour les composés **5c-d**. Ce composé est obtenu par la réaction du dérivé bromé et d'un carbanion. La déprotonation du phénol par le NaH engendre une délocalisation de la charge négative sur le cycle et la formation d'un carbanion (Schéma 29).^[29] Cette délocalisation ne peut être observée que dans le cas où l'alcool se situe sur un composé aromatique.

Schéma 29 : Délocalisation de la charge négative du phénate.

Une autre voie de synthèse a donc été envisagée en utilisant cette fois-ci du *n*-BuLi en combinaison avec de la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), une diamine tertiaire (Schéma 30). La présence de TMEDA, très encombrante, permet de stabiliser le phénate intermédiaire. Celui-ci peut alors intervenir dans la substitution nucléophile. Après traitement, le produit désiré est obtenu avec une grande pureté.

$$t$$
-Bu t -Bu

Schéma 30 : Synthèse du ligand **5a** en présence de *n*-BuLi/TMEDA.

Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution saturée de pentane et confirment la structure attendue (Figure 38). Cette structure révèle un angle de torsion C(53)-C(48)-C(47)-O(32) de 46,96° montrant bien les modifications géométriques apportées par le changement d'hybridation du carbone C(47). De plus, la structure à l'état solide montre deux liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'atome d'hydrogène H(541) et les atomes d'oxygène O(32) et O(37). Il est surprenant d'observer ces liaisons car l'analyse infrarouge à l'état solide de ce ligand montre une bande assez fine à 3429 cm⁻¹ correspondant généralement à un groupement OH libre.

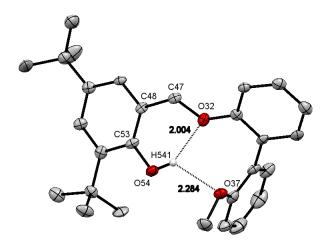


Figure 38 : Vue ORTEP du ligand **5a**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté excepté pour l'hydrogène phénolique. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : C53-054 1.392(6), C47-032 1.467(6), O54-H541 0.855(3), O32-H541 2.004(3), O37-H541 2.284(4), C48-C53-054 122.0(4), C48-C47-032 107.9(4), C53-054-H541 103.8(3).

Le ligand **5b** possédant un groupement aromatique comme bras espaceur, est synthétisé selon le deuxième protocole. Il a été obtenu avec une grande pureté et est très bien caractérisé.

IV-2 Synthèse et caractérisation des complexes [(ArO-Ether-Ether)TiCl₃]

IV-2-1 Tentatives de complexation du ligand 5a à partir de [TiCl4] et de ses dérivés

La synthèse du complexe **6a** est tout d'abord effectuée selon un protocole opératoire similaire à celui utilisé pour les complexes [(ArO-Imine-L)TiCl₃]. Il s'agit de la réaction d'un équivalent de ligand sur une solution de TiCl₄ dans le toluène à -78°C (Schéma 31). La RMN ¹H du brut réactionnel fait notamment ressortir de nombreux pics qui ne correspondent pas à la structure attendue. Toutes nos tentatives de purification par recristallisation ont par ailleurs conduit à l'accélération de la dégradation de ce composé. L'utilisation du TiCl₄ est une approche assez générale mais ce précurseur est un acide de Lewis fort et lors de la synthèse la génération d'HCl peut altérer la structure du phénol. Une réaction de « déalkylation » a déjà été observée

avec le 2,4,6-tri(*tert*-butyl)phénol réagissant sur le TiCl₄.[30,31] De plus sur le spectre RMN ¹H on remarque que les signaux caractéristiques des protons du méthylène ponté ont disparu. Dans la littérature, le TiCl₄ est également décrit pour déprotéger des phénols protégés par une fonction éther.^[32] Cette fragilité de la fonction éther est exacerbée par la présence d'un groupement aromatique sur cette fonction. Ce manque de stabilité peut expliquer la présence d'un mélange de produits dans le milieu réactionnel.

Schéma 31: Tentative de synthèse du complexe 6a.

Il existe d'autres approches dans la littérature pour complexer ce type de ligands sur le titane. Une première approche consiste à utiliser TiCl₄(THF)₂ comme précurseur de titane. Comme précédemment, cette méthode libère de l'acide chlorhydrique mais la présence du ligand THF diminue la réactivité du précurseur et permet d'évacuer l'acide de manière plus efficace. D'autre part, la présence du THF permet d'avoir un précurseur moins acide de Lewis. Cette méthode a été utilisée avec succès pour la synthèse de complexes phénoxy-imine du titane.^[33] Cette stratégie est appliquée à notre ligand **5a** (Schéma 32). Contrairement à la littérature où deux molécules de THF sont libérées, nous observons toujours la coordination du THF sur le titane et une dégradation de notre ligand au cours de la réaction.

$$t$$
-Bu

TiCl₄(THF)₂

Toluène

 t -Bu

 t -Bu

Schéma 32: Tentative de synthèse du complexe **6a** avec [TiCl₄(THF)₂].

En conclusion, le passage par un précurseur plus doux ne permet pas d'obtenir proprement le complexe souhaité. Il a été décidé d'éviter la libération de HCl dans le milieu pouvant être responsable de la dégradation observée. Pour cela le ligand a été modifié en amont de la complexation.

La première alternative consiste à utiliser le phénate correspondant. Le sous-produit de la réaction est un sel pouvant être facilement éliminé par filtration. Cette synthèse plus douce a déjà été utilisée dans la littérature à partir de *n*-butyllithium et du 2,6-di(*tert*-butyl)phénol^[34] ou de NaH et d'un ligand phénoxy-imine tridente.^[35] Cette méthode a été appliquée dans nos conditions. Malheureusement les résultats escomptés n'ont pas été obtenus. Au contact du NaH ou du *n*-BuLi, le ligand se dégrade, cette méthode a été abandonnée.

Une deuxième approche consiste à transformer le phénol de départ en éther silylé correspondant (18). Cette méthode a été développée avec des ligands phénoxy-imine par l'équipe de Pennington puis largement réutilisée. La synthèse de ce composé 18 a été réalisée de façon directe en présence de chlorure de triméthylsilyle et d'une base telle que la triéthylamine (Schéma 33). L'intermédiaire 18 a été obtenu sous forme d'une huile marron très visqueuse avec un très bon rendement. Cet éther de phénol a ensuite été engagé avec le TiCl₄ ou le TiCl₄(THF)₂. Malgré l'utilisation de cet intermédiaire, aucune amélioration n'a pu être obtenue.

$$t-Bu$$

Schéma 33 : Tentative de synthèse du complexe **6a** en passant par un éther silylé.

IV-2-2 Tentatives de complexation du ligand 5a à partir d'autres précurseurs de titane

Les tests précédents ont montré que l'utilisation de précurseurs de titane chlorés ne permet pas d'obtenir le complexe souhaité, d'autres précurseurs de titane ont donc été envisagés. Dans la littérature, des précurseurs de titanes avec d'autres co-ligands de type alcoxy [Ti(OR)₄],^[5] de type alkyles [Ti(benzyle)₄]^[37,38] ou encore de type amido [Ti(NMe₂)₄]^[39] ont été testés sur des ligands phénoxy. Si l'utilisation de ces précurseurs permet d'obtenir un complexe propre, il sera possible d'échanger les co-ligands par action du dichlorure de diméthylsilyle et ainsi former le complexe **6a** désiré.^[40]

Cette stratégie est appliquée avec le tétra-alcoxy titane. La réaction d'un phénol avec un [Ti(OR)₄] conduit au complexe selon un principe d'échange entre le ligand et un alcoxy avec un rendement très élevé. Cette complexation semble s'appliquer très bien au cas de phénols encombrés. De plus, le seul sous-produit formé est un alcool de faible poids moléculaire

facilement éliminable par évaporation. Cette réaction est appliquée au cas du ligand **5a** (Schéma 34). Ce ligand est ajouté au [Ti(OiPr)₄] dans le cyclohexane et chauffé à 60°C pendant 2 heures. Le spectre RMN ¹H obtenu en fin de réaction montre qu'il n'y a pas de dégradation du ligand. En revanche, on obtient de nombreux produits impossibles à distinguer les uns des autres. Cette réactivité provient de la capacité des co-ligands alcoolates à former des ponts oxygène entre les atomes de titane. De plus, il est possible avec ces précurseurs de former facilement des espèces stables de type bis-phénoxy. [41]

Schéma 34 : Tentative de complexation du ligand **5a** sur un précurseur [Ti(OiPr)₄].

Deux autres types de précurseurs existent, les dérivés tétrabenzyle titane et tétraamido titane. Ces deux précurseurs ne sont pas les plus utilisés dans la littérature. Les [Ti(benzyle)₄] sont généralement utilisés pour obtenir directement une espèce active et sont synthétisés afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels. Ces dérivés ont été notamment utilisés par Gibson sur des ligands phénoxy-amine.^[37] Ce précurseur est hautement réactif et très instable à température ambiante. Les précurseurs [Ti(NMe₂)₄] ont été utilisés par la même équipe pour synthétiser des complexes dianioniques sur le titane. Ces co-ligands sont assez volatils même coordinés au titane rendant les structures instables. De par cette instabilité observée sur ces deux types de précurseurs, aucune réaction n'a été entreprise mettant en jeu ces dérivés du titane.

Malgré de nombreuses tentatives et de nombreux protocoles opératoires différents, le ligand **5a** n'a jamais pu être complexé de façon convenable sur le titane. La fragilité de sa fonction éther ne permet pas une condensation propre du ligand sur les dérivés chlorés du titane.

IV-2-3 Complexation des ligands 5b-d sur le TiCl4

Le ligand **5a** n'a pas pu être complexé au titane, néanmoins les autres ligands synthétisés sont testés dans les conditions opératoires standards avec le TiCl₄ comme précurseur. La réactivité du ligand **5b**, présentant lui aussi un bras espaceur aromatique, vis-à-vis du titane est

identique au ligand **5a** (Schéma 35). Après complexation, un mélange de produits est obtenu avec une nouvelle fois la dégradation du ligand au contact du TiCl₄.

Schéma 35 : Tentative de synthèse du complexe 6b.

Les complexes $\mathbf{6c}$ et $\mathbf{6d}$ sont quant à eux obtenus à partir d'un précurseur [TiCl₄] (Schéma 36).

Schéma 36 : Synthèse des complexes **6c** et **6d**.

Le complexe **6c** est obtenu avec un bon rendement sous la forme d'une poudre rouge sombre. Par rapport à son analogue phénoxy-imine **2c**, ce complexe est soluble dans le toluène. Une analyse RMN ¹H permet de montrer que l'on a bien la formation du complexe attendue et que le ligand ne se décompose pas au contact du titane. Une structure aux rayons X a été obtenue par diffusion lente du pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 39). De la même façon que les analogues phénoxy-imine **2c** et phénoxy-amine **4c**, le complexe **6c** adopte une géométrie octaédrique déformée autour de l'atome de titane avec une géométrie méridionale du ligand sur le métal. La longueur de la liaison Ti-O(2) est de 2,150(2) Å. Cette liaison est plus courte que la liaison Ti-N(23) du complexe phénoxy-amine **4c** (2,194(2) Å) mais elle est plus longue que la liaison Ti-N(21) du complexe phénoxy-imine **2c** (2,129(2) Å). Ces différences montrent que la fonction éther possède un pouvoir coordinant plus fort que la fonction amine. En revanche, le changement d'hybridation du carbone de *sp*² à *sp*³ rend cette interaction plus faible que la fonction imine.

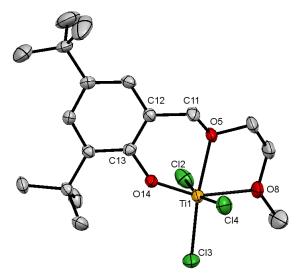


Figure 39 : Vue ORTEP du complexe **6c**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-O14 1.765(2), Ti-O5 2.151(3), Ti-O8 2.146(2), Ti-Cl3 2.259(1), Ti-Cl2 2.312(2), Ti-Cl4 2.336(2), Cl2-Ti-Cl3 94.05(5), Cl2-Ti-Cl4 167.03(5), Cl3-Ti-Cl4 93.25(5), O8-Ti-O5 74.7(1), O8-Ti-O14 157.6(1), O5-Ti-O14 83.9(1), Ti-O14-C13 143.4(2).

Le complexe **6d** est aussi obtenu sous la forme d'une poudre rouge sombre. Sa structure n'a pas pu être résolue par une structure aux rayons X, en revanche une analyse RMN ¹H permet de confirmer la formation d'un unique complexe tridente sur le titane grâce au déplacement chimique des protons du méthoxy à **4**,24 ppm.

IV-3 Conclusion

L'étude des complexes phénoxy-éther tridentes a montré des similitudes avec les deux familles phénoxy-imine et phénoxy-amine. Comme dans la partie précédente, les ligands présentant un bras espaceur aromatique n'ont pas été complexés de façon satisfaisante au titane. Cette réactivité peut s'expliquer par une fragilité de la liaison C-O en alpha du motif phénoxy. En effet, au contact du TiCl₄, qui est un acide de Lewis fort, une rupture de la liaison C-O s'opère. Néanmoins les complexes **6c** et **6d** ont pu être synthétisés et isolés. Ces deux complexes sont similaires à leurs analogues phénoxy-imine. Le complexe **6d** est obtenu sous la forme d'une seule espèce avec le méthoxy coordiné au titane (Figure 40).

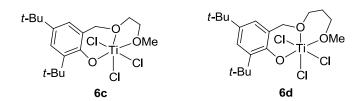


Figure 40 : Récapitulatif des nouveaux complexes phénoxy-éther synthétisés.

V- Synthèse et caractérisation des systèmes [(ArO-Iminophosphorane-Ether)TiCl₃]

D'après les deux parties précédentes, la fonction imine semble critique notamment à cause de la présence de la double liaison qui maintient la conjugaison de la structure. C'est pourquoi dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude des ligands phénoxy-iminophosphorane. Cette fonction décrite pour la première fois par Staudinger et Meyer en 1919 est un dérivé possédant une double liaison P=N.^[42] Elle peut être vue comme un analogue phosphoré d'une fonction imine. Les ligands phénoxy-iminophosphorane ont été assez peu décrits dans la littérature. Ces ligands ont récemment été associés au nickel (CVIII) et ont montré une bonne activité et une très bonne sélectivité pour la réaction de dimérisation de l'éthylène (Figure 41).^[43] Il n'existe qu'un seul exemple à base de titane associé à des ligands bidentes phénoxy-iminophosphorane (CVIV).^[44] Cette équipe a développé ces ligands par analogie aux ligands phénoxy-imine mais bien que proche structurellement ils n'ont montré aucune activité en polymérisation de l'éthylène.

Figure 41: Exemples de la littérature décrivant des ligands phénoxy-iminophosphorane.

Il existe toutefois des différences fondamentales entre les fonctions imine et iminophosphorane. La fonction iminophosphorane est un meilleur donneur et un plus mauvais accepteur que l'imine correspondante. Cette fonction est bien adaptée pour stabiliser des métaux électrodéficients de la gauche du tableau périodique tels que le titane. I est important de noter que l'on ne peut pas conclure clairement sur la nature de la liaison iminophosphorane. En effet, il existe deux configurations électroniques possibles, une forme zwittérionique ou une forme neutre avec la double liaison P=N (Figure 42).

Figure 42 : Formes limites de la fonction iminophosphorane.

Dans cette partie nous avons discuté de quatre complexes phénoxy-iminophosphorane du Ti(IV) (Figure 43).

Figure 43: Complexes phénoxy-iminophosphorane étudiés.

V-1 Synthèse et caractérisation des sels d'aminophosphonium

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des ligands phénoxy-iminophosphorane. Les deux grands types de protocole de synthèse sont la réaction de Staudinger (décrite en 1919)^[42] et la réaction de Kirsanov (découverte en 1950)^[46] modernisée par Horner et Oediger en 1959.^[47]

La réaction de Staudinger est la plus ancienne décrite pour former des iminophosphoranes et elle reste la plus utilisée de nos jours. Cette réaction implique une addition nucléophile d'un azoture sur une phosphine (Schéma 37). Le mécanisme passant par un cycle à quatre centres a été démontré théoriquement et expérimentalement. [48,49] L'avantage de cette réaction est son efficacité et sa propreté donnant un seul sous-produit le diazote. En revanche, elle implique la manipulation de dérivés azotures très sensibles et souvent explosifs. De plus, un autre désavantage est la disponibilité des azotures utilisés. Les azotures utilisés sont commerciaux ou très facilement synthétisables limitant leur diversité. Par exemple, on notera des substituants triméthylsilyle[50-52] ou phényle. [44] Ce problème est rédhibitoire dans notre cas car notre étude porte justement sur la diversité apportée au groupement après l'iminophosphorane.

$$\begin{bmatrix} R \\ R-P \\ R \end{bmatrix} + N=N=N$$

$$\begin{bmatrix} N \\ N \\ R \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} N \\ N \\ R \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} N \\ N \\ R \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} N \\ N \\ N \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix}$$

Schéma 37 : Réaction de Staudinger.

La deuxième voie de synthèse est la méthode de Kirsanov découverte en 1950.^[46] Dans un premier temps, le PCl₅ et une phénylsulfonamide étaient utilisés. Une dernière étape permettait de remplacer les trois chlores du phosphore par des groupements phényles. Puis en 1959, Horner et Oediger ont développé une réaction modifiée faisant intervenir un

aminophosphonium généré *in situ* par bromation d'une phosphine suivie de la réaction avec une amine en présence d'une base (Schéma 38).^[53] La deuxième étape de la synthèse consiste à déprotoner le sel d'aminophosphonium par une base forte de type méthyllithium ou KHMDS. Le fait d'avoir une deuxième étape n'est pas un désavantage car contrairement aux iminophosphoranes, les sels d'aminophosphonium sont stables à l'air et à l'humidité. Cette réaction permet d'introduire une grande variété de substituants sur l'amine, à condition d'utiliser une amine primaire. Cette méthode a été privilégiée par la suite pour la synthèse des ligands souhaités.

$$\begin{array}{ccc}
R \\
R - P \\
R
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R \\
R - P - Br \\
R
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R'NH_2 \\
Base
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R' & Br \\
R - P - NH \\
R' & R'
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
Base
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
R \\
R - P = N \\
R' & R'
\end{array}$$

Schéma 38 : Réaction modifiée de Kirsanov.

Le principe réactionnel pour la formation des sels d'aminophosphonium est décrit sur le Schéma 39. Au préalable, il faut synthétiser la phosphine **20**, les amines utilisées étant déjà obtenues dans les parties précédentes. Le 2,4-di(*tert*-butyl)-6-bromophénol **19** est obtenu par bromation de la position en *ortho* du 2,4-di(*tert*-butyl)phénol par le Br₂.^[54] Après traitement aqueux, un solide orange est obtenu avec un très bon rendement et une grande pureté. Le composé **19** réagit ensuite avec le *n*-BuLi pour former un dérivé lithié qui permet la substitution nucléophile de la chloro(diphényl)phosphine.^[55] On obtient la phosphine **20** sous la forme d'une poudre blanche avec un bon rendement. L'analyse RMN ³¹P montre que l'on obtient un produit d'une grande pureté avec un seul signal à -30,4 ppm en accord avec les données de la littérature.

Par la suite, le dibrome est ajouté goutte à goutte à la phosphine à basse température. La réaction est suivie par RMN ^{31}P . Après ajout du dibrome un pic majoritaire est observé vers 50 ppm. Une amine et une base sont alors ajoutées au mélange. La base utilisée est choisie en fonction de la solubilité du sel formé en fin de réaction. Lors de notre synthèse les sels d'aminophosphonium 7a-d se sont avérés solubles dans le THF. La base utilisée dans notre cas est le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) dont le sel est insoluble dans le THF. Après lavage du sel d'aminophosphonium avec de l'Et $_2$ O, une poudre est obtenue avec un très bon rendement et une grande pureté. Pour tous les sels formés le signal RMN ^{31}P est compris entre 36,9 ppm et 39,9 ppm. La RMN ^{1}H montre que le déplacement chimique des protons du méthoxy pour le sel ^{7}a (3,77 ppm) est légèrement supérieur à celui des trois autres sels (^{7}b : 3,13 ppm, ^{7}c : 3,28 ppm, ^{7}d : 3,25 ppm).

$$t-Bu$$

Schéma 39 : Synthèse des ligands 7a-d.

V-2 Synthèse et caractérisation des complexes [(ArO-Iminophosphorane-Ether)TiCl₃]

Contrairement aux sels d'aminophosphonium, les ligands phénoxy-iminophosphorane **8a-d** ne sont pas stables à l'air et à l'humidité, ce qui ne nous permet pas de les isoler proprement avant complexation au titane.

Le sel d'aminophosphonium **7a** réagit dans un premier temps avec deux équivalents de KHMDS ce qui permet de déprotoner facilement le sel pour former le phénate **8a** (Schéma 40). Pour éliminer l'amine HMDS formée lors de cette première étape, le composé **8a** est lavé au pentane. Ce lavage est nécessaire pour l'étape suivante pour éviter la complexation de cette amine sur le titane, mais semble diminuer le rendement de la réaction.

Schéma 40 : Synthèse du complexe 9a.

Une analyse RMN ³¹P montre un déplacement chimique différent entre le sel **7a** et le phénate **8a** avec un signal qui passe d'un pic fin à 37,5 ppm à un pic assez large à 16,8 ppm. Cette différence met en avant la déprotonation complète du sel d'aminophosphonium. Une analyse infrarouge permet également de se rendre compte de la formation de la double liaison P=N (Figure 44). Une bande intense à 1321 cm⁻¹ apparaît alors que la bande très large caractéristique des liaisons OH et NH disparaît avec la formation de cette même double liaison et du phénate.

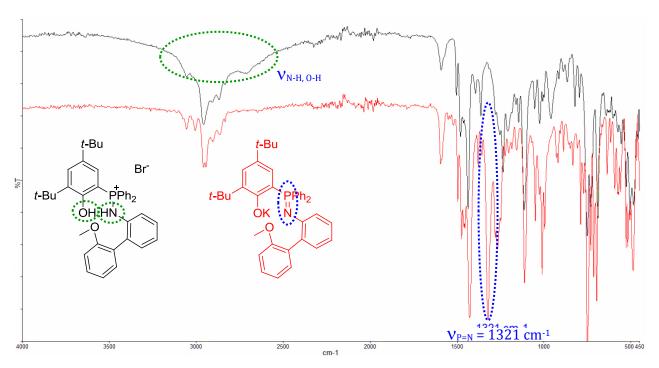


Figure 44 : Spectre infrarouge des composés 7a (courbe noir) et 8a (courbe rouge).

Le composé **8a** est ensuite additionné à une solution de $TiCl_4$ à -78°C (Schéma 40). Après agitation de la solution pendant une nuit à température ambiante, un précipité rouge apparait. Ce précipité est ensuite lavé plusieurs fois au pentane. A ce stade, il reste des sels de bromure et de chlorure de potassium (KBr et KCl). Le spectre RMN ^{31}P dans le THF ne montre qu'un seul signal à 29,30 ppm, révélant la présence d'une seule espèce formée (Figure 45). Ce même mélange réactionnel est ensuite caractérisé par RMN dans le CD_2Cl_2 . Etonnamment, le spectre RMN ^{31}P présente deux signaux différents, un signal large à 29,9 ppm et un signal fin à 37,5 ppm avec un rapport 90/10.

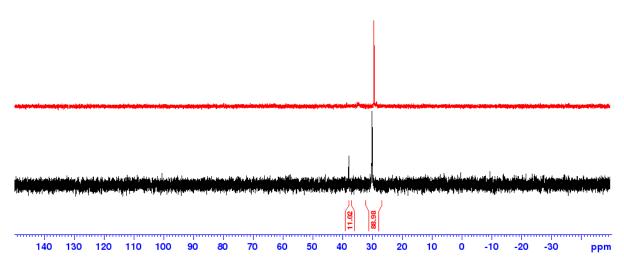


Figure 45 : Spectre RMN ³¹P du complexe **9a** dans le CD₂Cl₂ (courbe noire) et dans le THF (courbe rouge).

Dans le CD_2Cl_2 , la RMN 1H présente deux signaux différents caractéristiques des protons du méthoxy (Figure 46). Un signal à 4,08 ppm indiquant un méthoxy coordiné au titane et un autre signal à 3,74 ppm supposant un méthoxy non coordonné. Le ratio entre ces deux signaux est respectivement de 90/10 ce qui tend à montrer que le signal aux alentours de 30 ppm correspond au complexe tridente souhaité. De façon surprenante, les signaux RMN correspondants au produit minoritaire sont très similaires aux signaux correspondants au sel d'aminophosphonium 7a.

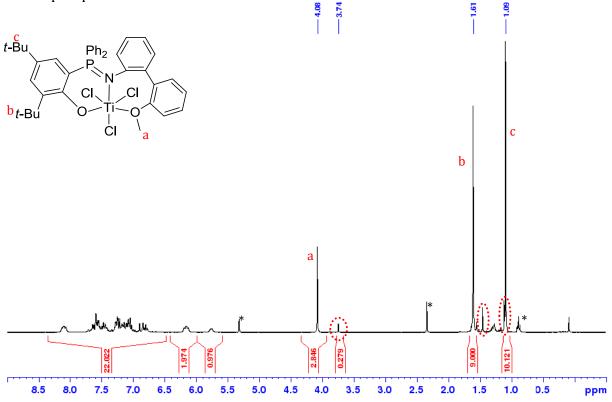


Figure 46 : Spectre RMN ¹H du complexe **9a**. Les signaux correspondants au produits minoritaires sont encerclés en rouge (* solvant CD₂Cl₂ et solvants de réaction).

De plus, si notre mélange est laissé plusieurs jours dans le CD₂Cl₂ le rapport entre les deux espèces évoluent. Par exemple, si le mélange est laissé 9 jours le ratio est de 20/80, l'espèce minoritaire à 37,5 ppm en RMN ³¹P étant devenue majoritaire. De plus, une expérience a été réalisée sans utiliser au préalable du KHMDS, le sel d'aminophosphonium réagit directement avec 1 équivalent de TiCl₄. Le produit obtenu très majoritairement (>90%) possède un signal RMN ³¹P à 37,6 ppm se rapprochant très fortement du produit minoritaire formé lors de la réaction précédente. Au vu de ces résultats on peut faire l'hypothèse qu'en solution dans un solvant chloré une reprotonation de l'iminophosphorane s'opère. Cette dégradation ne permet pas d'obtenir proprement les caractérisations du complexe 9a. Les sels de KBr et KCl ne peuvent être séparés du complexe formé que dans des solvants chlorés. Pour éviter de dégrader le complexe, les sels seront conservés dans le produit final étant considérés comme inertes lors de la réaction catalytique.

Des monocristaux du complexe 9a ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de dichlorométhane. La structure analysée par diffraction aux rayons X est présentée sur la Figure 47. Le titane adopte une géométrie octaédrique déformée et comme pour son analogue phénoxy-imine 2a, un mode de coordination facial du ligand sur le titane est observé. En revanche, certaines longueurs de liaison sont différentes. Dans le complexe 9a, la longueur Ti-N(14) est plus courte (2,094(4) Å) que dans le complexe 2a (2,170(5) Å). Cette différence s'explique par la polarité de la liaison P=N. Dans le cas de l'iminophosphorane, l'atome d'azote est chargé négativement le rendant plus donneur que dans une fonction imine neutre. On remarque tout de même que la liaison P-N n'est pas véritablement une liaison simple avec un azote anionique car Gibson a montré que dans le cas d'un complexe phénoxy-amine dianionique la longueur de la liaison Ti-N est encore plus courte (1,965(4) Å).[56] La longueur de la liaison Ti-N(14) engendre une longueur de la liaison Ti-Cl(3) en trans de l'azote plus longue (2,337(2) Å) que pour l'analogue phénoxy-imine 2a (2,275(2) Å). De plus la liaison P(15)-N(14) est de 1,637(3) Å indiquant plutôt la présence d'une double liaison P=N (la somme des rayons covalents est de 1,62 Å pour une double liaison P=N). Cette longueur est bien supérieure à la double liaison C=N du complexe **2a** (1,292(6) Å).

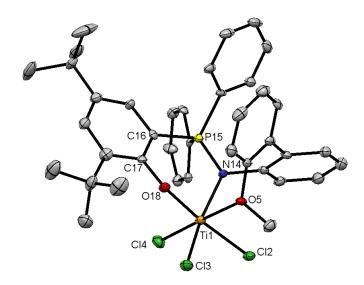


Figure 47: Vue ORTEP du complexe **9a**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°]: Ti-Cl2 2.332(2), Ti-Cl3 2.337(2), Ti-Cl4 2.278(2), Ti-O18 1.824(3), Ti-O5 2.179(3), Ti-N14 2.094(4), P15-N14 1.637(3), P15-C16 1.794(5), Cl2-Ti-Cl3 93.79(6), Cl2-Ti-Cl4 91.30(6), Cl2-Ti-O5 87.4(1), Cl3-Ti-O18 93.4(1), O18-Ti-N14 85.6(2), O5-Ti-N14 80.6(1), Ti-O18-C17 143.1(3), C16-P15-N14 111.2(2).

Ce protocole opératoire a été étendu aux cas des ligands **7b-d** (Schéma 41). La première étape fait intervenir deux équivalents de base pour former les phénates **8b-d**. Cette étape est contrôlée par une analyse infrarouge montrant la disparition de la bande de vibration OH et l'apparition d'une bande caractéristique de la double liaison P=N.

$$t\text{-Bu}$$
 $t\text{-Bu}$
 $t\text{-$

Schéma 41 : Synthèse des complexes 9b-d.

Ces phénates réagissent ensuite avec le TiCl₄ dans le toluène. Après une nuit sous agitation, un précipité est formé. Les trois complexes **9b-d** ont été isolés après filtration et lavage au pentane. Une caractérisation des complexes en RMN dans le CD₂Cl₂ a été possible du fait de leur moins grande sensibilité. Ces complexes sont beaucoup moins sensibles dans les solvants chlorés. En revanche, une dégradation apparaît dans le temps, par conséquent les sels formés au cours de la réaction n'ont pas été séparés des complexes. Dans tous les cas, les RMN

¹H montrent un déplacement des groupements méthoxy (entre 4,18 ppm et 4,78 ppm) par rapport aux ligands libres confirmant la formation de complexes tridentes.

Pour étudier plus en détails la coordination des ligands sur le titane, des monocristaux du complexe **9b** ont été obtenus par diffusion lente du pentane dans une solution de dichlorométhane (Figure 48). L'atome de titane adopte une géométrie octaédrique déformée. Comme son analogue phénoxy-imine **2b**, le ligand se coordonne de façon méridionale sur le titane indiquant un quasi mimétisme entre ces deux familles. Des modifications structurales sont identiques au complexe précédent **9a**. Par exemple la longueur de la liaison Ti-N(12) (2,077(2) Å) est plus courte que la liaison Ti-N(21) (2,148(2) Å) du complexe **2b** mais est quasi identique que la liaison Ti-N(14) (2,094(4) Å) du complexe **9a**. On retrouve également une liaison P(13)-N(12) de 1,632(3) Å indiquant une liaison double P=N. En revanche, il n'y a que très peu de différence entre les trois longueurs de liaison Ti-Cl malgré la présence de l'azote en *trans* d'un des chlores (Ti-Cl(2): 2,3222(9) Å, Ti-Cl(3): 2,351(1) Å, Ti-Cl(4): 2,3222(8) Å).

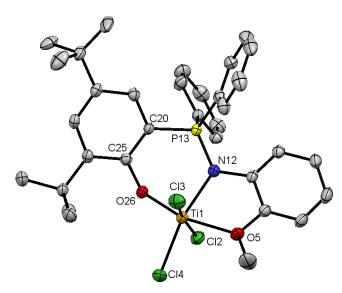


Figure 48 : Vue ORTEP du complexe **9b.** Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.3222(9), Ti-Cl3 2.351(1), Ti-Cl4 2.3222(8), Ti-O26 1.789(3), Ti-O5 2.155(3), Ti-N12 2.077(2), P13-N12 1.632(3), P13-C20 1.797(3), Cl2-Ti-Cl3 169.97(4), Cl2-Ti-Cl4 90.30(3), Cl2-Ti-O5 85.21(6), Cl3-Ti-O26 97.67(7), O26-Ti-N12 89.50(9), O5-Ti-N12 75.44(9), Ti-O26-C25 140.0(2), C20-P13-N12 111.9(1).

D'autres monocristaux ont été obtenus pour le complexe **9c** par diffusion lente du pentane sur une solution de dichlorométhane (Figure 49). Cette structure est similaire au complexe phénoxy-iminophosphorane **9b** et au complexe phénoxy-imine **2c** avec une géométrie octaédrique déformée autour du titane et un mode de coordination méridional du ligand sur le titane. La liaison P(9)-N(8) est de 1,612(3) Å qui comme dans les autres cas est caractéristique d'une liaison double P=N. Dans le cas du complexe analogue phénoxy-imine **2c**, la structure

possédait une géométrie quasi-planaire pour ces deux cycles chélatants, contrairement au complexe **9c** où le deuxième cycle chélatant N(8)-O(5) n'est pas plan. Cette spécificité est probablement due au caractère ambigu de la fonction iminophosphorane n'étant pas purement une double liaison.

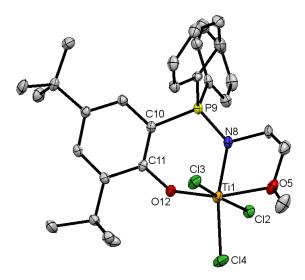


Figure 49 : Vue ORTEP du complexe **9c**. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté. Distance des liaisons [Å] et angles [°] : Ti-Cl2 2.386(1), Ti-Cl3 2.382(1), Ti-Cl4 2.335(1), Ti-O12 1.789(3), Ti-O5 2.175(2), Ti-N8 2.004(3), P9-N8 1.612(3), P9-C10 1.791(3), Cl2-Ti-Cl3 172.81(4), Cl2-Ti-Cl4 87.92(3), Cl2-Ti-O5 90.05(7), Cl3-Ti-O12 98.82(8), O12-Ti-N8 89.1(1), O5-Ti-N8 76.9(1), Ti-O12-C11 142.1(2), C10-P9-N8 109.9(1).

Il n'a pas été possible d'obtenir la structure du complexe **9d** par une analyse aux rayons X. Néanmoins l'analyse RMN suffit pour confirmer l'obtention d'un complexe tridente sur le titane.

V-3 Conclusion

La fonction iminophosphorane permet de s'affranchir des problèmes de stabilité rencontrés lors de la complexation de certains ligands phénoxy-amine et phénoxy-éther. L'obtention de complexes comprenant un bras espaceur aromatique a été possible. Néanmoins, un autre problème apparaît au niveau de la stabilité de ces complexes en solution dans un solvant chloré ne permettant pas d'isoler parfaitement le complexe. Les structures aux rayons X des complexes phénoxy-iminophosphorane ont mis en lumière un parallèle direct avec leurs analogues phénoxy-imine notamment sur le mode coordination du ligand vis-à-vis du titane. Ces nouveaux complexes sont représentés ci-dessous (Figure 50).

Figure 50 : Récapitulatif des complexes phénoxy-iminophosphorane synthétisés.

VI- Conclusion

Ce chapitre nous a permis de réaliser une étude approfondie de la coordination de ligands phénoxy de type XL_2 sur le titane. Pour cela une large bibliothèque de ligands a été synthétisée en modifiant différents paramètres comme la taille du bras espaceur, l'encombrement en *ortho* du phénol, la nature du troisième donneur et la fonction centrale. Ces variations ont permis de mettre en avant les différences de réactivité vis-à-vis du titane lors de la complexation.

Il a notamment été remarqué qu'en modifiant légèrement la structure du ligand, comme par exemple la diminution de la taille du bras espaceur, des changements notables sur la structure des complexes formés étant observés (coordination faciale vs. méridionale). L'encombrement en ortho du phénol est un élément clé pour l'obtention de complexes tridentes stables. En effet sans groupement encombrant, l'angle formé par le phénol sur le titane est radicalement différent, engendrant la non coordination et même la protonation de l'atome d'azote de l'imine. Ces complexes se présentent sous la forme de bis-phénoxy-iminium sur le titane. De plus, l'introduction de troisième donneur plus faible associé à un bras espaceur flexible et long ne permet pas non plus une coordination tridente des ligands sur le titane. Un donneur fort doit nécessairement être présent lorsque que la taille du bras espaceur augmente.

La modification de la fonction imine a aussi engendré des réactivités inattendues. L'hybridation du carbone de cette fonction joue un rôle important lors de la complexation des ligands. Les fonctions amine ou éther associées à un bras espaceur aromatique ne permettent pas l'obtention des espèces souhaitées. En revanche, l'utilisation de bras espaceurs alkyles montre une similarité intéressante avec les complexes analogues phénoxy-imine. L'introduction d'une fonction iminophosphorane permet de s'affranchir du problème lié à l'hybridation du carbone. Les complexes synthétisés et caractérisés ont montré un certain mimétisme avec les analogues phénoxy-imine. Il a notamment été rapporté la synthèse du complexe **9a**, comportant un bras espaceur biphényle analogue au complexe **2a**, présentant une configuration faciale du ligand sur le titane. A noter toutefois une instabilité de ces nouveaux complexes en solution dans des solvants chlorés.

VII Experimental part[1]

VII-1 General

Unless stated otherwise, reactions were carried out under an atmosphere of argon using standard Schlenk techniques. Anhydrous solvents were purified by solvent purification system (SPS-M-Braun). NMR solvents were degassed by freeze-pump-thaw cycling under argon and stored over activated 3 Å molecular sieves. NMR spectra (¹H, ¹H{³¹P}, ³¹P, ³¹P{¹H} and ¹³C{¹H}) were measured on a BRUKER 300 MHz spectrometer at 25°C. GC-MS analyses were recorded on an Agilent 6890 N apparatus equipped with a PONA or HP-5-MS column and an Agilent 5975B inert XL EI/CI MSD mass spectrometer. Elemental analyses were performed by Stephen Boyer (London Metropolitan University). With exception of the compounds given below, all reagents were purchased from commercial suppliers and used without further purification.

VII-2 Synthesis of [(ArO-Imine-L)TiCl₃] compounds

Synthesis of ligands

3-(*tert*-butyl)-5-methylsalicylaldehyde 11: In a Schlenk a solution of magnesium chloride (2.0 equiv.) and *para*-formaldehyde (3.0 equiv.) in THF (150 mL) was stirred for 15 min. followed by the addition of Et₃N (2.0 equiv.). A solution of 3-(*tert*-butyl)-4-methylphenol (1.0 equiv.) in THF (50mL) was added

via a cannula. The reaction mixture was heated to 75°C for 7 hours. The resulting yellow solution was cooled and diluted with diethyl ether (200 mL) and solution of HCl 1N (150 mL). The organic phase was washed with a solution of HCl 1N (2 x 100 mL) and water (2 x 100 mL). The resulting organic phase was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The yellow residue was purified by recrystallization in pentane at -18°C to afford the good product (Yield = 74%) as a yellow solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 192. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 11.60 (s, 1H, OH), 9.83 (s, 1H, O=CH), 7.33 (d, 1H, J = 2.2 Hz, Ar-H), 7.18 (m, 1H, Ar-H), 2.32 (t, 3H, J = 0.7 Hz, Ar-CH₃), 1.42 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 197.2 (CH), 159.3 (C), 138.2 (C), 135.5 (CH), 131.6 (CH), 128.3 (C), 120.5 (C), 34.9 (C), 29.4 (CH₃), 20.7 (CH₃).

^[1] Pour les besoins des publications actuellement en cours de préparation ou déjà soumises, cette partie a été rédigée directement en anglais.

2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12: In a Schlenk a solution of 2-bromoaniline (1.0 equiv.) in DMF (15 mL) was degassed for 15 min. followed by the addition of saturated Na_2CO_3 solution (10 mL). After, 2-methoxyphenylboronic acid (1.0 equiv.) was added under stream of Argon. In a

second Schlenk, $PdCl_2$ (0.1 equiv.) and PPh_3 (0.2 equiv.) were mixed in DMF (5 mL) and stirred for 20 min. After this time, the second solution was added to the first via a cannula. The reaction mixture was heated at 90°C and stirred for 16 h. The mixture was cooled to room temperature, diluted with EtOAc (3 x 20 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. The residue was purified by flash chromatography (silica gel, Heptane/EtOAc 3:1, R_f = 0.18) to afford the expected product (Yield = 81%) as an off-white solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 199. ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.37 (td, 1H, J = 1.8 Hz, J = 7.8 Hz, Ar-H), 7.23 (dd, 1H, J = 1.8 Hz, J = 7.4 Hz, Ar-H), 7.14 (td, 1H, J = 1.6 Hz, J = 7.7 Hz, Ar-H), 7.08-7.00 (m, 3H, Ar-H), 6.82-6.71 (m, 2H, Ar-H), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (bs, 2H, NH_2); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 157.1 (C), 145.2 (C), 132.0 (CH), 131.4 (CH), 129.4 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (C), 125.3 (C), 121.4 (CH), 118.4 (CH), 115.8 (CH), 111.5 (CH), 55.9 (CH₃).

(3-aminopropyl)diphenylphosphine oxide 13: To a solution of 3-Ph₂ (diphenylphosphine)propylamine (1.0 equiv.) in dichloromethane (5 mL) at 0°C was added hydrogen peroxide 5% in water (1.1 equiv.). The mixture was allowed to return to room temperature and stirred 1 hour. The organic phase was washed with water (3 x 5 mL), dried with MgSO₄ and the volatiles was remove under vacuum to afford the product **36** (Yield = 78%) as white crystals. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.80-7.67 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.58-7.41 (m, 6H, Ar-<u>H</u>), 2.74 (t, 2H, J = 6.8 Hz, NH₂-C<u>H</u>₂), 2.39-2.23 (m, 2H, P-C<u>H</u>₂), 1.76-1.58 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂), 1.34 (bs, 2H, N<u>H</u>₂); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 134.2 (2C, C, J = 97 Hz), 131.9 (2C, CH, J = 3 Hz), 131.1 (4C, CH, J = 9 Hz), 129.0 (4C, CH, J = 12 Hz), 43.2 (CH₂, J = 15 Hz), 27.4 (CH₂, J = 73 Hz), 26.1 (CH₂, J = 4 Hz). ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = 31.22 ppm

General procedure for the synthesis of ligands 1a-l: Ligands were synthesized by condensation reaction of salicylaldehyde (1.0 equiv.) with the corresponding amine (1.0 equiv.) in MeOH (20 mL). The reaction mixture was stirred overnight at room temperature.

Ligand 1a: The method was applied starting from 3-(*tert*-butyl)-5-methylsalicylaldehyde and 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12. Recrystallization in MeOH gave ligand 1a (Yield = 84%) as an orange solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 373. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.32

(s, 1H, 0<u>H</u>), 8.51 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.51-7.30 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.27-7.19 (m, 2H, Ar-<u>H</u>), 7.15 (d, 1H, $J = \frac{1}{2}$

2.1 Hz, Ar- \underline{H}), 7.06-6.92 (m, 3H, Ar- \underline{H}) 3.72 (s, 3H, O-C \underline{H} ₃), 2.27 (s, 3H, Ar-C \underline{H} ₃), 1.35 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$; ^{13}C { ^{1}H } NMR (75 MHz): $\delta = 163.5$ (CH), 158.6 (C), 157.0 (C), 147.8 (C), 137.5 (C), 134.6 (C), 131.7 (CH), 131.7 (CH), 131.4 (CH), 130.6 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 127.2 (C), 126.8 (CH), 120.7 (CH), 119.2 (C), 118.4 (CH), 111.0 (CH), 55.5 (CH₃), 35.0 (C), 29.4 (CH₃), 20.7 (CH₃).

Ligand 1b: The method was applied starting from 3,5-di(tertbutyl)salicylaldehyde and 2-methoxyaniline. Recrystallization in MeOH gave ligand 1b (Yield = 85%) as an yellow solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 339. ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.72$ (s, 1H, N=CH), 7.47 (d, 1H, J=

2.5 Hz, Ar-H), 7.29-7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.06-6.97 (m, 2H, Ar-H), 3.92 (s, 3H, O-CH3), 1.49 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.35 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 164.3 (CH), 158.9 (C), 153.4 (C), 140.9 (C), 138.1 (C), 137.3 (C), 128.3 (CH), 128.0 (CH), 127.2 (CH), 121.4 (CH), 120.3 (CH), 119.0 (C), 112.4 (CH), 56.3 (CH₃), 35.5 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.7 (CH₃).

Ligand 1c: The method was applied starting from 3,5-di(*tert*butyl)salicylaldehyde and 2-methoxyethanamine. Removal of the volatile gave ligand 1c (Yield = 96%) as an yellow oil; MS (EI+): (m/z) [M+] = 291. ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 13.77$ (bs, 1H, O_H), 8.37 (s, 1H, $N=C_H$), 7.38 (d,

1H, I = 2.4 Hz, Ar-H), 7.12 (d, 1H, I = 2.4 Hz, Ar-H), 3.75 (m, 2H, CH=N-CH₂), 3.67 (m, 2H, CH₃O- CH_2), 3.36 (s, 3H, 0- CH_3), 1.43 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$), 1.31 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$); 13C (1H) NMR (75 MHz): $\delta = 167.9$ (CH), 158.4 (C), 140.5 (C), 136.9 (C), 127.3 (CH), 126.5 (CH), 118.4 (C), 72.4 (CH₂), 59.4 (CH₃), 59.0 (CH₂), 35.3 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.6 (CH₃).

t-Bu OMe

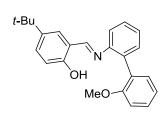
Ligand 1d: The method was applied starting from 3.5-di(*tert*butyl)salicylaldehyde and 3-methoxypropan-1-amine. Removal of the volatile gave ligand 1d (Yield = 95%) as an yellow oil; MS (EI+): (m/z) [M+] = 305. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.86 (bs, 1H, 0H), 8.41 (s, 1H, N=CH), 7.37 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.11 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 3.66 (td, 2H, J = 6.8 Hz, J = 1.2 Hz, CH=N-C \underline{H}_2), 3.46 (t, 2H, J = 6.1 Hz, CH₃O-CH₂), 3.32 (s, 3H, O-CH₃), 1.95 (quin, 2H, J = 6.6 Hz, CH₂-CH₂-CH₂), 1.43 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.31 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 166.7 (CH), 158.5 (C), 140.5 (C), 136.9 (C), 127.1 (CH), 126.3 (CH), 118.4 (C), 70.4 (CH₂), 58.7 (CH₃), 56.6 (CH₂), 35.3 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 31.3 (CH₂), 29.6 (CH₃).

Ligand 1e: The method was applied starting from salicylaldehyde and 2'methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12. Filtration of EtOH gave ligand 1e (Yield = 79%) as an yellow solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 303. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 12.71 (s, 1H, 0<u>H</u>), 8.56 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.48-7.18 (m, 8H,

Ar- \underline{H}), 7.06-6.83 (m, 4H, Ar- \underline{H}), 3.71 (s, 1H, 0-C \underline{H} ₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 162.2 (CH), 161.1 (C), 156.6 (C), 147.3 (C), 134.3 (C), 132.9 (CH), 132.2 (CH), 131.3 (CH), 131.3 (CH), 129.3 (CH), 128.7 (CH), 128.6 (C), 126.9 (CH), 120.6 (CH), 119.5 (C), 118.8 (CH), 118.0 (CH), 117.4 (CH), 110.9 (CH), 55.5 (CH₃).

Ligand 1f: The method was applied starting from salicylaldehyde and 3methoxypropan-1-amine. Removal of the volatile gave ligand 1f (Yield = 99%) as an yellow oil; MS (EI+): (m/z) [M+] = 193. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 13.50 (bs, 1H, 0H), 8.31 (s, 1H, N=CH), 7.33-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.98-6.76 (m, 2H, Ar-H), 3.65 (td,

2H, J = 6.8 Hz, J = 1.3 Hz, CH=N-C $\underline{\text{H}}_2$), 3.45 (dd, 2H, J = 6.2 Hz, J = 1.0 Hz, CH₃O-C $\underline{\text{H}}_2$), 3.32 (t, 3H, J = 6.2 Hz, J = 6.8 Hz 1.0 Hz, $O-CH_3$), 1.93 (quin, 2H, J = 7.0 Hz, $CH_2-CH_2-CH_2$); ^{13}C (^{1}H) NMR (75 MHz): $\delta = 165.2$ (CH), 161.3 (C), 132.1 (CH), 131.2 (CH), 118.8 (C), 118.5 (CH), 117.0 (CH), 69.9 (CH₂), 58.6 (CH₃), 56.1 (CH₂), 30.8 (CH₂).



Ligand 1g: The method was applied starting from 5-(tertbutyl)salicylaldehyde and 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12. Removal of the volatile gave ligand 1g (Yield = 100%) as an yelloworange solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 359. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.39 (s, 1H, 0H), 8.61 (s, 1H, N=CH), 7.50-7.16 (m, 8H, Ar-H), 7.06-

6.93 (m, 2H, Ar- \underline{H}), 6.77 (m, 1H, Ar- \underline{H}) 3.71 (s, 1H, O-C \underline{H}_3), 1.32 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): $\delta = 163.1 \text{ (CH)}$, 159.1 (C), 157.1 (C), 147.9 (C), 142.0 (C), 134.8 (C), 131.6 (CH), 131.5 (CH), 130.8 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (C), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 126.9 (CH), 120.9 (CH), 119.1 (C), 118.2 (CH), 116.8 (CH), 111.2 (CH), 55.7 (CH₃), 34.3 (C), 31.6 (CH₃).

Ligand 1h: The method was applied starting from 5-(tertbutyl)salicylaldehyde and 2-(aminomethyl)pyridine. Removal of the volatile gave ligand 1h (Yield = 97%) as an yellow solid; MS (EI+): (m/z)[M+] = 324. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.70 (bs, 1H, 0<u>H</u>), 8.57 (m,

2H, Ar- \underline{H}), 7.71 (td, 1H, J = 7.6 Hz, J = 1.8 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.37 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.42 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.42 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (m, 1H, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.42 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.44 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.45 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.45 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.47 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.47 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.47 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.48 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.48 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.49 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.41 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.42 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.42 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.43 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.44 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.44 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.45 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}), 7.45 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- \underline{H}) <u>H</u>), 7.23 (m, 1H, Ar-<u>H</u>), 7.19 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar-<u>H</u>), 4.91 (s, 2H, CH=N-C<u>H</u>₂), 1.43 (s, 9H, Ar-H) $C(CH_3)_3$, 1.32 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$); 13C (1H) NMR (75 MHz): $\delta = 168.4$ (CH), 158.7 (C), 158.4 (CH), 149.6 (C), 140.7 (C), 137.1 (CH), 136.9 (C), 127.6 (CH), 126.7 (CH), 122.7 (CH), 122.4 (CH), 118.4 (C), 65.5 (CH₂), 35.3 (C), 34.5 (C), 31.6 (CH₃), 29.6 (CH₃).

Ligand 1i: The method was applied starting from 5-(*tert*-butyl)salicylaldehyde and 3-(dimethylamino)propylamine. Removal of the volatile gave ligand 1i (Yield = 77%) as an yellow oil; MS (EI+): (m/z) [M+] = 318. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.38 (d, 1H, J = 2.6 Hz,

Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.08 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 3.63 (t, 2H, J = 6.3 Hz, CH=N-C $\underline{\text{H}}_2$), 2,39 (t, 2H, J = 7.3 Hz, (CH₃)₂N-C $\underline{\text{H}}_2$), 2.26 (s, 6H, N-(C $\underline{\text{H}}_3$)₂), 1.88 (m, 2H, CH₂-C $\underline{\text{H}}_2$ -CH₂), 1.45 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃), 1.31 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 166.1 (CH), 158.3 (C), 140.1 (C), 136.8 (C), 126.9 (CH), 125.9 (CH), 118.0 (C), 57.6 (CH₂), 57.3 (CH₂), 45.5 (2CH₃), 35.2 (C), 34.3 (C), 31.7 (CH₃), 29.6 (CH₃), 28.9 (CH₂).

Ligand 1j: The method was applied starting from 3,5-di(*tert*-butyl)salicylaldehyde and 2-(diphenylphosphino)ethanamine. Removal of the volatile gave complex 1j (Yield = 73%) as an yellow solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 445. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.65 (bs, 1H, O<u>H</u>), 8.31 (s, 1H,

N=C<u>H</u>), 7.51-7.42 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.39-7.30 (m, 7H, Ar-<u>H</u>), 7.07 (d, 1H, J = 2.6 Hz, Ar-<u>H</u>), 3.75-3.65 (m, 2H, CH=N-C<u>H</u>₂), 2.54-2.44 (m, 2H, Ph₂P-C<u>H</u>₂), 1.42 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 166.6 (CH), 158.3 (C), 140.5 (C), 138.7 (2C, C, J = 13 Hz), 136.8 (2C, C), 133.1 (4C, CH, J = 19 Hz), 129.1 (CH), 128.9 (4C, CH, J = 7 Hz), 127.3 (CH), 126.4 (CH), 118.3 (C), 56.8 (CH₂, J = 21 Hz), 35.3 (C), 34.4 (C), 31.6 (CH₃), 30.3 (CH₂, J = 13 Hz), 29.6 (CH₃); 31P {1H} NMR (121 MHz) δ = -19.89 ppm.

Ligand 1k: The method was applied starting from 3,5-di(*tert*-butyl)salicylaldehyde and 3-(diphenylphosphino)propan-1-amine. Removal of the volatile gave complex 1k (Yield = 76%) as an yellow solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 459. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 13.81 (bs, 1H, 0H), 8.33 (s,

1H, N=C<u>H</u>), 7.48-7.27 (m, 11H, Ar-<u>H</u>), 7.09 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar-<u>H</u>), 3.67 (t, 2H, J = 6.6 Hz, CH=N-C<u>H</u>₂), 2.19-2.09 (m, 2H, Ph₂P-C<u>H</u>₂), 1.93-1.76 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂), 1.43 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 166.8 (CH), 158.5 (C), 140.5 (C), 139.2 (2C, C, J = 14 Hz), 136.9 (2C, C), 133.1 (4C, CH, J = 19 Hz), 129.0 (CH), 128.9 (4C, CH, J = 7 Hz), 127.2 (CH), 126.4 (CH), 118.4 (C), 60.6 (CH₂, J = 13 Hz), 35.3 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.6 (CH₃), 27.9 (CH₂, J = 17 Hz), 25.7 (CH₂, J = 12 Hz); 31P {1H} NMR (121 MHz) δ = -16.67 ppm.

Ligand 1l: The method was applied starting from 3,5-di(*tert*-butyl)salicylaldehyde and (3-aminopropyl)diphenylphosphine oxide. Removal of the volatile gave complex 1l (Yield = 99%) as an yellow oil; MS (EI+): (m/z) [M+] = 475. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.32 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.79-7.68 (m, 5H, Ar-<u>H</u>), 7.57-7.42 (m, 7H, Ar-<u>H</u>), 7.38 (d, 1H, J =

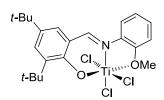
2.4 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.09 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 3.67 (t, 2H, J = 6.6 Hz, HC=N-C $\underline{\text{H}}_2$), 2.44-2.28 (m, 2H, P(0)PPh₂-C $\underline{\text{H}}_2$), 2.09-1.93 (m, 2H, CH₂-C $\underline{\text{H}}_2$ -CH₂), 1.44 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 167.3 (CH), 158.4 (C), 140.6 (C), 137.0 (C), 133.7 (2C, C, J = 98 Hz), 132.1 (2C, CH, J = 3 Hz), 131.1 (4C, CH, J = 9 Hz), 129.1 (4C, CH, J = 12 Hz), 127.4 (CH), 126.5 (CH), 118.4 (C), 60.0 (CH₂, J = 14 Hz), 35.4 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.6 (CH₃), 27.5 (CH₂, J = 73 Hz), 23.7 (CH₂, J = 3 Hz); 31P {1H} NMR (121 MHz) δ = 31.64 ppm.

Synthesis of complexes

General procedure for the synthesis of complexes 2a-l: In a Schlenk to a solution of freshly distilled TiCl₄ in toluene at -78 °C was added dropwise solution of the ligand in toluene. The mixture was allowed to return to room temperature and stirred overnight. The solution was concentrated and pentane was added to precipitate the complex. The solid was isolated by filtration *via* a cannula, washed three times with pentane and dried under vacuum.

Complex 2a: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and ligand 1a in toluene. Complex 2a was obtained (Yield = 88%) as a dark red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of heptane into a dichloromethane solution. 1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2):

δ = 8.14 (s, 1H, N=CH), 7.56-7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.42-7.27 (m, 5H, Ar-H), 7.20-7.11 (m, 2H, Ar-H), 4.34 (s, 3H, O-CH₃), 2.34 (s, 3H, Ar-CH₃), 1.50 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 169.3 (CH), 162.0 (C), 158.5 (C), 152.0 (C), 136.6 (C), 136.1 (CH), 134.6 (C), 133.1 (CH), 131.7 (2C, CH), 131.1 (C), 130.5 (C), 130.2 (CH), 129.5 (CH), 128.2 (CH), 127.8 (CH), 127.6 (C), 126.2 (CH), 123.5 (CH), 72.5 (CH₃), 35.4 (C), 30.0 (CH₃), 21.1 (CH₃). Anal. Calcd. For C₂₅H₂₆Cl₃NO₂Ti: C 57.01, H 4.98, N 2.66%. Found: C 56.87, H 5.09, N 2.65%.



Compound 2b: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1b in toluene. Complex 2b was obtained (Yield = 90%) as a brown solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a toluene solution. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.75 (s, 1H,

N=CH), 7.74 (d, 1H, I=2.3 Hz, Ar-H), 7.58-7.45 (m, 3H, Ar-H), 7.33-7.25 (m, 2H, Ar-H), 4.79 (s,

3H, O-CH₃), 1.54 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.37 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 160.9 (C), 158.6 (CH), 152.8 (C), 149.2 (C), 136.7 (C), 134.7 (C), 133.5 (CH), 131.7 (CH), 131.5 (CH), 127.7 (C), 125.5 (CH), 117.0 (CH), 114.2 (CH), 65.0 (CH₃), 35.8 (C), 35.2 (C), 31.3 (CH₃), 30.0 (CH₃). Anal. Calcd. For C₂₂H₂₈Cl₃NO₂Ti: C 53.63, H 5.73, N 2.84%. Found: C 53.83, H 5.75, N 3.02%.

Complex 2c: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and ligand 1c in toluene. Complex 2c was obtained (Yield = 99%) as an orange solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a dichloromethane solution. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (t,

1H, J = 1.5 Hz, N=CH), 7.68 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 7.34 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 4.36 (s, 3H, O-CH₃), 4.31 (t, 2H, J = 6.0 Hz, CH₃O-CH₂), 4.16 (m, 2H, CH=N-CH₂), 1.54 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): $\delta = 164.2$ (CH), 160.5 (C), 148.1 (C), 136.8 (C), 131.9 (CH), 129.4 (CH), 126.2 (C), 74.8 (CH₂), 67.2 (CH₃), 58.2 (CH₂), 35.7 (C), 34.9 (C), 31.4 (CH₃), 30.0 (CH₃). Anal. Calcd. For C₁₈H₂₈Cl₃NO₂Ti: C 48.62, H 6.35, N 3.15%. Found: C 48.52, H 6.44, N 3.23%.

Complex 2d: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and ligand 1d in toluene. Complex 2d was obtained (Yield = 88%) as an orange-red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a toluene solution. 1H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.19 (s,

1H, N=CH), 7.63 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 7.32 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar-H), 4.48 (t, 2H, J = 5.7 Hz, CH₃O-CH₂), 4.34 (s, 3H, O-CH₃), 4.03 (m, 2H, CH=N-CH₂), 2.35 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.55 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.33 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 165.1 (CH), 160.7 (C), 147.7 (C), 136.7 (C), 131.0 (CH), 129.2 (CH), 127.5 (C), 78.1 (CH₂), 69.4 (CH₃), 61.0 (CH₂), 35.4 (C), 34.8 (C), 31.2 (CH₃), 29.8 (CH₃), 27.9 (CH₂). Anal. Calcd. For C₁₉H₃₀Cl₃NO₂Ti: C 49.75, H 6.59, N 3.05%. Found: C 49.66, H 6.65, N 2.98%.

Complex 2e: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1e in toluene. Complex 2e was obtained (Yield = 100%) as a red solid. This complex resulted insoluble in CD_2Cl_2 and benzene- d_6 , which made impossible the characterization of this complex by NMR spectroscopy.

Complex 2f: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1f in toluene. Complex 2f was obtained (Yield = 88%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of heptane into a THF solution. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 12.85 (br, 2H, N<u>H</u>), 8.17 (d, 2H, J = 16.2 Hz, NH=C<u>H</u>), 8.01 (d, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.77 (t, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.45 (d, 2H, J = 7.6 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.08 (t, 2H, J = 8.7 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.08 (t, 2H, J

J = 8.5 Hz, Ar- \underline{H}), 4.03-3.89 (m, 4H, CH=NH-C \underline{H}_2), 3.51 (t, 4H, J = 5.7 Hz, CH₃O-C \underline{H}_2), 3.33 (s, 6H, O-C \underline{H}_3), 2.35 (quint, 4H, J = 6.3 Hz, CH₂-C \underline{H}_2 -CH₂); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 170.3 (2C, C), 167.7 (2C, CH), 140.1 (2C, CH), 135.3 (2C, CH), 125.7 (2C, CH), 121.5 (2C, CH), 115.4 (2C, C), 68.7 (2C, CH₂), 58.9 (2C, CH₃), 51.4 (2C, CH₂), 28.6 (2C, CH₂). Anal. Calcd. For C₂₂H₃₀Cl₄N₂O₄Ti: C 45.86, H 5.25, N 4.86%. Found: C 45.61, H 5.14, N 4.99%.

Complex 2g: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1g in toluene. Complex 2g was obtained (Yield = 47%) as a red solid. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.13-6.67 (m, 24H, Ar-H et N=CH), 3.77 (s, 6H, O-CH₃), 1.25 (s, 18H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 169.3 (2C, C), 165.6 (2C, CH), 155.6 (2C, C), 144.3 (2C, C), 139.0 (2C, CH), 136.9 (2C, C), 133.1 (2C, C), 132.6 (2C, CH), 130.1 (2C, C

CH), 129.4 (2C, CH), 128.6 (2C, CH), 125.8 (2C, CH), 125.7 (2C, CH), 122.3 (2C, C), 114.6 (2C, C), 112.1 (2C, CH), 56.4 (2C, CH₃), 34.4 (2C, C), 31.1 (2C, CH₃).

Complex 2h: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and 1h in toluene. Complex 4c was obtained (Yield = 85%) as a brown solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a dichloromethane solution. 1H NMR (300 MHz, CD2Cl2): δ =

9.40 (d, 1H, J = 5.8 Hz, N=C $\underline{\text{H}}$), 8.41 (t, 1H, J = 1.6 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 8.05 (td, 1H, J = 6.9 Hz, J = 1.5 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.73 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.62-7.49 (m, 2H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.44 (d, 1H, J = 2.4 Hz, $\underline{\text{H}}$), 5.48 (s, 2H, CH=N-C $\underline{\text{H}}_2$), 1.55 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃), 1.36 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); 13C {1H} NMR (75 MHz): δ = 165.4 (CH), 159.4 (C), 155.2 (C), 150.4 (CH), 150.0 (C), 141.0 (CH), 136.7 (C), 132.5 (CH), 129.9 (CH), 126.4 (C), 124.9 (CH), 122.0 (CH), 65.7 (CH₂), 35.8 (C), 35.1 (C), 31.4 (CH₃), 29.9 (CH₃). Anal. Calcd. For C21H27Cl3N2OTi: C 52.80, H 5.70, N 5.86%. Found: C 52.67, H 5.85, N 5.85%.

Complex 2i: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1i in toluene. Complex 2i was obtained (Yield = 83%) as a brown solid. This complex resulted insoluble in CD_2Cl_2 and benzene- d_6 , which made impossible the characterization of this

complex by NMR spectroscopy. Anal. Calcd. For C20H33Cl3N2OTi: C 50.92, H 7.05, N 5.94%. Found: C 50.73, H 7.20, N 5.84%.

Complex 2j: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1j in toluene. Complex 2j was obtained (Yield = 60%) as an orange solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.38 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.81-7.96 (m, 4H Ar-H), 7.68 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.49-7-39 (m, 7H, Ar-

<u>H</u>), 4.41-4.24 (m, 2H, CH=N-C<u>H</u>₂), 2.96 (m, 2H, PPh₂-C<u>H</u>₂), 1.51 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.35 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 164.8 (CH), 159.3 (C, J = 6 Hz), 147.3 (C), 136.9 (C), 133.0 (2C, C, J = 33 Hz), 132.9 (4C, CH, J = 10 Hz), 131.7 (CH), 131.0 (2C, CH, J = 2 Hz), 129.9 (CH), 129.2 (4C, CH, J = 10 Hz), 126.5 (C), 62.6 (CH₂, J = 9 Hz), 35.7 (C), 35.1 (C), 31.4 (CH₃), 29.9 (CH₃), 24.3 (CH₂, J = 20 Hz) ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = 13.86 ppm.

Complex 2k: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and ligand 1k in toluene. Complex 2k was obtained (Yield = 79%) as an orange solid. This complex resulted insoluble in CD_2Cl_2 and benzene- d_6 , which made impossible the characterization of this

t-Bu

CI | PPh₂

t-Bu

CI | CI

Complex 21: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and ligand 1l in toluene. Complex 2l was obtained (Yield = 42%) as an orange solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.21 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 8.15-8.02 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.74-7.53 (m, 7H, Ar-<u>H</u>), 7.34 (bs, 1H, Ar-<u>H</u>),

3.96 (t, 2H, J = 6.1 Hz, CH=N-C \underline{H}_2), 3.20 (m, 2H, PPh₂-C \underline{H}_2), 2.23-1.99 (m, 2H, CH₂-C \underline{H}_2 , CH₂), 1.55 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃), 1.35 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 167.9 (CH), 160.0 (C), 146.8 (C), 137.0 (C), 134.1 (2C, CH), 131.6 (4C, CH, J = 11 Hz), 131.2 (CH), 130.0 (4C, CH, J = 13 Hz), 129.1 (CH), 128.4 (C), 127.3 (2C, C, J = 49 Hz), 127.0 (C), 58.8 (CH₂, J = 6 Hz), 35.7 (C), 35.0 (C), 31.4 (CH₃), 30.0 (CH₃), 24.5 (CH₂, J = 6 Hz), 23.6 (CH₂, J = 65 Hz); 31P {1H} NMR (121 MHz) δ = 55.84 ppm.

VII-3 Synthesis of [(ArO-Amine-L)TiCl₃] compounds

Synthesis of ligands

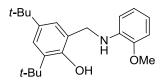
Ligand 1a': The method was applied starting from 3,5-di(*tert*butyl)salicylaldehyde and 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12. Recrystallization in MeOH gave ligand 1a' (Yield = 84%) as an orange solid; MS (EI+): (m/z) [M+] = 415. ¹H NMR (300 MHz,

 CD_2Cl_2 : $\delta = 13.33$ (bs, 1H, 0<u>H</u>), 8.56 (s, 1H, N=C<u>H</u>), 7.49-7.29 (m, 5H, Ar-<u>H</u>), 7.28-7.14 (m, 3H, Ar-<u>H</u>), 7.07-6.92 (m, 2H, Ar-<u>H</u>), 3.73 (s, 3H, 0-C<u>H</u>₃), 1.36 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 163.8 (CH), 158.5 (C), 157.0 (C), 147.8 (C), 140.7 (C), 137.0 (C), 134.6 (C), 131.7 (CH), 131.4 (CH), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (C), 128.1 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 120.7 (CH), 118.8 (C), 118.3 (CH), 111.0 (CH), 55.6 (CH₃), 35.3 (C), 34.4 (C), 31.6 (CH_3) , 29.4 (CH_3) .

General procedure for the synthesis of ligands 3a'-d, 3h, 3j-k. To a solution of 1a-d (1 equiv.) in MeOH at 0 °C was added NaBH₄ (3 equiv.) in one portion. The reaction mixture was warmed up to room temperature and left stirring for 16 h. The solvent was removed off on a rotary evaporator and the solid obtained was dissolved in Et₂O (20 mL), washed with a saturated NaHCO₃ solution (3 x 10 mL), dried over MgSO₄, filtered and concentrated.

Ligand 3a': The method was applied starting from ligand 1a' and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3a' was obtained (Yield = 90%) as a white foam. MS (EI+): (m/z) [M+] = 417. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.88 (bs, 1H, 0<u>H</u> or N<u>H</u>), 7.41-7.31 (m, 2H, Ar-<u>H</u>), 7.25-7.22 (m, 2H,

Ar-H), 7.16-6.98 (m, 6H, Ar-H), 4.34 (m, 2H, Ar-CH2-N), 3.83 (s, 3H, O-CH3), 1.37 (s, 9H, Ar-H2-N), 3.83 (s, 3H, O-CH3-N), 1.37 (s, 9H, Ar-H2-N), 1.38 (s, 3H, O-CH3-N), 1.38 (s, 3H, O $C(C\underline{H}_3)_3$, 1.27 (s, 9H, Ar- $C(C\underline{H}_3)_3$); ¹³C (¹H) NMR (75 MHz): δ = 157.2 (C), 154.0 (C), 145.5 (C), 141.7 (C), 136.4 (C), 132.1 (CH), 131.1 (CH), 129.9 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (C), 127.6 (C), 123.9 (C), 123.6 (CH), 122.8 (CH), 121.4 (CH), 120.4 (CH), 113.8 (CH), 111.2 (CH), 55.9 (CH₃), 49.6 (CH₂), 35.2 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.8 (CH₃).



Ligand 3b: The method was applied starting from ligand 1b and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3b was obtained (Yield = 99%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 341. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.71 (bs, 1H, $0\underline{H}$ or $N\underline{H}$), 7.32 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar- \underline{H}), 7.31 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar- \underline{H}), 7.09-6.88 (m, 4H, Ar- \underline{H}), 4.55 (bs, 1H, 0 \underline{H} or N \underline{H}), 4.37 (s, 2H, Ar-C \underline{H}_2 -N), 3.84 (s, 3H, O-C \underline{H}_3), 1.42 (s, 9H, Ar $C(C\underline{H}_3)_3$, 1.31 (s, 9H Ar- $C(C\underline{H}_3)_3$); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 154.0 (C), 149.2 (C), 141.9 (C), 137.7 (C), 136.5 (C), 124.1 (CH), 123.7 (CH), 123.3 (CH), 121.5 (CH), 120.6 (CH), 114.4 (CH), 110.4 (CH), 55.9 (CH₃), 49.8 (CH₂), 35.3 (C), 34.6 (C), 31.8 (CH₃), 29.9 (CH₃).

t-Bu MeÓ

Ligand 3c: The method was applied starting from ligand 1c and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3c was obtained (Yield = 99%) as a colourless oil. MS (EI+): (m/z) [M+] = 447. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.19 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar- \underline{H}), 6.87 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar- \underline{H}), 3.95 (s, 2H, Ar- $\underline{C}\underline{H}_2$ -N), 3.51 (t, 2H, J = 5.1 Hz, NH- $\underline{C}\underline{H}_2$ -CH₂), 3.34 (s, 3H, $O-CH_3$), 2.82 (t, 2H, J = 5.1 Hz, $CH_2-CH_2-OCH_3$), 1.43 (s, 9H, $Ar-C(CH_3)_3$), 1.30 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 155.2 (C), 140.7 (C), 135.9 (C), 123.7 (CH), 123.1 (CH), 122.6 (C), 71.4 (CH₂), 58.9 (CH₃), 53.8 (CH₂) 48.3 (CH₂), 35.2 (C), 34.4 (C), 31.8 (CH₃), 29.7 (CH₃).

t-Bu `ОМе

Ligand 3d: The method was applied starting from ligand 1d and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3d was obtained (Yield = 99%) as a colourless oil. MS (EI+): (m/z) [M+] = 461. ¹H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.19$ (d, 1H, J = 2.5 Hz, $Ar-\underline{H}$), 6.88 (d, 1H, J = 2.5 Hz, $Ar-\underline{H}$), 3.94 (s, 2H, $Ar-\underline{CH}_2-N$), 3.45 (t, 2H, J = 6.1 Hz, NH-C $\underline{\text{H}}_2$ -CH₂), 3.30 (s, 3H, O-C $\underline{\text{H}}_3$), 2.76 (t, 2H, J = 6.7 Hz, CH₂-C $\underline{\text{H}}_2$ -OCH₃), 1.79 (m, 2H, CH_2 - CH_2 - CH_2), 1.41 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$), 1.28 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$); ^{13}C { ^{1}H } NMR (75) MHz): $\delta = 155.3$ (C), 140.7 (C), 135.9 (C), 123.6 (CH), 123.0 (CH), 122.8 (C), 71.5 (CH₂), 58.8

t-Bu

Ligand 3h: The method was applied starting from ligand 1h and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3h was obtained (Yield = 99%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 326. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.58 (d, 1H, J = 5.0 Hz, Ar- \underline{H}), 7.72 (td, 1H, J = 7.7 Hz, J = 1.7 Hz, Ar- \underline{H}), 7.34-7.21 (m, 3H,

Ar- \underline{H}), 6.92 (d, 1H, J = 2.3 Hz), 4.01 (s, 2H, Ar- \underline{CH}_2 -N), 3.96 (s, 2H, N- \underline{CH}_2 -Pyr), 1.49 (s, 9H, Ar- $C(CH_3)_3$, 1.34 (s, 9H, Ar-C(CH_3)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 158.9 (C), 155.3 (C), 149.8 (CH), 141.2 (C), 137.6 (CH), 136.4 (C), 124.2 (CH), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 123.1 (CH), 122.8 (C), 54.7 (CH₂), 53.3 (CH₂), 35.5 (C), 34.7 (C), 32.1 (CH₃), 30.1 (CH₃).

(CH₃), 53.9 (CH₂), 46.8 (CH₂), 35.2 (C), 34.4 (C), 31.8 (CH₃), 29.8 (CH₂), 29.6 (CH₃).

t-Bu

Ligand 3j: The method was applied starting from ligand 1j and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3j was obtained (Yield = 99%) as a white sticky solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 293. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.47-7.38 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.37-7.28 (m, 6H, Ar-<u>H</u>), 7.19 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz, Ar-<u>H</u>), 6.84 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, Ar-<u>H</u>), 3.92 (s, 2H, Ar-C<u>H</u>₂-N), 2.83 (m, 2H, N-C<u>H</u>₂-CH₂), 2.30 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-PPh₂), 1.40 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.27 (s, 9H, Ar-C(CH_3)₃); ¹³C (¹H) NMR (75 MHz): δ = 155.1 (C), 140.8 (C), 138.7 (2C, C, J = 13 Hz), 136.1 (C), 133.1 (4C, CH, J = 19 Hz), 129.1 (2C, CH), 128.9 (4C, CH, J = 6.6 Hz), 123.6 (CH), 123.1 (CH), 122.6 (C), 53.5 (CH₂), 46.0 (CH₂, J = 21 Hz), 35.2 (C), 34.4 (C), 31.8 (CH₃), 29.8 (CH₃), 28.9 (CH₂, J = 13 Hz); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = -21.51 ppm.

Ligand 3k: The method was applied starting from ligand 1k and NaBH₄ in MeOH. Ligand 3k was obtained (Yield = 99%) as a white sticky solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 307. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.47-7.37 (m, 4H, Ar- \underline{H}), 7.37-7.27 (m, 6H, Ar- \underline{H}), 7.18 (d, 1H, J =

2.6 Hz, Ar-<u>H</u>), 6.84 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar-<u>H</u>), 3.89 (s, 2H, Ar-C<u>H</u>₂-N), 2.76 (t, 2H, J = 7.0 Hz, N-C<u>H</u>₂-CH₂), 2.10 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-PPh₂), 1.66 (m, 2H, CH₂-C<u>H</u>₂-CH₂), 1.39 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.27 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 155.1 (C), 140.8 (C), 139.2 (2C, C, J = 13 Hz), 136.0 (C), 133.1 (4C, CH, J = 19 Hz), 129.0 (2C, CH), 128.8 (4C, CH, J = 7 Hz), 123.3 (CH), 123.1 (CH), 122.7 (C), 53.6 (CH₂), 49.8 (CH₂, J = 14 Hz), 35.1 (C), 34.4 (C), 31.8 (CH₃), 29.8 (CH₃), 26.3 (CH₂, J = 17 Hz), 25.8 (CH₂, J = 12 Hz); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = -16.70 ppm.

Synthesis of complexes

General procedure for the synthesis of complexes 4c-d, 4h, 4j. In an Schlenk to a solution of freshly distilled TiCl₄ (1.1 equiv.) in toluene at -78 °C was added dropwise the solution of the ligand (1.0 equiv.) in toluene. The mixture was allowed to return to room temperature and then warmed to 50 °C for 3 h while a stream of argon was bubbled through to facilitate the release of HCl. After cooling to room temperature the volatiles were removed under reducing pressure and pentane was added to precipitate the complex. The solid was isolated by filtration *via* a cannula and dried under vacuum.

Complex 4c: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and 3c in toluene. Removal of the volatile gave complex 4c (Yield = 75%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of heptane into a saturated solution of the 4c in dichloromethane. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.36 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.11 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 4.58 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 4.36 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 4.26 (s, 3H, O-C $\underline{\text{H}}$ ₃), 4.17 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 3.86 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 3.64 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 3.182 (m, 1H, C $\underline{\text{H}}$ ₂), 1.54 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}$ ₃)₃), 1.31 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}$ ₃)₃); 13 C (1 H) NMR (75 MHz): δ = 161.2 (C), 148.5 (C), 135.9 (C), 128.9 (C), 124.8 (CH), 124.3 (CH),

75.3 (CH₂), 67.0 (CH₃), 55.6 (CH₂), 50.5 (CH₂), 35.8 (C), 35.1 (C), 31.5 (CH₃), 30.5 (CH₃). Anal. Calcd. For C₁₈H₃₀Cl₃NO₂Ti: C 48.40, H 6.77, N 3.14%. Found: C 48.35, H 6.79, N 3.05%.

Complex 4d: The general procedure was applied starting from $TiCl_4$ and 3d in toluene. Removal of the volatile gave complex 4d (Yield = 70%) as a red solid. Analysis of the complex by NMR showed formation of two complexes A and B in ratio 73:23 respectively. Single crystals were grown of complex 4d(A) by slow diffusion of heptane into a dichloromethane solution. Anal. Calcd. For $C_{19}H_{32}Cl_3NO_2Ti$: C 49.54, H 7.00, N 3.04%. Found: C 49.37, H 7.08, N 2.94%.

Compound 4d(A): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.34 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar- \underline{H}), 7.11 (d, 1H, J = 2.1 Hz, Ar- \underline{H}), 4.86 (td, 1H, J = 11.6 Hz, J = 2.1 Hz, C \underline{H} ₂), 4.54 (t, 1H, J = 12.8 Hz, C \underline{H} ₂), 4.23 (s, 3H, 0-C \underline{H} ₃), 4.08 (dt, 1H, J = 11.7 Hz, J = 3.4 Hz, C \underline{H} ₂), 3.57 (dd, 1H, J = 13.8 Hz, J = 2.1 Hz, C \underline{H} ₂), 3.23 (td, 1H, J = 12.0 Hz, J = 2.1 Hz, C \underline{H} ₂), 3.13 (m, 1H, C \underline{H} ₂), 2.35 (m, 1H, C \underline{H} ₂), 1.96 (m, 1H, C \underline{H} ₂), 1.54 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H} ₃)₃), 1.31 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H} ₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 163.2 (C), 148.2 (C), 135.8 (C), 130.0 (C), 124.7 (CH), 124.3 (CH), 78.5 (CH₂), 69.4 (CH₃), 57.2 (CH₂), 52.4 (CH₂), 35.7 (C), 35.1 (C), 31.5 (CH₃), 30.4 (CH₃), 26.9 (CH₂).

Compound 4d(B): ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.91 (bs, 1H, N<u>H</u>), 7.51 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar-<u>H</u>), 7.16 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar-<u>H</u>), 4.51 (bs, 2H, C<u>H</u>₂), 3.75 (m, 2H, C<u>H</u>₂), 3.52 (bs, 2H, C<u>H</u>₂), 3.40 (s, 3H, O-C<u>H</u>₃), 2.11 (m, 2H, C<u>H</u>₂), 1.57 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.32 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 148.7 (C), 140.4 (C), 127.4 (C), 127.1 (CH), 126.6 (CH), 123.1 (C), 73.5 (CH₂), 59.9 (CH₃), 50.1 (CH₂), 48.8 (CH₂), 36.1 (C), 35.2 (C), 31.4 (CH₃), 31.2 (CH₃), 25.1 (CH₂).

Cl Complex 4h: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and 3h in toluene. Removal of the volatile gave complex 4h (Yield = 60%) as a brown solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 9.36 (d, 1H, J = 5.6 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 8.01 (t, 1H, J = 7.9 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.58 (t, 1H, J = 6.6 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.51 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.38 (d, 1H, J = 2.1 Hz), 7.14 (d, 1H, J = 2.1 Hz),

4.74 (m, 1H, Ar-CH₂-N), 4.64 (m, 1H, N-CH₂-Pyr), 4.50 (m, 1H, Ar-CH₂-N), 3.94 (m, 1H, N-CH₂-Pyr), 1.57 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.32 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 160.4 (C), 155.6 (C), 150.8 (CH), 147.9 (C), 140.9 (CH), 135.6 (C), 127.9 (C), 125.2 (CH), 124.8 (CH), 124.6 (CH), 122.5 (CH), 58.2 (CH₂), 55.0 (CH₂), 35.7 (C), 35.1 (C), 31.5 (CH₃), 30.5 (CH₃).

Cl Complex 4j: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and 3j in toluene. Removal of the volatile gave complex 4j (Yield = 80%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of hexane onto a toluene solution. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.97-7.86 (m, 2H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.80-7.70 (m, 2H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.50-7.40 (m, 6H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.34 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.11 (d, 1H, J = 2.0 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 4.63 (t, 1H, J = 12.7 Hz, Ar- $\underline{\text{CH}}_2$ -N), 4.03 (t, 1H, J = 11.8 Hz, N-C $\underline{\text{H}}_2$ -CH₂), 3.71 (d, 1H, J = 11.6 Hz, Ar-C $\underline{\text{H}}_2$ -N), 3.52 (m, 1H, N-C $\underline{\text{H}}_2$ -CH₂), 3.21 (t, 1H, J = 14.0 Hz, CH₂-C $\underline{\text{H}}_2$ -PPh₂), 2.73-2.53 (m, 1H, CH₂-C $\underline{\text{H}}_2$ -PPh₂), 1.53 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); 13 C (1 H) NMR (75 MHz): δ = 160.4 (C), 147.3 (C), 136.2 (C), 133.6 (2C, CH, J = 10 Hz), 133.3 (C, J = 23 Hz), 132.8 (C, J = 23 Hz), 132.0 (2C, CH, J = 10 Hz), 131.5 (2C, CH, J_{C-P} = 2 Hz), 130.6 (2C, CH, J = 2 Hz), 129.2 (CH, J = 2 Hz), 129.1 (CH, J = 2 Hz), 128.8 (C), 124.8 (CH), 124.3 (CH), 55.8 (CH₂), 52.9 (CH₂, J = 10 Hz), 35.7 (C), 35.1 (C), 31.6 (CH₃), 30.5 (CH₃), 23.7 (CH₂, J = 19 Hz); 31 P (1 H) NMR (121 MHz) δ = 11.89 ppm.

VII-4 Synthesis of [(ArO-Ether-Ether)TiCl₃] compounds

Synthesis of ligands

2,4-di(*tert***)butyl-6-(hydromethyl)phenol 14:** In a schlenk to a solution of 3,5-di(tert-butyl)salicylaldehyde (1.0 equiv.) in 10 mL of MeOH and 5 mL of CH₂Cl₂ was added at 0°C NaBH₄ (1.2 equiv.) in several portions. The reaction was returned to room temperature and stirred 10 minutes. The reaction

mixture was quenched with water, and transferred to a separatory funnel with water (10 mL) and EtOAc (20 mL). The resulting biphasic mixture was extracted with EtOAc (5x20 mL) and CH_2Cl_2 (20 mL). The organic layers were combined and dried over MgSO₄. The volatiles was evaporated in vacuum to afford the compound 14 (Yield = 99%) as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.52 (bs, 1H, OH), 7.29 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 6.90 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H),

4.86 (d, 2H, J = 5.9 Hz, Ar-C $\underline{\text{H}}_2$ -O), 2.01 (t, 1H, J = 5.9 Hz, CH₂-O $\underline{\text{H}}$), 1.43 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃), 1.29 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 153.3 (C), 141.8 (C), 136.7 (C), 124.3 (CH), 124.1 (C), 122.8 (CH), 66.1 (CH₂), 35.1 (C), 34.4 (C), 31.8 (CH₃), 29.8 (CH₃).

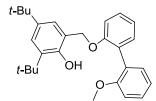
2,4-di(*tert***)butyl-6-(bromomethyl)phenol 15:** To a solution of compound 14 (1.0 equiv.) in 25 mL of CH₂Cl₂ was added slowly via cannula a solution of PBr₃ (0.4 equiv., 1M in CH₂Cl₂) in 25 mL of CH₂Cl₂. The mixture turned yellow and was stirred 1 hour at room temperature. The reaction was quenched with 50

mL of water. The organic layer was washed with water (5x25 mL) and was dried over MgSO₄. The volatiles was removed and crystallization at -18°C gave compound 15 (Yield = 95%) as a pale yellow solid. 1 H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.33 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.10 (d, 1H, J = 2.5 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 4.58 (s, 2H, Ar- $\underline{\text{CH}}_2$ -O), 1.43 (s, 9H, Ar- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 1.30 (s, 9H, Ar- $\underline{\text{C}}(\underline{\text{CH}}_3)_3$); 13 C (1 H) NMR (75 MHz): δ = 151.8 (C), 143.1 (C), 137.3 (C), 125.8 (CH), 124.9 (CH), 123.4 (C), 35.1 (C), 34.5 (C), 32.8 (CH₂), 31.7 (CH₃), 30.0 (CH₃).



2-(2'-methoxyphenyl)phenol 16: To a solution of 1,1'-(biphenyl)-2,2'-diol (1.0 equiv.) and K_2CO_3 (1.1 equiv.) in 30 mL of acetone was added dropwise MeI (1.0 equiv.). The mixture was stirred overnight at room temperature. The reaction was quenched with 30 mL of water. The product was extracted with CH_2Cl_2 (2x60)

mL). The organic layers were combined and dried over MgSO₄. The volatiles was removed and crystallization at 4°C gave compound 16 (Yield = 92%) as a white solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.48-7.22 (m, 4H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.17-6.95 (m, 4H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.14 (bs, 1H, 0 $\underline{\text{H}}$), 3.90 (s, 3H, OC $\underline{\text{H}}_3$); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 156.1 (C), 154.2 (C), 132.7 (CH), 131.7 (CH), 129.8 (CH), 129.6 (CH), 127.2 (C), 126.8 (C), 122.4 (CH), 121.3 (CH), 117.5 (CH), 111.9 (CH), 56.5 (CH₃).



Ligand 5a: In a Schlenk to a solution of 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol 16 (1.0 equiv.) in 20 mL of pentane and 10 mL of Et_2O was added dropwise TMEDA (1.0 equiv.). After 10 minutes, n-BuLi 1.33M in hexane was added (1.0 equiv.) at 0°C. The mixture was stirred 4 hours

at room temperature. A solution of 2,4-di(*tert*-butyl)-6-(bromomethyl)phenol 15 (1.0 equiv.) in 3 mL of Et₂O was added. The mixture was stirred overnight. The volatiles were removed then water (20 mL) and dichloromethane (20 mL) were added and the organic phase was separated, washed with aqueous HCl 1M (10 mL) and water (20 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and the volatiles removed *in vacuo* to give a yellow oil. The residue was precipitated in pentane to give the ligand 5a (Yield = 27%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 418. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.48-6.93 (m, 11H, Ar- $\frac{H}{2}$ and $O\frac{H}{2}$), 5.08 (s, 2H, Ar-C $\frac{H}{2}$ -O),

3.82 (s, 3H, 0-C \underline{H}_3), 1.37 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃), 1.26 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 156.9 (C), 155.6 (C), 152.9 (C), 142.1 (C), 136.9 (C), 131.6 (CH), 131.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.8 (C), 127.9 (C), 124.6 (CH), 124.0 (CH), 121.9 (C), 121.6 (CH), 121.1 (CH), 111.6 (CH), 111.1 (CH), 70.5 (CH₂), 56.1 (CH₃), 35.1 (C), 34.3 (C), 31.5 (CH₃), 29.7 (CH₃).

Ligand 5b: In a Schlenk to a solution of 2-methoxyphenol (1.0 equiv.) in 10 mL of pentane and 5 mL of Et_2O was added dropwise TMEDA (1.0 equiv.). After 10 minutes, n-BuLi 1.33M in hexane was added (1.0 equiv.) at $0^{\circ}C$. The mixture was stirred 4 hours at room temperature. A solution

of 2,4-di(*tert*-butyl)-6-(bromomethyl)phenol 15 (1.0 equiv.) in 3 mL of Et₂O was added. The mixture was stirred overnight. The volatiles were removed then water (10 mL) and dichloromethane (10 mL) were added and the organic phase was separated, washed with aqueous HCl 1M (5 mL) and water (10 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and the volatiles removed *in vacuo* to give a yellow oil. The residue was precipitated in pentane to give the ligand 5a (Yield = 31%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+] = 342. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.65 (s, 1H, OH), 7.32 (d, 1H, J = 2.6 Hz, Ar-H), 7.18-6.90 (m, 5H, Ar-H), 5.06 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 3.92 (s, 3H, O-CH₃), 1.45 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C { ¹H} NMR (75 MHz): δ = 153.5 (C), 151.4 (C), 147.6 (C), 142.0 (C), 136.9 (C), 124.9 (CH), 124.4 (CH), 124.2 (CH), 122.1 (C), 121.5 (CH), 118.7 (CH), 112.3 (CH), 74.2 (CH₂), 56.2 (CH₃), 35.3 (C), 34.5 (C), 31.7 (CH₃), 29.8 (CH₃).

Ligand 5c: In a Schlenk to a suspension of NaH (3.0 equiv.) in 60 mL of THF was added dropwise 2-methoxyethanol (2.0 equiv.) at room temperature. The mixture was stirred 4 hours. A solution of 2,4-

di(*tert*-butyl)-6-(bromomethyl)phenol 15 (1.0 equiv.) in 60 mL of THF was added. The mixture was refluxed overnight. Upon cooling water (50 mL) was added and the organic phase was separated, washed with aqueous HCl 1N (30 mL) and water (50 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and the volatiles removed *in vacuo* to give the ligand 5c (Yield = 88%) as a yellow oil. 1 H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.61-7.50 (bs, 1H, OH), 7.27 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 6.90 (d, 1H, J = 2.4 Hz, Ar-H), 4.71 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 3.74-3.69 (m, 2H, CH₃O-CH₂), 3.62-3.57 (m, 2H, CH₂-O-CH₂), 3.41 (s, 3H, O-CH₃), 1.43 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃);

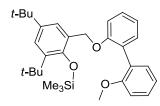
¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 153.2 (C), 141.5 (C), 136.4 (C), 124.2 (CH), 123.4 (CH), 122.0 (C), 73.7 (CH₂), 71.6 (CH₂), 69.4 (CH₂), 59.1 (CH₃), 35.1 (C), 34.3 (C), 31.7 (CH₃), 29.8 (CH₃).

Ligand 5d: In a Schlenk to a suspension of NaH (3.0 equiv.) in 20 mL of THF was added dropwise 3-methoxypropan-1-ol (2.0 equiv.) at room temperature. The mixture was stirred 4 hours. A solution of 2,4-di(*tert*-butyl)-6-(bromomethyl)phenol 15 (1.0 equiv.) in 10 mL of THF was

added. The mixture was refluxed overnight. Upon cooling water (20 mL) was added and the organic phase was separated, washed with aqueous HCl 1M (10 mL) and water (20 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and the volatiles removed *in vacuo* to give a yellow residue. Column chromatography (EtOAc/heptane 1:10 v:v) gave the ligand 5d (Yield = 21%) as a colorless oil. 1 H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.69 (s, 1H, OH), 7.26 (d, 1H, J = 2.6 Hz, Ar-H), 6.88 (d, 1H, J = 2.6 Hz, Ar-H), 4.66 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 3.66 (t, 2H, J = 6.1 Hz, CH₂-O-CH₂), 3.49 (t, 2H, J = 6.1 Hz, CH₃O-CH₂), 3.35 (s, 3H, O-CH₃), 1.91 (quin, 2H, J = 6.1 Hz, CH₂-CH₂-CH₂), 1.42 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.28 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C 1 H} NMR (75 MHz): δ = 153.1 (C), 141.5 (C), 136.4 (C), 124.1 (CH), 123.1 (CH), 122.1 (C), 73.6 (CH₂), 69.9 (CH₂), 68.2 (CH₂), 58.9 (CH₃), 35.1 (C), 34.3 (C), 31.8 (CH₃), 29.8 (CH₂), 29.8 (CH₃).

Compound 17: In a Schlenk to a suspension of NaH (1.5 equiv.) in 30 mL of THF was added dropwise 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol 16 (1.0 equiv.) at room temperature. The mixture was stirred 4 hours. A solution of 2,4-di(*tert*-butyl)-6-(bromomethyl)phenol 15 (1.0 equiv.) in 50 mL of THF was added. The mixture was stirred

overnight at room temperature. Then water (50 mL) was added and the organic phase was separated, washed with aqueous HCl 1N (30 mL) and water (50 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄, filtered and the volatiles removed *in vacuo* to give the compound 17 (Yield = 30%) as a white solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.53 (bs, 1H, OH), 7.47-7.30 (m, 3H, Ar-H), 7.23 (bs, 1H, OH), 7.21-7.08 (m, 5H, Ar-H), 7.02 (m, 1H, Ar-H), 4.00 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 3.93 (s, 3H, O-CH₃), 1.38 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.30 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C (1 H) NMR (75 MHz): δ = 155.5 (C), 150.9 (C), 149.9 (C), 142.5 (C), 136.7 (C), 132.9 (CH), 130.5 (CH), 130.3 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (C), 127.3 (C), 127.2 (C), 127.1 (C), 125.4 (CH), 122.8 (CH), 122.8 (C), 122.5 (CH), 112.0 (CH), 56.7 (CH₃), 35.4 (C), 34.5 (C), 31.9 (CH₂), 31.8 (CH₃), 29.9 (CH₃).



Ligand 18: In a Schlenk to a solution of ligand 5a (1.0 equiv.) in 10 mL of THF was added triethylamine (20.0 equiv.). The solution was stirred 10 minutes and then added dropwise trimethylsilylchloride

(15.0 equiv.). The mixture was heated to 50°C and stirred overnight. After cooling, a white precipitate was filtered and the filtrate was dried. The product was extracted with 15 mL of heptane and dried under vacuum to give the compound 17 (Yield : 80%) as a brown paste. 1 H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.38-7.19 (m, 5H, Ar- \underline{H}), 7.09-6.92 (m, 5H, Ar- \underline{H}), 4.97 (s, 2H, Ar- $\underline{CH_2}$ -0), 3.70 (s, 3H, O- $\underline{CH_3}$), 1.37 (s, 9H, Ar- $\underline{C(C\underline{H_3})_3}$), 1.17 (s, 9H, Ar- $\underline{C(C\underline{H_3})_3}$), 0.30 (s, 9H, Si- $\underline{C(C\underline{H_3})_3}$); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 157.6 (C), 156.8 (C), 149.5 (C), 143.7 (C), 139.5 (C), 132.0 (CH), 131.9 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (C), 128.5 (C), 127.7 (C), 123.9 (CH), 123.9 (CH), 120.8 (CH), 120.7 (CH), 112.8 (CH), 111.5 (CH), 67.8 (CH₂), 56.0 (CH₃), 35.3 (C), 34.6 (C), 31.7 (CH₃), 30.7 (CH₃), 2.0 (CH₃).

Synthesis of complexes

General procedure for the synthesis of complexes 6c-d. In a Schlenk to a solution of freshly distilled TiCl₄ (1.1 equiv.) in toluene at -78 °C was added dropwise solution of the ligand (1.0 equiv.) in toluene. The mixture was allowed to return to room temperature and stirred overnight. The solution was concentrated and pentane was added to precipitate the complex. The solid was isolated by filtration *via* a cannula, washed three times with pentane and dried under vacuum.

Cl Complex 6c: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and 5c in toluene. Removal of the volatile gave complex 6c (Yield = 74%) as a dark red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the 6c in dichloromethane. H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.39$ (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar - H), F = 2.3 Hz, F = 2.3

Cl Complex 6d: The general procedure was applied starting from TiCl₄ and 5d in toluene. Removal of the volatile gave complex 6d (Yield = 55%) as a dark red solid. ¹H

NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.39$ (d, 1H, J = 2.3 Hz, $Ar - \underline{H}$), 7.08 (d, 1H, J = 2.3 Hz, $Ar - \underline{H}$), 5.15 (s, 2H, Ar-CH₂-O), 4.42 (t, 2H, I = 5.5 Hz, CH₂-O-CH₂), 4.29 (t, 2H, I = 5.2 Hz, CH₃O-CH₂), 4.25 (s, 3H, $O-CH_3$), 2.41 (quin, 2H, J = 5.5 Hz, $CH_2-CH_2-CH_2$), 1.54 (s, 9H, $Ar-C(CH_3)_3$), 1.31 (s, 9H, $Ar-C(CH_3)_3$) $C(CH_3)_3$; ^{13}C { ^{1}H } NMR (75 MHz): $\delta = 162.7$ (C), 148.6 (C), 135.5 (C), 127.5 (C), 124.9 (CH), 123.5(CH), 80.5 (CH₂), 78.1 (CH₂), 77.5 (CH₂), 69.3 (CH₃), 35.7 (C), 35.2 (C), 31.5 (CH₃), 30.5 (CH₃), 27.9 (CH₂). Anal. Calcd. For C₁₉H₃₁Cl₃O₃Ti: C 49.43, H 6.77%. Found: C 49.35, H 6.63%.

VII-4 Synthesis of [(ArO-Ether-Iminophosphorane)TiCl₃] compounds

Synthesis of ligands

2,4-di(*tert*-butyl)-6-bromophenol t-Bu 19: In Schlenk added dichloromethane (300mL) and 2,4-di(tert-butyl)phenol (1.0 equiv.) and then was added dropwise via syringe bromine (1.0 equiv.). The mixture was stirred 5 minutes and then water (150 mL) was added via syringe slowly. The organic layer was washed with water (2 x 200 mL) and removal of volatiles gave compound 19 (Yield = 99%) as a yellowish solid. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.32 (d, 1H, J = 2.3 Hz, Ar- \underline{H}), 7.24 (d, 1H, I = 2.3 Hz, Ar- \underline{H}), 5.64 (s, 1H, OH), 1.41 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.29 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 148.1 (C), 143.9 (C), 136.9 (C), 126.4 (CH), 123.8 (CH), 112.0 (C), 35.7 (C), 34.5 (C), 31.6 (CH₃), 29.6 (CH₃).

M in hexanes, 2.1 equiv.) was added into a solution of 19 (1.0 equiv.) in Et20 (170 mL) at -78 °C. The cold bath was removed and stirring was continued at room temperature for 30 minutes. Chlorodiphenylphosphine (1.0 equiv.) was added into this solution at -78 °C. After stirring for 20 h, a white suspension was formed. The mixture was extracted with aqueous solutions of NaH₂PO₄ (0.1 M, 2 x 100 mL) and the organic layer was filtered to removed inorganic salts. Methanol (30 mL) was added and the solution reduced in vacuo until the formation of a white precipitate. This solid was separated by filtration, washed with MeOH (2 x 5 mL). Removal of the volatiles gave compound 20 (Yield = 81%) as a white solid. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.39-7.29 (m, 10H, Ar-H), 6.90 (m, 1H, Ar-H) <u>H</u>), 6.70 (dd, 1H, J = 10.3 Hz, J = 0.6 Hz, Ar-<u>H</u>), 1.41 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.15 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃);

2,4-di(*tert*-butyl)-6-(diphenylphosphine)phenol **20**: *n*-butyl lithium (1.6

¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 156.3 (C, J = 20 Hz), 142.9 (C, J = 3 Hz), 135.9 (2C, C, J = 18 Hz), 133.8 (4C, CH), 133.6 (CH), 129.6 (C, J = 4 Hz), 129.3 (2C, CH), 129.0 (4C, CH, J = 7 Hz), 126.7 (CH), 120.6 (C), 35.4 (C, J = 2 Hz), 34.7 (C), 31.5 (CH₃), 29.8 (CH₃); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = -30.44 ppm.

General procedure for the synthesis of iminophosphonium salts 7a-d.: In a Schlenk to a solution of the compound 20 (1.0 equiv.) in dichloromethane dibrome (1.0 equiv.) was added dropwise at -78°C. The cold bath was removed and stirring was continued for 30 minutes at room temperature. The mixture was then cooled again to -78°C and DABCO (0,5 equiv.) was added, followed by the addition of corresponding amine (1.0 equiv.). Stirring was continued 3 hours at room temperature. Dichloromethane was evaporated and the residue was taken in THF. After removal of DABCO salts by centrifugation, the solvent was evaporated in vacuum, giving white solid. The product was washed twice with Et₂O and dried in *vacuo*.

Ligand salt 7a: The method was applied starting from compound 20, Br₂ and 2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amine 12 in dichloromethane. Compound 7a was obtained (Yield = 79%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+-Br] = 587. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.64 (bs, 1H, OH or NH), 8.16 (d, 1H, J = 7.0 Hz, OH or NH), 7.70 (m, 3H, Ar-H), 7.47 (m, 4H)

Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.42-7.07 (m, 8H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.01 (m, 2H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.90 (td, 1H, J = 7.5 Hz, J = 1.2 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.68 (m, 2H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 3.77 (s, 3H, O-C $\underline{\text{H}}_3$), 1.47 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃), 1.11 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 157.0 (C, J = 19 Hz), 145.1 (C, J = 13 Hz), 143.1 (C, J = 7 Hz), 137.6 (C, J = 6 Hz), 135.8 (C, J = 3 Hz), 134.6 (CH), 134.1 (bs, CH), 132.6 (CH, J = 2 Hz), 131.9 (CH), 131.7 (CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH, J = 13 Hz), 128.9 (CH, J = 12 Hz), 128.5 (CH, J = 2 Hz), 127.7 (CH), 127.5 (CH, J = 3 Hz), 126.9 (CH, J = 2 Hz), 122.5 (C), 121.1 (CH, J = 9 Hz), 114.0 (C), 112.7 (C), 111.0 (CH), 56.3 (CH₃), 35.7 (C, J = 2 Hz), 34.8 (C, J = 1 Hz), 31.2 (CH₃), 30.7 (CH₃); 31 P { 1 H} NMR (121 MHz) δ = 37.53 ppm.

Ligand salt 7b: The method was applied starting from compound 20, Br₂ and 2-methoxyaniline in dichloromethane. Compound 7b was obtained (Yield = 82%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+-Br] = 511. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.81 (bs, 2H, OH and NH), 7.75-7.47 (m,

12H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.03 (m, 1H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.88 (td, 1H, J = 7.6 Hz, J = 1.2 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.70 (dd, 1H, J = 15.3 Hz, J = 2.3 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 6.55 (dd, 1H, J = 8.2 Hz, J = 1.2 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 3.13 (s, 3H, O-C $\underline{\text{H}}_3$), 1.41 (s, 9H, Ar-C(C $\underline{\text{H}}_3$)₃); 1³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 156.3 (d, C, J = 2.4 Hz), 151.6 (d, C, J = 2.4 Hz), 145.7 (d, C, J = 13.9 Hz), 144.4 (d, C, J = 7.0 Hz), 134.0 (d, C, J = 3.1 Hz), 133.7 (d, CH, J

= 11.1 Hz), 132.7 (d, CH, J = 2.2 Hz), 129.1 (d, CH, J = 13.7 Hz), 128.3 (d, CH, J = 11.9 Hz), 127.4 (d, C, J = 3.8 Hz), 126.6 (d, CH, J = 6.2 Hz), 126.4 (CH), 123.6 (C), 122.2 (C), 121.6 (CH), 119.4 (C), 114.0 (C), 111.3 (CH), 54.2 (CH₃), 35.8 (d, C, J = 1.8 Hz), 34.9 (C), 31.2 (CH₃), 30.7 (CH₃); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = 36.90 ppm.

Ligand salt 7c: The method was applied starting from compound 20, Br₂ and 2-methoxyethanamine in dichloromethane. Compound 7c was obtained (Yield = 86%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+-Br] = 463. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.45 (bs, 1H, OH or NH), 7.82-7.54 (m, 11H, Ar-H), 6.69 (dd,

1H, J = 15.8 Hz, J = 2.4 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 3.75 (td, 2H, J = 5.3 Hz, J = 1.2 Hz, CH₂-CH₂-OCH₃), 3.32 (bs, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.28 (s, 3H, O-CH₃), 1.45 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): $\delta = 156.5$ (d, C, J = 2.4 Hz), 146.0 (d, C, J = 13.9 Hz), 144.3 (d, C, J = 7.2 Hz), 134.9 (d, CH, J = 3.0 Hz), 133.9 (d, CH, J = 11.0 Hz), 132.4 (d, CH, J = 2.2 Hz), 129.7 (d, CH, J = 13.2 Hz), 129.0 (d, CH, J = 12.3 Hz), 124.2 (C), 122.9 (C), 115.7 (C), 114.3 (C), 72.3 (d, CH₂, J = 7.7 Hz), 58.9 (CH₃), 44.1 (d, CH₂, J = 2.4 Hz), 35.8 (d, C, J = 1.8 Hz), 34.9 (C), 31.2 (CH₃), 30.5 (CH₃); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) $\delta = 39.93$ ppm.

Ligand salt 7d: The method was applied starting from compound 20, Br₂ and 3-methoxypropylamine in dichloromethane. Compound 7d was obtained (Yield = 65%) as a white solid. MS (EI+): (m/z) [M+-Br] = 477. ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.56 (bs, 1H, 0<u>H</u> or N<u>H</u>), 7.81-7.71 (m, 3H, Ar-<u>H</u>), 7.68-7.56 (m, 8H, Ar-<u>H</u>), 6.64 (dd, 1H, J = 15.8 Hz, J = 2.6 Hz, Ar-<u>H</u>),

3.47 (t, 2H, J = 5.7 Hz, CH₂-CH₂-OCH₃), 3.25 (s, 3H, O-CH₃), 3.24 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 2.21 (m, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1.46 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.13 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 156.1 (d, C, J = 2.1 Hz), 146.2 (d, C, J = 13.8 Hz), 144.8 (d, C, J = 7.2 Hz), 134.6 (d, CH, J = 3.0 Hz), 133.9 (d, CH, J = 10.7 Hz), 132.4 (d, CH, J = 2.2 Hz), 129.8 (d, CH, J = 13.1 Hz), 128.7 (d, CH, J = 12.1 Hz), 124.1 (C), 122.7 (C), 116.8 (C), 115.4 (C), 69.8 (CH₂), 58.6 (CH₃), 41.9 (d, CH₂, J = 3.0 Hz), 35.8 (d, C, J = 1.8 Hz), 34.9 (C), 31.3 (CH₂), 31.2 (CH₃), 30.7 (CH₃); 31 P { 1 H} NMR (121 MHz) δ = 38.93 ppm.

Synthesis of complexes

General procedure for the synthesis of complexes 9a-d. In a Schlenk to a solution of ligand (1.0 equiv.) in toluene was added a solution of KHMDS (2.0 equiv.) in toluene at -78°C. The cold bath was removed and stirring was continued for 30 minutes at room temperature. Toluene was evaporated and the residue was washed twice with pentane. The iminophosphorane ligand 8

was controlled by infrared spectroscopy and engaged without further purification. To a solution of freshly distilled $TiCl_4$ (1.1 equiv.) in toluene at -78 °C was added dropwise solution of the ligand 8 (1.0 equiv.) in toluene. The mixture was allowed to return to room temperature and stirred overnight. The solution was concentrated and pentane was added to precipitate the complex. The solid was isolated by filtration via a cannula, washed three times with pentane and dried under vacuum. KBr and KCl salts were not removed to avoid degradation.

Complex 9a: The method was applied starting from ligand salt 7a, KHMDS and TiCl₄ in toluene. Complex 9a was obtained (Yield = 65%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the 9a in dichloromethane. ¹H NMR (300

MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.10$ (m, $2H,Ar-\underline{H}$), 7.77-6.72 (m, $15H, Ar-\underline{H}$), 6.16 (m, $2H Ar-\underline{H}$), 5.75 (m, $1H, Ar-\underline{H}$), 4.07 (s, $3H, O-C\underline{H}_3$), 1.61 (s, $9H, Ar-C(C\underline{H}_3)_3$), 1.09 (s, $9H, Ar-C(C\underline{H}_3)_3$); ^{13}C { ^{1}H } NMR (75 MHz): $\delta = 158.1$ (C), 148.1 (d, C, J = 6.0 Hz), 145.4 (d, C, J = 13.7 Hz), 138.1 (d, C, J = 6.0 Hz), 135.9 (d, C, J = 5.9 Hz), 135.2 (d, CH, J = 10.2 Hz), 134.4 (d, CH, J = 9.8 Hz), 133.9 (d, CH, J = 3.1 Hz), 133.0 (d, CH, J = 3.0 Hz), 132.6 (C), 131.2 (CH), 131.0 (d, CH, J = 4.6 Hz), 129.9 (d, C, J = 2.2 Hz), 129.6 (d, C, J = 2.7 Hz), 129.3 (d, CH, J = 9.4 Hz), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (d, CH, J = 12.2 Hz), 128.1 (d, CH, J = 12.5 Hz), 127.2 (CH), 127.0 (d, CH, J = 3.2 Hz), 125.6 (C), 122.0 (CH), 71.9 (CH₃), 35.9 (d, C, J = 1.2 Hz), 34.9 (C), 31.1 (CH₃), 30.2 (CH₃); ^{31}P { ^{1}H } NMR (121 MHz) $\delta = 29.86$ ppm.

Complex 9b: The method was applied starting from ligand salt 7b, KHMDS and $TiCl_4$ in toluene. Complex 9b was obtained (Yield = 71%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the 9b in dichloromethane. 1H NMR (300 MHz,

CD₂Cl₂): δ = 7.96 (m, 4H, Ar-<u>H</u>), 7.73-7.52 (m, 8H, Ar-<u>H</u>), 6.92 (m, 2H, Ar-<u>H</u>), 6.66 (t, 1H, J = 7.8 Hz, Ar-<u>H</u>), 6.31 (d, 1H, J = 7.9 Hz, Ar-<u>H</u>), 4.77 (s, 3H, O-C<u>H</u>₃), 1.52 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃), 1.17 (s, 9H, Ar-C(C<u>H</u>₃)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 151.7 (d, C, J = 15.6 Hz), 147.3 (d, C, J = 14.5 Hz), 136.7 (d, C, J = 6.0 Hz), 134.4 (d, CH, J = 3.0 Hz), 134.3 (d, CH, J = 10.8 Hz), 130.4 (d, CH, J = 2.4 Hz), 130.0 (d, CH, J = 12.8 Hz), 129.4 (C), 128.6 (C), 127.7 (d, CH, J = 14.2 Hz), 124.3 (C), 123.7 (CH), 123.3 (CH), 120.0 (C), 118.9 (d, CH, J = 9.0 Hz), 112.8 (CH), 65.9 (CH₃), 36.0 (C), 35.1 (C), 31.2 (CH₃), 30.1 (CH₃); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = 30.84 ppm.

Complex 9c: The method was applied starting from ligand salt 7c, KHMDS and TiCl₄ in toluene. Complex 9c was obtained (Yield = 57%) as a red solid. Single crystals were grown by slow diffusion of pentane into a solution of the 9c in dichloromethane. ¹H NMR (300 MHz,

CD₂Cl₂): δ = 7.83-7.68 (m, 6H, Ar- \underline{H}), 7.67-7.56 (m, 5H, Ar- \underline{H}), 6.97 (dd, 1H, J = 15.0 Hz, J = 2.3 Hz, Ar- \underline{H}), 4.20 (s, 3H, O-C \underline{H}_3), 4.11 (t, 2H, J = 5.4 Hz, CH₂-C \underline{H}_2 -OCH₃), 3.52 (m, 2H, N-C \underline{H}_2 -CH₂), 1.54 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃), 1.15 (s, 9H, Ar-C(C \underline{H}_3)₃); ¹³C {¹H} NMR (75 MHz): δ = 164.5 (C), 147.1 (d, C, J = 13.9 Hz), 137.6 (d, C, J = 5.8 Hz), 134.4 (d, CH, J = 2.8 Hz), 134.0 (d, CH, J = 10.4 Hz), 130.4 (d, CH, J = 2.4 Hz), 130.0 (d, CH, J = 12.7 Hz), 127.7 (d, CH, J = 13.4 Hz), 125.4 (C), 124.1 (C), 116.9 (C), 115.4 (C), 78.0 (d, CH₂, J = 13.3 Hz), 67.3 (CH₃), 50.4 (d, CH₂, J = 1.8 Hz), 36.1 (d, C, J = 1.8 Hz), 35.1 (C), 31.2 (CH₃), 30.0 (CH₃); ³¹P {¹H} NMR (121 MHz) δ = 36.05 ppm. Anal. Calcd. For C₂₉H₃₇Cl₄O₂NPTiBrK₂: C 42.98, H 4.60, N 1.73%. Found: C 42.86, H 4.56, N 1.77%.

Complex 9d: The method was applied starting from ligand salt 7d, KHMDS and TiCl₄ in toluene. Complex 9d was obtained (Yield = 64%) as a red solid. 1 H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.93-7.80 (m, 4H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.75-7.52 (m, 7H, Ar- $\underline{\text{H}}$), 7.03 (dd, 1H, J = 14.4 Hz, J = 2.1 Hz, Ar- $\underline{\text{H}}$), 4.31

(t, 2H, J = 6.5 Hz, CH₂-CH₂-OCH₃), 4.17 (s, 3H, O-CH₃), 3.65 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.71 (quint, 2H, J = 6.3 Hz, CH₂-CH₂-CH₂), 1.53 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃), 1.16 (s, 9H, Ar-C(CH₃)₃); 13 C { 1 H} NMR (75 MHz): δ = 165.4 (C), 146.8 (d, C, J = 13.3 Hz), 137.5 (d, C, J = 5.9 Hz), 134.0 (d, CH, J = 2.9 Hz), 133.9 (d, CH, J = 10.3 Hz), 129.9 (d, CH, J = 12.4 Hz), 129.4 (C), 128.6 (C), 127.5 (d, CH, J = 13.2 Hz), 126.6 (C), 125.4 (C), 118.3 (C), 116.8 (C), 75.2 (CH₂), 68.1 (CH₃), 48.6 (d, CH₂, J = 1.8 Hz), 36.0 (d, C, J = 1.2 Hz), 35.1 (C), 31.2 (CH₃), 30.7 (CH₃), 26.9 (d, CH₂, J = 4.8 Hz); 31 P { 1 H} NMR (121 MHz) δ = 38.93 ppm. Anal. Calcd. For C₃₀H₃₉Cl₃O₂NPTi: C 57.12, H 6.23, N 2.22%. Found: C 56.97, H 6.30, N 2.28%.