

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
(STRASBOURG -1)
France

2007

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Par

Abdelhamid SENOUCI

*Structures, propriétés spectroscopiques et électroniques
d'oxo-alcoycarboxylates de titane (IV)*

UMR N°7140 Tectonique moléculaire du solide
Laboratoire de RMN et chimie moléculaire du solide

Soutenue le 03/10/2007

Devant la commission d'examen composée de :

Prof. Jacques LIVAGE	Membre
Prof. Gero DECHER	Rapporteur interne
Dr . Dominique MASSIOT	Rapporteur externe
Dr . Luc BROHAN	Rapporteur externe
Prof. Marc HENRY	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Marc HENRY, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et donné l'opportunité de réaliser mon travail de thèse. Tout au long de cette thèse, j'ai beaucoup apprécié son savoir, ses conseils, ses explications et surtout ses qualités humaines. Il m'a permis de découvrir un domaine qui m'était totalement inconnu, la chimie du titane, et m'a aidé à le découvrir progressivement. Il m'a confié l'encadrement de plusieurs étudiants et cela a représenté pour moi bien plus qu'un simple travail scientifique : c'était le signe de sa confiance, de la reconnaissance de mes aptitudes. Quoique j'écrive je ne saurai jamais assez l'en remercier.

Je remercie Monsieur Jacques LIVAGE, Professeur à l'Université Pierre et Marie CURIE (Paris VI) et membre de l'Académie des sciences, de me faire l'honneur de participer à ce jury. Son groupe ayant été le premier à mettre en évidence l'importance des acides carboxyliques en chimie sol-gel, sa participation à ce jury s'imposait.

Je remercie Monsieur Gero DECHER, Professeur à l'Université Louis Pasteur (Strasbourg), j'ai particulièrement apprécié son enseignement en chimie des polymères, dans le cadre de mon DEA. S'étant intéressé à l'inclusion d'oxo-alcoxytitanates dans des couches à base de polyélectrolytes organiques. Il est déjà familier des études réalisées au sein de notre laboratoire. J'espère qu'il trouvera intérêt à lire mon travail.

Je remercie Monsieur Dominique MASSIOT, Directeur de recherche au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température (Orléans), d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de nous faire bénéficier

aussi de ses connaissances et surtout de ses compétences en RMN des oxoalcoxytitanates.

Je remercie enfin Monsieur Luc BROHAN, Chargé de recherche à l'Université de Nantes, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit et nous faire bénéficier de sa grande expérience dans le domaine des oxydes de titane préparés par la chimie douce.

J'aimerais également adresser mes sincères remerciements au Directeur de recherche à l'Institut Lavoisier (Versailles) Francis TAULELLE et à son groupe, notamment Gerd, Axel et Mohamed, pour m'avoir initié à la technique de Résonance Magnétique Nucléaire et permis d'obtenir mes premiers spectres RMN du solide.

Depuis que ce groupe a quitté Strasbourg pour Versailles, c'est Clarisse HUGUENARD qui assure mon accompagnement avec ses aides et ses conseils. J'ai beaucoup apprécié sa bonne humeur et les gâteaux qu'elle préparait avec sa fille Adélie et nous faisait goûter au laboratoire. J'aimerais qu'elle trouve ici le témoignage de mon entière gratitude.

J'ai une pensée amicale pour Pierre MOBILAN, nouvel arrivant au laboratoire, et pour tous les étudiants de divers horizons que j'ai pu côtoyer pendant cette période de thèse et qui ont contribué à la rendre agréable. Je citerai en premier lieu Mfeddel YAAKOUB (Foued) qui continue actuellement sa thèse au laboratoire mais aussi Bérénice, Maher, Christophe, Mohamed, Karim, Naima, Aude, Nicolas, Séraphin, Julien, Carine et Lee.

Mes remerciements vont également au Professeur Achim Muller de l'Université de Bielefeld (Allemagne) pour m'avoir permis de collaborer à l'étude du cluster Mo₁₃₂.

Mes travaux ne pouvaient voir le jour sans le dévouement particulier de Nathalie GRUBER-KYRITSAKAS lors de l'enregistrement et de l'affinement de mes structures par diffraction des rayons X.

Que les membres du service commun de RMN et de spectrométrie de masse trouvent ici ma profonde reconnaissance, je cite particulièrement Lionel ALLOUCHE, Roland GRAFF et Maurice COPPE.

Le Professeur Mir Wais Hosseini a mis à ma disposition un diffractomètre de RX, des spectromètres UV-Visible, IR et des microscopes, je tiens à le remercier vivement.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement mon ami Josselin, à la fois étudiant et philosophe, et notre secrétaire Françoise ROTTHUT pour son sourire, sa bonne humeur et son efficacité.

S o m m a i r e

Introduction générale-----	1
Références bibliographiques-----	16
<hr/>	
Chapitre I : Travaux antérieurs concernant la réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane (IV)	20
<hr/>	
1. Introduction-----	21
2. Étude des trois structures de forme birutilane-----	22
3. Étude de la structure de forme tribicyclane-----	28
<hr/>	
Chapitre II : Réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane (IV)	31
<hr/>	
1. Introduction-----	32
2. Étude de l'influence des rapports R et H sur la structure obtenue-----	32
2.1 Mode de synthèse-----	33
2.2 Discussion-----	34
3. Caractérisation RMN des cristaux issus des synthèses à R=1, H=0.7 -----	35
4. Caractérisation RMN des cristaux issus des synthèses à H=0-----	37
5. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à R=1, H=0-----	37
6. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à R=1.5, H=0-----	40
7. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à R=2, H=0-----	43
8. Synthèse de nouveaux complexes obtenus par réaction entre Ti(OPrⁱ) et l'acide acétique	45
8.1 Introduction-----	45
8.2 Synthèse et étude du complexe Ti ₃ O(OPr ⁱ) ₇ (OAc) ₃ -----	45
8.2.1 Synthèse du complexe Ti ₃ O(OPr ⁱ) ₇ (OAc) ₃ -----	45
8.2.2 Description de la structure par DRX-----	46
8.2.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure-----	46
8.2.2.2 Description de la structure-----	46
8.3 Étude du complexe [TiO(OPr ⁱ)(OAc)] ₆ -----	47
8.3.1 Synthèse du complexe-----	48
8.3.2 Caractérisation RMN du complexe-----	48

8.3.3	Caractérisation par SM du complexe	50
8.3.4	Caractérisation de la structure par DRX	51
8.3.5	Enregistrement des données et affinement de la structure	51
8.3.6	Description de la structure	52
9.	Synthèse et étude du complexe $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$	53
9.1	Synthèse du complexe	54
9.2	Caractérisation de la structure par DRX	54
9.2.1	Enregistrement des données et affinement de la structure	54
9.2.2	Description de la structure	54
9.3	Caractérisation RMN du complexe	55
10.	Discussion générale concernant la réaction de $Ti(OPr^i)_4$ et l'acide acétique	57

Chapitre III : Étude électronique des structures obtenues par la réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane (IV) 59

1.	Introduction	60
2.	Étude théoriques des trois structures de forme birutilane	60
2.1	Étude énergétique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ ($T = 293K$)	61
2.2	Étude énergétique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ ($T = 173K$)	63
2.3	Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ ($T = 173K$)	67
2.4	Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$	70
2.5	Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OBu)_8(OAc)_8$	73
3.	Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$	76
4.	Signature électronique de la structure $Ti_3O(OPr^i)_7(OAc)_3$	80
5.	Signature électronique de la structure $[TiO(OPr^i)(CH_3COO)]_6$	84
6.	Discussion et conclusion	90

Chapitre IV : Réaction de l'acide phénylacétique avec les alcoxydes de titane 95

1.	Introduction	96
2.	Étude du complexe $[TiO(OPr^i)(PhCH_2COO)]_6$	96
2.1	Signature électronique de la structure	98
3.	Étude de la réaction de l'acide phénylacétique avec les alcoxydes de titane	99
3.1	Synthèse des complexes	100
4.	Étude du complexe $[TiO(OEt)(PhCH_2COO)]_6$	100
4.1	Enregistrement des données et affinement de la structure	100

4.2 Description de la structure-----	101
4.3 Caractérisation RMN du complexe-----	102
4.4 Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS du complexe-----	103
4.5 Signature électronique de la structure-----	105
5. Étude de la structure Ti₁₂O₁₂(OEt)₁₈(OOCCH₂Ph)₆ -----	106
5.1 Caractérisation de la structure par DRX-----	106
5.1.1 Enregistrement des données et affinement de la structure-----	107
5.1.2 Description de la structure-----	107
5.2 Signature électronique de la structure-----	109
6. Discussion-----	112

Chapitre V : Réaction de l'acide diphenylacétique avec les alcoxydes de titane 113

1. Introduction-----	114
2. Étude du complexe [Ti(μ₃-O)(OPrⁱ)(Ph₂CHCOO)]₆ -----	114
2.1 Synthèse du complexe-----	114
2.2 Caractérisation du complexe par DRX-----	114
2.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure-----	114
2.2.2 Description de la structure-----	115
2.3 Caractérisation RMN du complexe-----	116
2.4 Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS du complexe-----	119
2.5 Signature électronique de la structure-----	120
3. Étude du complexe [TiO(OEt)(Ph₂CCOO)]₆ -----	121
3.1 Synthèse du complexe-----	121
3.2 Description de la structure-----	122
3.3 Caractérisation RMN en solution ¹ H et ¹³ C du complexe-----	122
3.4 Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS du complexe-----	124
3.5 Signature électronique du complexe-----	125
4. Conclusion et description générale des structures de forme hexaprismane -----	127

Chapitre VI : Réaction de l'acide triphenylacétique avec les alcoxydes de titane 131

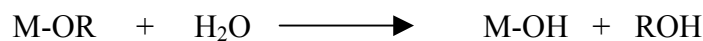
1. Introduction-----	132
2. Étude du complexe Ti₃O(OPrⁱ)₈(Ph₃CCOO)₂ -----	132

2.1 Synthèse du complexe-----	132
2.2 Caractérisation de la structure par DRX-----	132
2.2.1 <i>Enregistrements des données et affinement de la structure</i> -----	132
2.2.2 <i>Description de la structure</i> -----	133
2.3 Caractérisation RMN en solution du complexe-----	134
2.4 Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS du complexe-----	137
2.5 Signature électronique de la structure-----	138
3. Étude du complexe [Ti(μ ₃ -O)(OPr ⁱ)(Ph ₃ CCOO)] ₄ -----	140
3.1 Synthèse du complexe-----	140
3.2 Caractérisation de la structure par DRX-----	140
3.2.1 <i>Enregistrement des données et affinement de la structure</i> -----	140
3.2.2 <i>Description de la structure</i> -----	141
3.3 Caractérisation RMN liquide du complexe-----	142
3.4 Signature électronique de la structure-----	143
4. Étude du complexe Ti ₄ O ₂ (OPr ⁱ) ₄ (Me ₂ C(O)CH=C(O)CH ₂ C(O)Me ₂) ₂ (OOCPh ₃) ₂ -----	145
4.1 Synthèse du complexe-----	145
4.2 Caractérisation de la structure par DRX-----	146
4.2.1 <i>Enregistrement des données et affinement de la structure</i> -----	146
4.2.2 <i>Description de la structure</i> -----	146
4.3 Signature électronique de la structure-----	148
5. Discussion et conclusion-----	150
Bibliographie -----	151
<hr/>	
Conclusion générale -----	153
<hr/>	

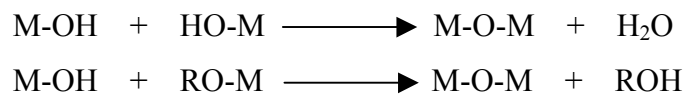
Publication 1	Publiée
Publication 2	En cours de rédaction
Publication 3	En cours de rédaction

Introduction générale

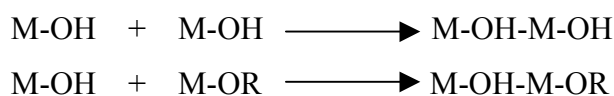
Depuis la nuit des temps, l'homme a cherché à façonner des matériaux à partir des produits naturels disponibles tels que : pierre, os, arbre, laine, cuir, etc pour en fabriquer des objets indispensables à ses besoins vitaux. Avec la découverte du feu, l'homme a su transformer sable et argile pour fabriquer des objets nouveaux répondant au mieux à des besoins spécifiques (récipients, vitrages, toitures). Les transformations de sable et d'argile qui ont conduit à des matériaux en verre et céramique sont réalisées par chauffage à de très hautes températures (1300-1500°C). Cependant, depuis le XX^e siècle, de nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration de matériaux appelées « procédé sol-gel », se sont développées [1]. Ces dernières méthodes, qui permettent l'élaboration de matériaux de grande homogénéité et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles, ne font pas appel à la fusion ou au frittage des poudres. Elles utilisent en effet des précurseurs très réactifs tels que les sels métalliques ou les alcoxydes $M(OR)_n$. Bien que décrites par Ebelman depuis 1845 [2], ces méthodes n'ont trouvé de véritables applications industrielles qu'à partir des années 1950. Chimiquement, elles consistent en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau oxyde). L'étape d'hydrolyse correspond à la création de groupement hydroxyl dans la sphère de coordination du métal par hydrolyse de groupements alcoxydes:



L'étape de condensation se réalise via des réactions de polycondensation générant des ponts oxo (oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool:



Pour les métaux qui présentent des coordinences plus élevées que leurs valences tels que (aluminium ou les lanthanides), le réseau peut aussi se construire via des réactions d'addition générant des ponts hydroxo:



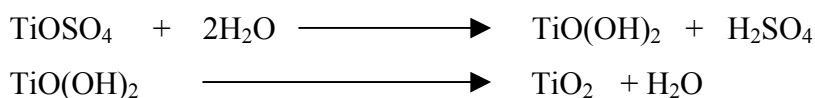
En fonction des contributions relatives de chacune des réactions précédentes, le réseau formé peut conduire à un gel (réseau homogène macroscopique emprisonnant solvants et produits secondaires) ou à un sol (réseau microscopique dispersé dans le solvant) ou encore à un précipité (formation de structures non poreuses) [3][4].

Les travaux développés dans notre laboratoire depuis 1993 entrent dans le cadre des procédés sol-gel. En Particulier, nous nous intéressons à la synthèse et l'étude des oxo-carboxylates de titane modifiés ou non par des ligands afin de les utiliser comme précurseurs pour l'élaboration de l'oxyde de titane sous l'une ou l'autre de ses variétés polymorphiques ou dans l'élaboration de matériaux hybrides organique-inorganiques.

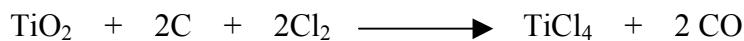
Le choix du matériau étudié, TiO_2 , tient d'une part à l'importance industrielle de l'oxyde de titane depuis le début du siècle et d'autre part, et plus récemment, à l'importance croissante des matériaux hybrides. Sur le plan historique, l'élément titane a été découvert sous forme d'oxydes mixtes dans le minerai d'ilménite ($FeTiO_3$) par le britannique William Gregor en 1791 en analysant des sables de la rivière Helford (Grande-Bretagne). Quatre ans plus tard, il a été redécouvert dans le minerai rutil (TiO_2) par l'allemand Martin Heinrich Klaproth qui lui a donné le nom 'titane' [5]. Le rutil et l'ilménite représentent les principales sources de l'oxyde de titane bien qu'on le trouve dans de nombreux autres minerais tels que: l'anatase (TiO_2), la brookite (TiO_2), la pérovskite ($CaTiO_3$) et le titanite ou le sphène ($CaTiSiO_5$). Industriellement, l'oxyde de titane est produit principalement grâce à deux procédés industriels : le procédé au sulfate et le procédé au chlore. Le premier, le plus ancien, consiste à attaquer le minerai (ilménite ou slag) finement broyé avec l'acide sulfurique pour donner $TiOSO_4$ et du sulfate de fer hydraté :



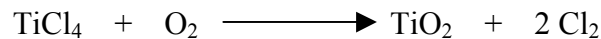
Le sulfate de fer est séparé par essorage suite à une cristallisation tandis que $TiOSO_4$ est concentré et hydrolysé vers $110^\circ C$ pendant plusieurs heures ce qui permet l'obtention du gel d'hydroxyde ($TiO(OH)_2$) qui après filtration et lavages puis calcination vers $1000^\circ C$, donne TiO_2 pur :



Cependant, Les rejets d'effluents issus de ce procédé sont une source importante de pollution, à titre d'exemple pour 1 tonne de TiO₂ produite à partir d'ilménite (à 54 % de TiO₂), les rejets pouvaient atteindre : 2 tonnes de H₂SO₄ dilué (à 20 %) et 4 tonnes de FeSO₄·7H₂O ce qui a conduit la majorité des nouvelles usines à utiliser le procédé au chlore qui représente actuellement plus que la moitié de la production mondiale en oxydes de titane (contre 35% en 1985). Dans le procédé au chlore, le minerai est transformé en TiCl₄ à des températures très élevées (900-1000°C) par carbochloration. La source du chlore étant Cl₂ et la source du carbone le coke de pétrole :



Après condensation et purification par distillation de TiCl₄ gazeux obtenu, il réagit avec O₂ pour donner TiO₂.



Le chlore issu de ce procédé peut être recyclé au sein du réacteur minimisant par là même les rejets polluants.

A l'instar des autres oxydes, l'oxyde de titane compte plusieurs polymorphes. Jusqu'à présent huit sont répertoriés, à savoir : rutile, anatase, brookite, bronze (TiO₂-B) [6], columbite (TiO₂-II) [7], hollandite (TiO₂-H) [8], ramsdellite (TiO₂-R) [9] et baddeleyite (TiO₂-III) [10], les trois premiers étant les principaux. Le rutile est l'espèce la plus commune, formée typiquement dans une large gamme de pressions et de températures ; l'anatase est le polymorphe de basse température ; la brookite est plus rare tandis que la présence de l'espèce (TiO₂-B), qui a été en premier synthétisée et caractérisée au laboratoire par L. Brohan en 1980 [11] a été rapportée récemment dans le minerai de perovskite [12], dans les Tektites (débris de roches vitrifiés formés après impact de météorites ou de comètes avec le sol terrestre) [13] et sous forme de lamelle associée à l'anatase dans des veines hydrothermales [14]. Les quatre autres variétés qui restent : la ramsdellite (TiO₂-R), la columbite (TiO₂-II), la hollandite (TiO₂-H) et la baddeleyite (TiO₂-III) ont été obtenues soit par des réactions topotactiques (hollandite et ramsdellite) ou par traitement à haute température de l'anatase ou du rutile (columbite et baddeleyite) [15] [16] [17] [18].

Dans toutes ces variétés à l'exception de la baddeleyite, le titane est trouvé en coordinence octaédrique (octaèdres TiO₂). Les réseaux tridimensionnels de chaque variété ne diffèrent que par le mode d'agencement des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par

des arêtes et/ou des sommets (voir figure 1). Pour le polymorphe baddeleyite, le titane est trouvé en coordination sept comme dans les structures de l'oxyde ZrO_2 [19].

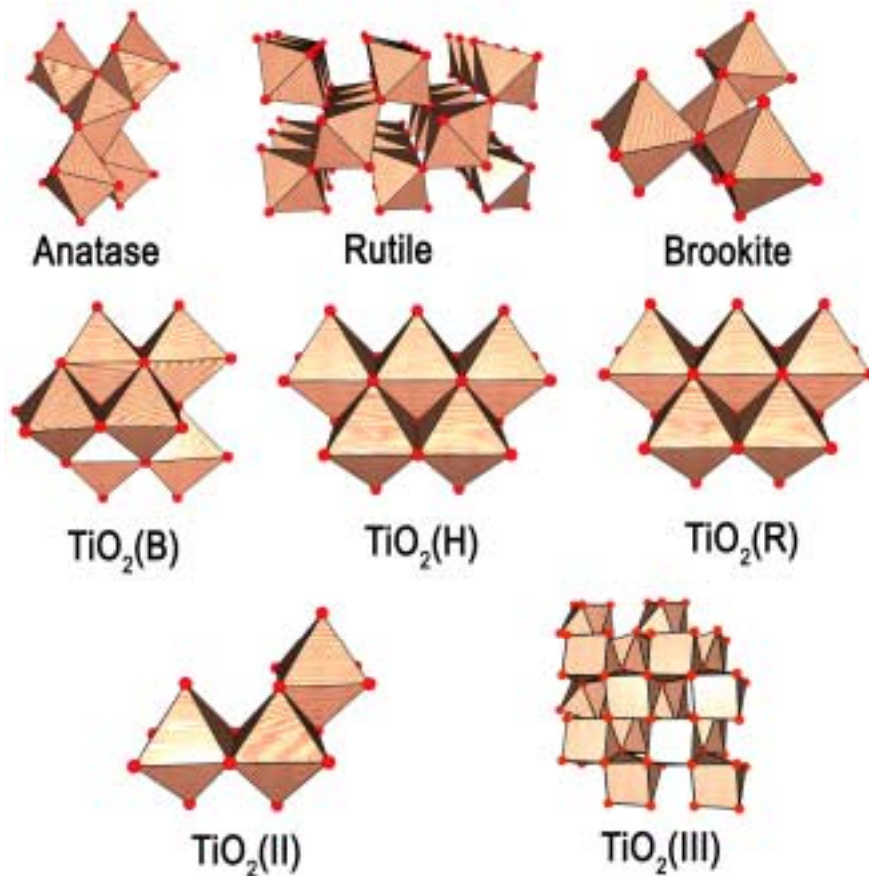


Figure 1 : L'agencement des octaèdres des variétés des oxydes de titane

Les procédés sol-gel se sont avérés aussi intéressants pour obtenir de manière sélective des polymorphes de TiO_2 (anatase, rutile, brookite) avec des caractéristiques bien déterminées, telles que la taille ou la morphologie. A titre d'exemple, il a été démontré que l'hydrolyse de $Ti(OPr^i)_4$ en présence de Me_4NOH conduit exclusivement à des nanocristaux d'anatase (10-20 nm) [20]. En partant d'un aryloxyde $[TiO(OPr^i)(OOCH_2Ph)]_6$, Adel Rammal (thèse précédente du laboratoire) a obtenu aussi, après hydrolyse en présence toujours de Me_4NOH et chauffage à $200^\circ C$, des cristaux de la phase anatase dont la distribution en taille était intimement liée au rapport Ti/Me_4NOH [21].

De point de vue application, les oxydes de titane se sont imposés comme pigments blancs les plus performants et les plus utilisés dans le monde en raison de leurs indices de réfraction importants (2.55 (anatase) et 2.6 (rutile) à 590 nm), de leur non toxicité, de leur pouvoir opacifiant élevé, de leur stabilité chimique et aussi de leur bonne dispersibilité. Ils ont remplacé depuis 1920, les anciens pigments tels que : ZnO, 2PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$, ZnS, BaS trouvés principalement dans la fabrication de la peinture et des matières plastiques. Les pigments blancs sont aussi largement employés dans le papier, les encres d'imprimerie, les cosmétiques et l'industrie du textile [22].

Mais c'est surtout dans le domaine de l'environnement que l'oxyde de titane a fait récemment une percée importante. En effet, il se trouve que TiO_2 est un semiconducteur à grande activité photocatalytique, ayant une bonne stabilité thermique, qui est chimiquement et biologiquement inerte, peu cher, facile à produire et à utiliser. Son seul inconvénient est qu'il absorbe principalement dans l'UV vu son gap $\sim 3.2\text{-}3.0$ eV et qu'il n'absorbe que 5% seulement des radiations visibles [23]. Son activité photocatalytique exceptionnelle lui permet : de dégrader efficacement la pollution organique contenue dans l'eau (diminéralisation), de dégrader les matières organiques volatiles (MOV), d'éliminer efficacement bactéries, virus, alcools, aérosols, produits de nettoyage, solvants de peinture, CO et même fumée de tabac. Pour ces raisons l'oxyde de titane, surtout sous sa variété anatase [24], a été utilisé dans l'épuration des eaux usées [25]; la désodorisation des foyers et des lieux de travail [26][27]; dans l'élaboration de surfaces autonettoyantes [28][29]; dans la stérilisation dans les hôpitaux [30]; dans le traitement du cancer [31]. Enfin, il a même été reporté récemment la possibilité de l'incorporer dans du textile à base de coton qui devient par conséquent autonettoyant [32][33].

Sur la figure 1, est représenté le schéma de la photocatalyse : photominéralisation et photodestruction (dégradation de micro-organismes : bactéries, virus ...) [34].

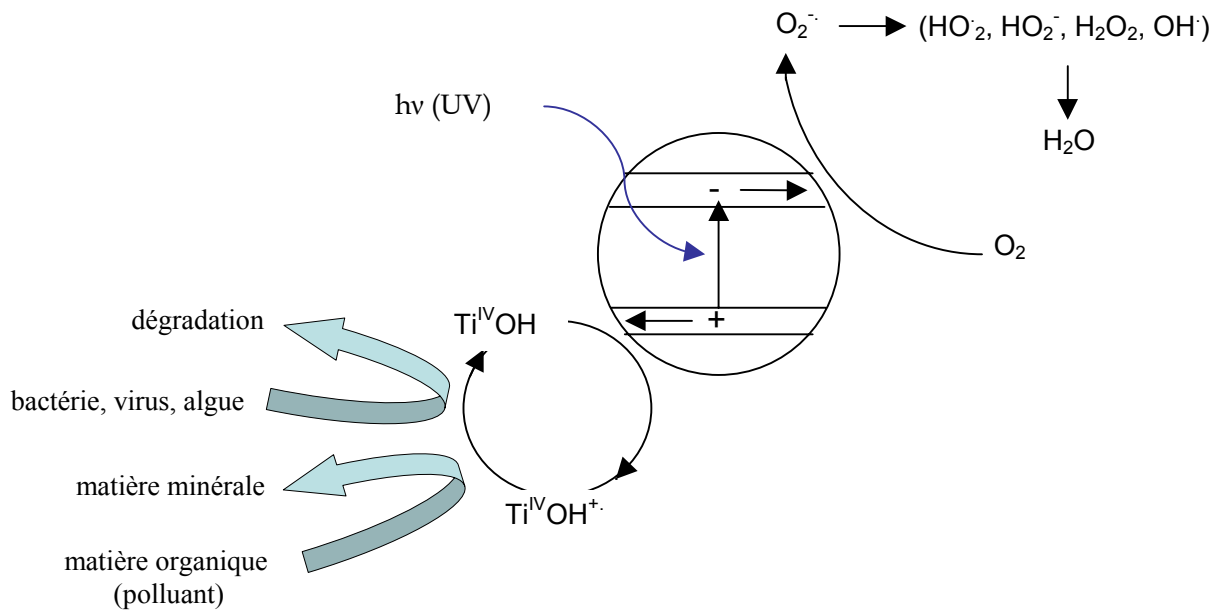


Figure 2 : Schéma de la déminéralisation et de la dégradation provoquée par TiO₂

Son principe repose sur la génération de paires électron-trou dans la structure de bandes de l'oxyde semiconducteur via l'absorption de photons d'énergie au moins égale à celle de son gap. Les paires ainsi créées vont ensuite réagir avec des espèces chimiques ou biologiques en surface de l'oxyde par des réactions d'oxydo-réduction qui sont à l'origine de la photocatalyse [35].

En plus des applications potentielles précédentes, les oxydes de titane sont aussi utilisés dans :

- la détection de certains gaz tels : NO₂ [36], H₂ [37], CO [38] ou d'humidité [39].
- la protection contre les UV A et UV B grâce à sa forte absorption dans l'ultraviolet (TiO₂ représente le principal composant actif des crèmes solaires commercialisées) [40].
- la conversion et stockage de l'énergie solaire en énergie électrique grâce à des batteries photovoltaïques qui peuvent servir pour les voitures, téléphones mobiles ou autres dispositifs portables [41] [42].

Pour ce qui concerne les matériaux hybrides organique-inorganiques, il se trouve que ces derniers jouissent depuis les années quatre-vingt, surtout avec le développement des procédés sol-gel [43], d'un essor considérable aussi bien au niveau de la recherche académique que dans les applications industrielles [44][45][46][47][48][49][50][51]. A ce sujet, l'utilisation de clusters préfonctionnalisés ou post-fonctionnalisés de titane comme des nano-briques élémentaires monodisperses ayant des tailles et des structures bien définies dans l'élaboration des

matériaux, a déjà été expérimentée et a conduit à des résultats très encourageants. Ainsi, et à titre d'exemples, des mousses de polystyrène ont été obtenues par copolymérisation du styrène avec le cluster $Ti_3O_2(OPr^i)(OCMe=CH_2)_3(Pr^iOH)$ [52] alors que des polymères hybrides ayant une meilleure stabilité à haute température et une meilleure réticulation au niveau des chaînes ont été obtenus par polymérisation radicalaire de monomères tels que : l'acide méthacrylique ou méthacrylate de méthyle ou de co-monomères tel que le styrène avec des clusters de titane préfonctionnalisés tels que: $Ti_6O_4(OEt)_8(OMc)_8$ ou $Ti_4O_2(OPr^i)_6(OAc)_6$ [53][54][55].

Par ailleurs, les clusters de titane sont aussi impliqués dans le domaine de la catalyse. En effet, on trouve un grand éventail de complexes de titane dans la littérature qui sont utilisés comme catalyseurs de choix. Ainsi, les complexes binolate-titane catalysent : l'addition asymétrique des groupements alkyles sur des aldéhydes [56] ; l'énantioselectivité des réactions de carbonyl-ène du α -méthylstyrène avec l'éthyl glyoxylate (l'excès énantiomérique (ee) >98%) et de l'oxydation des sulfides (ee>99%) [57]. Le complexe H8-BINOLate-Ti catalyse la methallylation asymétrique des cétones [58], le complexe Ti-bis(diméthylmalonate)-bis(diéthylamido) catalyse la polymérisation du propylène [59]. Enfin, les systèmes de co-catalyseurs $TiCl_4/AlClEt_2$ découvert lors des travaux pionniers de Ziegler et Natta conduisent à la formation de polymères ayant de grandes densités tels que le polyéthylène [60] et le polypropylène [61].

La synthèse des oxo-alcoxydes de titane se réalise principalement à partir des alcoxydes de titane (IV) tels que : $Ti(OEt)_4$, $Ti(OBu)_4$, $Ti(OPr^i)_4$. Ces derniers sont extrêmement hygroscopiques et nécessitent, pour une bonne maîtrise des réactions ultérieures, soit la réalisation des manipulations de synthèse dans des conditions anhydres (l'ajout éventuel d'eau doit être contrôlé) ou la modification de ces alcoxydes par des ligands mono ou polydentates. En effet, suite à cette modification, l'alcoxyde modifié ainsi obtenu est moins sensible à l'hydrolyse et se prête plus facilement aux manipulations ultérieures.

Dans notre laboratoire, les alcoxydes de titane ont été systématiquement modifiés avec des ligands organiques mono, di, tri, et tétradentates tels que (le tris(hydroxyméthyl)nitrométane [62], le 2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-cresol [63], le pyrocathécol [64], l'acide salicylique [64] et le 2,2'-biphénol (bipol) [64]. Les oxo-clusters obtenus sont étudiés minutieusement par différentes techniques spectroscopiques telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie UV-Visible et par RMN 1H , ^{13}C (en solution et à l'état solide)

afin de leur emploi futur comme des précurseurs moléculaires de l'oxyde de titane désiré [63] ainsi que dans l'élaboration de matériaux hybrides organique-inorganiques [65]. Les caractérisations spectroscopiques poussées par RMN en solide et en liquide que nous réalisons sur ces composés nous permettent de mieux comprendre les modifications structurales éventuelles subies lors de l'hydrolyse ou de la combinaison de l'un de ces composés avec une entité chimique pour former un matériau.

Un survol de la littérature montre que le groupe de Jacques Livage a été le premier à réaliser la modification chimique des alcoxydes de titane par des ligands hydroxylés. Ces travaux réalisés dans les années 80 à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) étaient dans le prolongement direct des travaux intenses réalisés dans les années 50 pour la fabrication des pigments blancs, des catalyseurs et des matériaux hydrophobes. A l'époque, des molécules telles que l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide tartrique, le 2-éthylhexane-1.3-diol, acétylacétone, les chlorures d'acides, les acides anhydriques étaient couramment utilisés de manière très empirique [66][67][68].

Suite aux travaux du groupe de Jacques Livage, on a commencé à comprendre le rôle important que joue tous ces additifs au niveau moléculaire.

Mon travail de thèse se situe dans la droite ligne de ces travaux antérieurs. Je me suis intéressé plus particulièrement à des modifications réalisées par les acides carboxyliques. Pour cela je me suis basé sur les travaux initiés par Adel Rammal au laboratoire [21] qui a répertorié et analysé tous les travaux antérieurs portant sur la synthèse et/ou la caractérisation des carboxylates de titane. Entre-temps, au cours de la thèse, deux revues importantes ont été publiées sur les oxo-carboxylates de titane par Sanchez en 2006 [69] et par Schubert en 2005 [70] qui nous ont permis de dresser le tableau 1. Ce tableau regroupe toutes les structures caractérisées par diffraction des rayons X sur monocristal. On trouve un total de 41 structures obtenues en utilisant 19 acides carboxyliques différents. Ces structures vont du dimère au nonamère et adoptent quatorze formes distinctes. Par rapport à leurs modes de synthèse et leurs structures, on peut relever les caractéristiques générales suivantes :

- 1) Les carboxylates sont obtenus pour la plupart après quelques heures par simple mélange de $Ti(OR)_4$ et de l'acide à température ambiante.
- 2) Le titane dans toutes les structures est hexacoordiné sauf dans la structure $Ti_3O(OR)_8(OOCR')_2$ où l'un des trois titanes est pentacoordiné.

- 3) Toutes les structures, à l'exception des deux dimères, comportent un ou plusieurs ligands oxo, sous forme de ponts μ_2 -oxo, μ_3 -oxo, μ_4 -oxo ou μ_5 -oxo.
- 4) Les ligands carboxylates sont tous pontants sauf dans la structure $(\text{Ti}_2\text{O}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)_2(\text{OOC}\text{CCl}_3)_4)$ où deux ligands sont liés par le mode monodentate. Cette structure est aussi la seule avec la structure $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_2(\text{HOPr}^i)_2(\text{OOC}\text{CCl}_3)_8$ à présenter des molécules d'alcools solvates.
- 5) La moitié des structures (20/41) sont des hexamères et presque le quart (12/41) sont des tétramères.
- 6) La forme cubane $[\text{TiO}(\text{OR})_2(\text{OOCR}')_4]_4$ s'obtient uniquement avec des acides dérivant de métaux carbonyles.

Clusters	OR	R'	Références
Ti ₂ O(OR) ₂ (HOR) ₂ (OOCR') ₄	OPr ⁱ	-CCl ₃	71
Ti ₂ (OEt) ₆ (OOCR') ₂	OEt	-H ₂ NCH ₂	72
Ti ₃ O(OR) ₈ (OOCR') ₂	OPr ⁱ -CH ₂ CMe ₃	-Ph	73
		-H	74
		-Me	74
		-CH ₂ CMe ₃	74
Ti ₃ O(OR) ₇ (HOR) ₂ (OOCR') ₃	OPr ⁱ	-CCl ₃	70
Ti ₄ O ₂ (OR) ₁₀ (OOCR') ₂	OPr ⁱ	-H	75
Ti ₄ O ₂ (OR) ₆ (OOCR') ₆	OPr ⁱ	-CH=CH ₂	76
		-CMe=CH ₂	76
		-C ₅ H ₄ FeCp	77
[TiO(OR)(OOCR')] ₄	OPh O-2,6-C ₆ H ₃ Me ₂ OEt	-CCo ₃ (CO) ₉	78,79
		-CCo ₃ (CO) ₉	80
		-CCo ₂ (CO) ₆ [Mo(CO) ₂ Cp]	80
		-CCo ₂ (CO) ₆ [W(CO) ₂ Cp]	80
	OBu OPr ⁱ	-CCo ₃ (CO) ₉	78,79
		-CCo ₃ (CO) ₉	78,79
		-CCo ₂ (CO) ₆ [Mo(CO) ₂ Cp] -CCo ₂ (CO) ₆ [W(CO) ₂ Cp]	80 80
Ti ₆ O ₄ (OR) ₁₄ (OOCR') ₂	OEt	-Ph	81
Ti ₆ O ₄ (OR) ₁₂ (OOCR') ₄	OEt OPr ⁱ OPr ⁱ OEt-1.2-O ₂ C ₆ H ₄	-CCo ₃ (CO) ₉	78,79
		-CH ₂ CMe ₃	74
		-Me	82,83
		-CCo ₃ (CO) ₉	78,79
Ti ₆ O ₄ (OR) ₈ (OOCR') ₈	OEt	-Me	84
		-CMe=CH ₂	85
		-CH=CH ₂	76
	OPr ⁿ	-CMe=CH ₂	76
		-Ph	86
		-Me	87
	OBu OPr ⁱ	-Me	88
		-CMe ₂ Br	89
		[TiO(OR)(OOCR')] ₆	OEt OPr ⁱ
-H	75		
-C ₆ H ₄ -o-Oph	90		
-CH ₂ CMe ₃	-CH ₂ Ph		21
	-CH ₂ CMe ₃		91
	-CHMe ₂		74
		-Ph	86
Ti ₈ O ₈ (O ₂ CC ₆ F ₅) ₈		-C ₆ F ₅	92
Ti ₉ O ₈ (OR) ₄ (OOCR') ₁₆	OPr ⁿ	-CMe=CH ₂	93

Tableau 1: Les oxo-carboxylates de titane étudiés et caractérisés à ce jour par diffraction des rayons X sur monocristal

En se basant sur les remarques précédentes, plusieurs questions peuvent être posées. En premier lieu, on peut se demander pourquoi la moitié des oxo-alcoxydes de titane sont des hexamères. De plus pour quelle raison dans cette famille, les formes : hexaprismane ($[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$) et birutilane ($\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_8$) sont les plus fréquentes. Ensuite, pourquoi la forme cubane est elle nettement favorisée dans les structures tétramères. Le fait que la forme cubane n'est obtenue qu'avec des acides de métaux carbonyles ($-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$) pose la question de savoir si elle peut être obtenue avec des ligands purement organiques.

S'agissant de comprendre le rôle joué par certains paramètres qui gouvernent la synthèse des oxo-carboxylates de titane, Rammal [21] a cité quatre paramètres pouvant influencer sur la forme de la structure finale du cluster, à savoir :

- i) La nature de l'alcoxyde de départ. Ce paramètre semble être de peu d'influence puisque la même forme $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\text{OOCMe})_8$ peut être obtenue avec différents alcoxydes $\text{R} = \text{Et}, \text{Bu}, \text{OPr}^i$.
- ii) Le rapport molaire $\text{R} = \text{l'acide} / \text{Ti}$. Ce rapport est fixé volontairement lors de la synthèse et pourrait être déterminant sur la forme si la réaction était stœchiométrique. Or on trouve plusieurs exemples de structures qui ne sont pas influencées par le rapport R imposé telles que la structure $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{OOC}C_6\text{H}_4\text{-o-OPh})]_6$ obtenu avec $\text{R}=2$ ou la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OOCMe})_4$ obtenu avec $\text{R}=1.2$ et $\text{R}=1$. Par ailleurs, un grand excès d'acide est réputé favoriser l'obtention de structures octacyclane $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{O}_2\text{CC}_6\text{F}_5)_8$ et nonacyclane $\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{OOCR}')_{16}$ ($\text{R}>2$).
- iii) Le rapport de condensation O/Ti . Pour ce troisième paramètre, on remarque l'existence de plusieurs formes qui possèdent le même rapport O/Ti , c'est le cas des formes hexaprismane et cubane qui ont un rapport $\text{O}/\text{Ti}=1$ ou les formes $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_8$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_4$ et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{14}(\text{OOCR}')_2$ avec un rapport $\text{O}/\text{Ti}=2/3$.
- iv) La nature de l'acide utilisé, pour ce paramètre, on peut distinguer l'aspect électronique (pK_a) et l'aspect stérique. En ce qui concerne l'aspect électronique, mesuré par la constante d'acidité de l'acide pK_a , Adel Rammal a remarqué que les acides de faible acidité tel que $\text{HOCCCCO}_3(\text{CO})_9$ semblaient favoriser la forme cubane tandis que ceux ayant une forte acidité tels que (l'acide phénylacétique, l'acide dichloroacétique, l'acide 2-phénoxybenzoïque, l'acide

formique) semblaient favoriser la forme hexaprismane. Cependant, au regard du tableau 2, qui donne les valeurs de pKa des acides qui ont été utilisés pour la modification des alcoxydes de titane, on constate que des acides tels que l'acide acétique pKa=4.75, l'acide trichloroacétique pKa=0.70 ou l'acide fluoroacétique pKa=2.90, ayant des acidités proches de celles des acides qui ont donné la forme hexaprismane, aboutissent plutôt à d'autres formes comme le montre le tableau 1. Ceci montre que l'acidité de l'acide n'est pas le facteur déterminant pour l'obtention de telle ou telle forme. Par ailleurs, pour ce qui concerne l'aspect stérique, il apparaît, toujours selon le travail d'Adel Rammal, que cet aspect est de peu d'influence vu que la forme hexaprismane peut être obtenue aussi bien avec des ligands très peu encombrés (acide formique) ou qu'avec au contraire, des acides très encombrés tels que l'acide dichloroacétique ou l'acide diphenylacétique.

L'acide (R)	pKa	L'acide (R)	pKa
-CCl ₃	0.70	-CH ₂ Ph	4.28
-CHCl ₂	1.48	-CMe=CH ₂	4.66
-CH ₂ NH ₂	2.35	-CH ₃	4.75
-C ₆ F ₅	2.90	-CH ₂ CMe ₃	4.79
-CMe ₂ Br	2.91	-CHMe ₂	4.84
-C ₆ H ₄ Oph	3.53	-CCo ₃ (CO) ₉	6.4
-H	3.75	-C ₅ H ₄ FeCp	-
-Ph	4.19	-CCo ₂ (CO) ₆ [W(CO) ₂ Cp]	-
-CH=CH ₂	4.25	-CCo ₂ (CO) ₆ [Mo(CO) ₂ Cp]	-

Tableau 2 : Valeurs du pKa des acides carboxyliques R-COOH impliqués dans la modification des alcoxydes de titane

En conclusion, il apparaît clairement que la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la formation des oxo-alcoxydes de titane n'est que très partielle. Ceci tient probablement au grand éventail d'acides utilisés et de formes obtenues dans des conditions de synthèse très différentes (simple mélange à température ambiante, reflux ou synthèse dans une bombe hydrothermale). C'est ainsi que, comme mentionné par Adel Rammal ou plus récemment par U. Schubert [70], il est nécessaire de mener des travaux supplémentaires plus ciblés pour tenter

d'élucider l'influence de chacun des paramètres et aussi pour s'assurer de la validité des déductions précédentes.

Afin de répondre aux questions précédentes et contribuer plus généralement à la compréhension de la chimie des oxo-alcoxydes de titane, nous souhaitons mettre en lumière l'influence de l'encombrement stérique de l'acide utilisé, la nature de l'alcoxyde de départ et la quantité d'eau ajoutée. Nous avons pensé qu'il était plus judicieux de cibler notre travail à une série d'acides carboxyliques homogène présentant des encombrements stériques croissants. Pour chaque acide, nous allons systématiquement vérifier l'influence de la nature de l'alcoxyde de départ $Ti(OR)_4$ et de la quantité d'eau ajoutée (H), en variant R et H.

En pratique, la modification des alcoxydes de titane ($(Ti(OPr^i)_4, (Ti(OEt)_4, (Ti(OBu)_4))$) a été réalisée par la série d'acides carboxyliques suivants : acide acétique, acide phénylacétique, acide diphénylacétique et l'acide triphénylacétique. Le choix de cette série est basé sur la substitution des trois hydrogènes méthyliques de l'acétate par un, deux et trois cycles aromatiques.

En premier (chapitre I), on considérera la réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane qui, bien qu'ayant fait l'objet de plusieurs études depuis les années 90, nous a réservé plusieurs surprises. Parmi les quatre structures obtenues par réaction de cet acide avec les alcoxydes de titane, trois sont des isostructures de formule $Ti_6O_4(OAc)_8(OR)_8$ ou OAc désigne le ligand acétate (CH_3COO) et R désigne le groupement alkyl (Et, Bu, OPr^i) et une de formule $Ti_6O_4(OAc)_4(OPr^i)_{12}$. Comme les deux structures $Ti_6O_4(OAc)_8(OPr^i)_8$ et $Ti_6O_4(OAc)_4(OPr^i)_{12}$ ont été obtenues avec deux modes opératoires complètement différents, il est difficile de mettre en évidence le rôle joué par les deux paramètres importants de ce type d'expérience à savoir le rapport molaire $R=acide/Ti$ et le rapport molaire d'hydrolyse $H=H_2O/Ti$. Des expériences ont donc été faites en adoptant le même mode opératoire et en changeant seulement R et H. Par ailleurs, les deux autres structures : $TiO_4(OAc)_8(OEt)_8$, $TiO_4(OAc)_8(OBu)_8$ ont été synthétisées à nouveau en variant R, H et ont été caractérisées par différentes techniques spectroscopiques.

Dans le deuxième chapitre, on s'intéresse à l'acide phénylacétique auquel ne correspond jusqu'à présent qu'une seule structure connue, obtenue lors des travaux de thèse de A. Rammal [21], par réaction de cet acide avec $Ti(OPr^i)_4$. Mon objectif était ici de compléter la caractérisation RMN de ce composé puis d'étudier l'influence des paramètres tels que R, H ainsi que la nature de l'alcoxyde de départ et du solvant utilisé.

Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés respectivement aux structures obtenues à partir des acides diphenylacétique et triphenylacétique. Dans ces deux cas, on a étudié l'influence de R, H et de l'alcoxyde de titane utilisé.

Dans la mesure du possible, toutes les structures étudiées ont été caractérisées en premier lieu par DRX puis par RMN ^1H et ^{13}C aussi bien en solution qu'à l'état solide. Parallèlement, le logiciel PACHA [94] [95] [96] a été exploité. Ce logiciel est basé sur un modèle qui permet d'accéder à certaines caractéristiques électroniques importantes des structures telles que les charges partielles localisées sur chaque atome ou sur n'importe quel fragment choisi de la structure. Ceci permet d'avoir une bonne idée concernant les sites déficitaires ou excédentaires en électrons et permet donc de mieux analyser la réactivité chimique de ces complexes. PACHA donne aussi accès à l'électronégativité moyenne $\langle\text{EN}\rangle$ en eV de la structure dans son ensemble qui permet de savoir si le composé se conduit plutôt comme un donneur d'électrons (valeur $\langle\text{EN}\rangle$ faible ou négative) ou au contraire comme un accepteur d'électrons ($\langle\text{EN}\rangle$ élevée). PACHA permet aussi d'évaluer la dureté globale (GH) qui est une mesure de la valeur du gap HOMO-LUMO de la structure. Enfin via la balance électrostatique $\langle\text{EB}\rangle$ on peut juger de la stabilité (valeur de $\langle\text{EB}\rangle$ négative) ou de l'instabilité (valeur de $\langle\text{EB}\rangle$ positive) du composé étudié. On peut aussi déterminer les énergies d'interaction entre fragments. En particulier, la balance électrostatique permet d'accéder à l'énergie du réseau autorisant ainsi des comparaisons entre structures voire de réaliser la quantification précise des différentes énergies d'interaction (ponts hydrogène, pi-pi stacking, interactions de van der Waals) à l'œuvre dans le cristal.

En parallèle du présent travail, j'ai réalisé durant cette thèse plusieurs autres travaux qui s'inscrivent soit dans la continuité de certains travaux antérieurs entamés dans le laboratoire soit dans le cadre d'un nouveau projet de recherche engagés par notre laboratoire et celui du Professeur Achim Muller (Université de Bielefeld, Allemagne). Ces travaux ont donné lieu plusieurs publications. Dans la publication 1 (voir annexe), publiée en 2004, nous avons réalisé l'assignement complet des protons et des carbones de la structure $\text{Ti}_3(\text{Opr}^i)_7(\text{Me}_2\text{COCH}=\text{COCH}_2\text{COMe}_2)$ en utilisant les différentes techniques de RMN, les temps de relaxation et les calculs électronique par le logiciel PACHA. Cette publication rapporte également les caractérisations par DRX d'une nouvelle structure obtenue avec l'acide triphenylacétique : $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$. Dans la publication 2 (voir annexe) qui est en cours de rédaction, nous avons complété le travail de A. Rammal (ancien thésard du laboratoire) sur le complexe en forme de double calix[3]arène : $[\text{Ti}_4\text{O}_2\{\text{Ph}(\mu_2\text{-O})(\text{CH}_2\text{O})_2\}_2\{\text{PhO}(\mu_2\text{-OCH}_2)$

$(\text{CH}_2\text{OH})_2\{\text{PhO}(\text{CH}_2\text{OH})_2\}_2$]. Nous avons pu réaliser pour ce complexe un assignement complet des signaux des protons et des carbones grâce aux différentes techniques de RMN multidimensionnelle. Dans la publication 3, également en cours de rédaction, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude détaillée par RMN ^1H , ^{13}C , ^{95}Mo et par RMN 2D ^1H ROESY et DOSY du complexe $(\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}]\cdot 10(\text{NH}_4)\text{CH}_3\text{COO}\cdot \text{ca.}300\cdot\text{H}_2\text{O}$.

B i b l i o g r a p h i e

1. J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. *Prog. Solid. State. Chem.* 18. 259-341. **1988**
2. H. Ebelman. *C. R. Acad. Sci.* 25, 854. **1847**
3. Bulente. E, Yoldas. *J. Mater. Sci.* 21. 1087-1092. **1986**
4. C. Sanchez, J. Livage, M. Henry, F. Babonneau. *J. Non Cryst. Solids.* 100. 65-76. **1988**
5. N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the elements.* Ed Butterworth-Heinemann. 1111. **1984**
6. R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux. *Mat. Res. Bull.* 15. 1129-1133. **1980**
7. P. Y. Simons, F. Dachille. *Acta Crystallogr.* 23. 334. **1967**
8. M. Lartoché, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux. *J. Solid. State. Chem.* 81. 78-82. **1989**
9. J. Akimoto, Y. Gotoh, Y. Oosawa, N. Nonose, T. Kumagai, K. Aoki. *J. Solid State Chem.* 113. 27. **1994**
10. J.Tang, Endo, *J. Am. Ceram. Soc.* 76. 796. **1993**
11. R. Marchand, L. Brohan, M. Tournoux. *Mat. Res. Bull.* 15. 1129-1133, **1980**
12. J. F. Banfield, D. R. Veblen. *American Mineralogist.* 77. 545-557. **1992**
13. J. J. Mazer, J. K. Bates, J. P. Bradley, C. R. Radley, C. M. Stevenson. *Nature.* 357. 573-576. **1992**
14. J. F. Banfield, D. R. Veblen, D. J. Smith. *American Mineralogist.* 76. 343-353. **1991**
15. P. Y. Simons, F. Dachille. *Acta Crystallographica.* 23. 334-335. **1967**
16. M. Lartoché, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux. *J. Solid. State. Chem.* 81. 78-82. **1989**
17. N. A. Dubrovinskaia, L. S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V. B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.-P. Weber, J. M. Osorio-Guillen, B. Johansson. *Phys. Rev. Lett.* 87. 275501. **2001**
18. L. Kavan, , M. Gratzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, H. J. Scheel. *J. Am. Chem. Soc.* 118. 6716-6723. **1996**
19. J. D. McCullough, K. N. Trueblood. *Acta Cryst.* 12. 507-511. **1959**
20. A. Chemseddine, T. Moritz. *Eur. J. Inorg. Chem.* 235-245. **1999**
21. A. Rammal . F. Brisach. M. Henry. *C.R. Chimie.* 5. 59-66. **2002**
22. M. Henry. *In Handbook of organic-inorganic materials and nanocomposites, H .S. Nalwa. Ed. pp. 1-82, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch (2003)*
23. Y. Zhang, G ; Xiong, N. Yao, W ; Yang, X. Fu . *Catat. Today.* 68. 89-95. **2001**
24. Y. Li, T.H. Lim. *J. Sol. Stat. Chem.* 177. 1372-1381. **2004**

25. N. Negishi, T. Takeuchi. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 22. 23. **2001**
26. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk . *J. Photochem. Photobiol.* 1. 1-21. **2000**
27. I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa , K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electroanal. Chem.* 415. 183. **1996**
28. A. Fujishima, R. Wang, M. Chikuni, E. Kojma. A. Kitamura, M. Simohigoshi ; T. Watanab. *Nature.* 353, 737. **1997**
29. N. Negishi. T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Chem. Lett.* 1995. 841. **1995**
30. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima. *Environ. Sci. Technol.* 32. 726-728. **1998**
31. H. Sakai., R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima. *Chem. Lett.* 185-186. **1995**
32. K. Qi, W. A. Daoud, J. H. Xin, C. L. Mak, W. Tang, W.P Cheung. *J. Mater. Chem.* 16. 4567-4574. **2006**
33. M. Beblow. *Nature.* 429. 620. **2004**
34. A. Mills, S-K. Lee. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 152. 233-247. **2002**
35. Diebold, Ulrike. *Surface Science Reports.* 48. 53-229. **2003**
36. Doo Kim, A. Rothschild, Byong Hong Lee, Dong Young Kim, Seong Mu Jo, H. L. Tuller. *Nano Lett.* 6 (9), 2009-2013. **2006**
37. G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose , K. G. Ong, C. A. Grimes. *Thin Solid Films.* 496. 42-48. **2006**
38. Y. K. Jun, H. S. Kim, J .H. Lee, S. H. Hong. *Sens. Actuators. B.* 120. 69-73. **2006**
39. R. J. Wu, Y. L. Sun, C.C. Lin, H. W. Chen, M. Chavali. *Sens. Actuators. B.* 115. 198-204. **2006**
40. G. E. Jr. Brown, V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Telmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealon, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara. *Chem Rev.* 99. 77. **1999**
41. B. O'Regan, M. Gratzel. *Nature.* 353. 737. **1991**
42. Tsutomu Miyasaka and Takurou N. Murakami. *Appl. Phys. Lett.* 85 3932. **2004**
43. C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall. *J. Mater. Chem.* 15. 3559. **2005**
44. C. Sanchez, B. Lebeau, F. Chaput, J.-P. Boilot. *Adv. Mater.* 15(23), 1969. **2003**
45. P. Audebert, C. Demaille, C. Sanchez. *Chem. Mater.* 5. 911. **1993**
46. K. H. Haas, K. Rose. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5. 47. **2003**
47. K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, Th. Ballweg. *Adv. Sci. Technol.* 31. 581. **2003**

48. H. Wolter, W. Storch, C. Gellermann. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 435. 67. **1996**
49. R. Houbertz, G. Domann, J. Schulz, B. Olsowski, L. Fröhlich, W. S. Kim. *Appl. Phys. Lett.* 84, 1105. **2004**
50. M. Popall, R. Buestrich, G. Semrau, G. Eichinger, M. Andrei, W. O. Parker, S. Skaarup, K. West. *Electrochim. Acta.* 46. 1499. **2001**
51. P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, M. Graetzel. *J. Am. Chem. Soc.* 125. 1166. **2003**
52. L. G. Hubert-Pfalzgraf, N. Pajot, R. Papiernik, S. Parraud. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 435, 137. **1996**
53. G. Trimmel, P. Fratzl, U. Schubert, *Chem. Mater.* 12. 602-604. **2000**
54. G. Kickelbick, J. Bauer, N. Hüsing. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 628. **2000**
55. U. Schubert. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 31. 19-24. **2004**
56. J. Balsells, T. J. Davis, P. Carroll, P. J. Walsh. *J. Am. Chem. Soc.* 124. 10336-10348. **2002**
57. X. Wang, X. Wang, H. Guo, Z. Wang, K. Ding. *Chem. Eur. J.* 11. 4078-4088. **2005**
58. J. G. Kim, E. H. Camp, P. J. Walsh. *Org. Lett.* 8. 4413-4416. **2006**
59. T. G. Neyroud, B. Tumanskii, M. Botoshansky, M. S. Eisen. *J. Organomet. Chem.* 692. 927-939. **2007**
60. K. Ziegler, H. Holzkamp, H. Breil, H. Martin. *Angew. Chem.* 67. 541. **1955**
61. G. Natta. *Angew. Chem.* 68. 393. **1956**
62. S. Weymann-Schildknecht, M. Henry. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2425-2428. **2001**
63. A. Rammal, F. Brisach, M. Henry. *C. R. Chim.* 5. 59-66. **2002**
64. K. Gigant, A. Rammal, M. Henry. *J. Am. Chem. Soc.* 123. 11632-11637. **2001**
65. H. Schmidt, *J. Non. Crist. Solids.* 100. 51. **1988**
66. J. H. Haslam. *Adv. Chem. Ser.* 23. 272. **1959**
67. R. E. Reeves, L. W. Mazzeno, *J. Am. Chem. Soc.* 76. 2533. **1954**
68. J. S. Jennings, W. Wazdlaw, W. J. R. Way. *J. Chem. Soc. Part I*, 637. **1936**
69. L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri, C. Sanchez. *Monatshefte für chemie.* 137. 501-528. **2006**
70. U. Schubert. *J. Mater. Chem.* 15. 3701-3715. **2005**
71. A. Pendey, V. D. Gupta, H. Noth. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1351. **2000**
72. U. Schubert, S. Tewinkel, F. Möller. *Inorg. Chem.* 34. 995-995. **1995**
73. I. Mijatovic, G. Kickelbick, M. Puchberger, U. Schubert. *New. J. Chem.* 27. 3. **2003**

74. T. J. Boyle, R. P. Tyner, T. M. Alam, B. L. Scott, J. W. Ziller, B. G. Potter. *J. Am. Chem. Soc.* 121, 12104. **1999**
75. T. J. Boyle, T. M. Alam, C. J. Tafoya. *Inorg. Chem.* 37. 5588. **1998**
76. B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl, H. Peterlik. *Chem. Mater.* 14. 2732. **2002**
77. A. Bailey, M. Shang, T. P. Fehlner. *Inorg. Chem.* 39, 4374. **2000**
78. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner. *Organometallics.* 15. 3779. **1996**
79. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner. *Organometallics.* 16. 5289. **1997**
80. H. Shimomura, X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner. *Organometallics.* 16. 5302. **1997**
81. I. Mijatovic, G. Kickelbick, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1933. **2001**
82. N. Steunou, F. Robert, K. Boubekour, F. Ribot, C. Sanchez. *Inorg. Chim. Acta.* 279. 144. **1998**
83. S. Doeuff, Y. Dromzee and C. Sanchez, *C. R. Acad. Sci., Ser. II.* 308. 1409. **1989**
84. I. Gautier-Luneau, A. Mosset. J. Galy, *Z. Kristallogr.* 180, 83. **1987**
85. U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich. C. Chau. *Chem. Mater.* 4. 291. **1992**
86. P. S. Ammala, S. R. Batton, C. M. Kepert, L. Spiccia, A. M. Van der Bergen, B. O. West. *Inorg. Chim. Acta.* 353. 75. **2003**
87. S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle, C. Sanchez, *Inorg. Chem.* 28. 4439. **1989**
88. I. Laaziz, A. Larbot, C. Guizard, J. Durand, L. Cot. J. Joffre. *Acta Crystallogr, Sect. C.* 46. 2332. **1990**
89. G. Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel, E. Moons, *Chem. Mater.* 14. 4382. **2002**
90. P. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann and M. C. H. B. Goncalves, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2285. **1999**
91. P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Richert, A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta.* 357. 2769. **2004**
92. H. Barrow, D.A. Brown, N.W. Alcock, H. J. Clase, M.G.H. Wallbridge. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1231-1231. **1995**
93. G. Kickelbick, U. Schubert. *Eur. J. Inorg. Chem.* 159. **1998**
94. M. Henry. *CHEMPHYSCHEM.* 3. 561-569. **2002**
95. M. Henry. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 732. 277-303. **1999**
96. T. M. Alam, M. Henry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2425-2428. **2001**

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS CONCERNANT LA REACTION DE L'ACIDE ACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction :

Plusieurs groupes ont utilisé l'acide acétique pour la modification des alcoxydes de titane. Les différentes expériences menées ont conduit pour la plupart soit à des gels soit à des structures cristallines contenant des groupements acétate. Ainsi, S. Doeuff et al. [1] ont trouvé, lors de l'étude du temps de gélification en fonction de trois paramètres expérimentaux, (concentration en titane, taux d'hydrolyse H, rapport acide acétique/Ti), que l'ajout de l'acide acétique à $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ conduit à des oligomères de formule $\text{Ti}(\text{OR})_x(\text{OAc})_y$. L'hydrolyse de ces derniers a conduit à des gels où tous les groupements OR ont été substitués par des acétates. Trois ans plus tard ce même groupe [2] a étudié la réaction de l'acide acétique avec quatre alcoxydes ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{Ti}(\text{OAm}^t)_4$ ou (OAm^t =tertioamyloxyde)). Dans tous les cas, l'ajout d'un excès d'acide acétique a donné lieu à des précipités polymériques de formule $\text{TiO}(\text{OAc})_2$, cette stœchiométrie a été confirmée par IR et RMN. Ceci a permis de déduire que la formule du précipité obtenu ne dépend pas de la nature de l'alcoxyde de départ. En revanche sa morphologie en est entièrement dépendante puisque selon l'analyse par microscopie à balayage électronique effectuée, il a été trouvé que les alcoxydes linéaires $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ donnent des précipités en forme de bâtonnet alors que les plus encombrés $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{OAm}^t)_4$ donnent des précipités en forme plutôt globulaire.

S. Doeuff et al. ont aussi réussi à caractériser par DRX sur monocristal la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ [3] et la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$ par DRX, IR, XANES et RMN [4]. La caractérisation spectroscopique de $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ a été donnée plus tard par N. Steunou et al. [5] qui ont réalisé une caractérisation par RMN ^{13}C solide et par RMN ^{17}O . A peu près au même moment que S. Doeuff et al., Gautier-Luneau et al. [6] ont publié la structure de forme birutilane $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$. Par ailleurs, R. Papiernik et al. [7] ont montré pour la réaction de l'acide 2-phenoxybenzoïque avec les alcoxydes de titane que le reflux à 80°C pendant 3h d'un mélange d'acide avec $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ à $R=2$ a conduit à la première structure hexaprismane obtenue avec les acides carboxyliques $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OPh})]_6$. Ce même mode opératoire a été appliqué aux deux mélanges (acide acétique/ $\text{Ti}(\text{OEt})_4$) et (acide acétique/ $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$). Ces deux mélanges ont donné des cristaux dont les structures correspondantes, à la lumière des seules caractérisations par IR et RMN ^1H effectuées, sont supposées être de forme hexaprismane comme précédemment. Elles peuvent être ainsi formulées : $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{OAc})]_6$ et $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$. Mais malheureusement, en absence d'une caractérisation par DRX ou par spectrométrie de masse, ces structures restent des suppositions devant être vérifiées par des travaux ultérieurs. Une troisième structure de forme birutilane $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ a été caractérisée par I. Laaziz et al. [8].

I. Laaziz et al. [9] ont aussi fait réagir l'acide acétique simultanément avec les alcoxydes de titane et de zirconium. L'expérience réalisée consistait à ajouter l'acide acétique à un mélange équimolaire de $Ti(OPr^i)_4$ et $Zr(OPr^n)_4$ à différents taux d'hydrolyse. Les cristaux obtenus ont donné le complexe : $Zr_6Ti_3O_6(OPr)_6(OAc)_8$. Dans cette structure, les groupements isopropoxy (OPr^i) et n-propoxy (OPr^n) n'ont pu être différenciés, les huit acétates sont tous pontants et tous les titanes sont hexacoordinés.

En conclusion, les réactions de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane $Ti(OEt)_4$, $Ti(OPr^i)_4$ et $Ti(OBu^n)_4$ ont conduit à quatre structures. Trois d'entre elles sont des isostructures de forme birutilane qui se formulent $Ti_6O_4(OR)_8(OAc)_8$ [4][6][8] ou rappelant le : OAc est le ligand acétate CH_3COO^- et OR est le groupement alcoxy (OEt, OPr^i , OBu) et la quatrième a une forme bitricyclane $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ [3]. Dans la suite, nous nous sommes intéressés à exposer pour chaque structure toutes les descriptions et les caractérisations reportées dans la littérature.

2. Étude des trois structures de forme birutilane

Dans la figure I.2, nous présentons les trois structures moléculaires ayant la forme birutilane. En s'appuyant sur la figure I.1.B, on peut décrire cette forme comme étant l'association de deux trimères équivalents reliés par deux ponts μ_2-O et quatre ligands acétate pontants. Les trois titanes (Ti_1 , Ti_2 , Ti_3) de chaque trimère sont reliés par un pont μ_3-O , deux ligands acétate relient Ti_1 , Ti_2 et Ti_2 , Ti_3 . Ces deux derniers titanes Ti_2 , Ti_3 sont aussi reliés par un pont μ_2-OR . Les six titanes sont tous en coordination six et sont sur le même plan, leur coordination est complétée par les six groupements OR terminaux. L'arrangement des octaèdres présenté dans la figure I.1.A, nous montre que les deux trimères sont reliés entre eux par les sommets de deux octaèdres tandis que dans le même trimère les octaèdres sont reliés par un sommet et une arête.

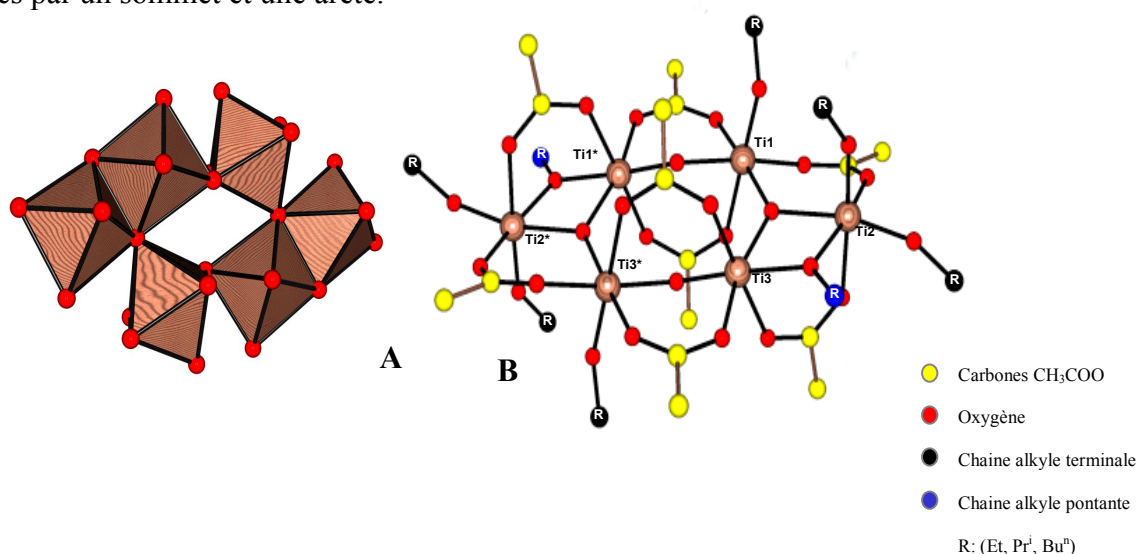


Figure I.1 : A) Structure moléculaire des complexes $Ti_6O_4(OR)_8(OAc)_8$ de forme birutilane
B) Arrangement des octaèdres

Du point de vue métrique, les ponts μ_3 -O sont dissymétriques, avec deux distances égales (189-190 pm) et une troisième plus longue (208-210 pm). Pour les angles, on trouve aussi deux angles ouverts quasi égaux (128.4-129.8°) et un troisième plus fermé (101.6-102.2°). Les deux ponts μ_2 -O sont aussi dissymétriques avec une distance longue (187-190 pm) et une distance courte (172-175 pm). De même les ponts μ -OR sont tous dissymétriques avec une distance Ti-O courte (196 pm) et une longue (206-208 pm), tandis que parmi les ponts acétates, six sont aussi dissymétriques avec une distance Ti-O courte (200-206 pm) et une longue (210-216 pm) et deux ont des distances Ti-O très proches. Le tableau I.1 donne quelques mesures d'angles et de distances relevées de chaque structure.

Composés mesure	Ti₆O₄(OEt)₈(OAc)₈	Ti₆O₄(OPrⁱ)₈(OAc)₈	Ti₆O₄(OBu)₈(OAc)₈
Ti1- μ_3 O	190 pm	192 pm	189 pm
Ti2- μ_3 O	208 pm	208 pm	210 pm
Ti1- μ_3 O	190 pm	189 pm	190 pm
Ti1- μ_3 O-Ti2	129.2°	129°	128.4°
Ti1- μ_3 O-Ti3	128.5°	129.3°	129.8°
Ti2- μ_3 O-Ti3	102.2°	101.6°	101.7°
Ti1- μ_2 O	187 pm	190 pm	188 pm
Ti3'- μ_2 O	175 pm	172 pm	175 pm
Ti1- μ_2 O-Ti'3	136.6°	136.8°	137.1°

Tableau I.1: Quelques valeurs de distances données en pm (10^{-2}Å) et d'angles correspondants aux trois structures : $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$, $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$, $Ti_6O_4(OBu)_8(OAc)_8$

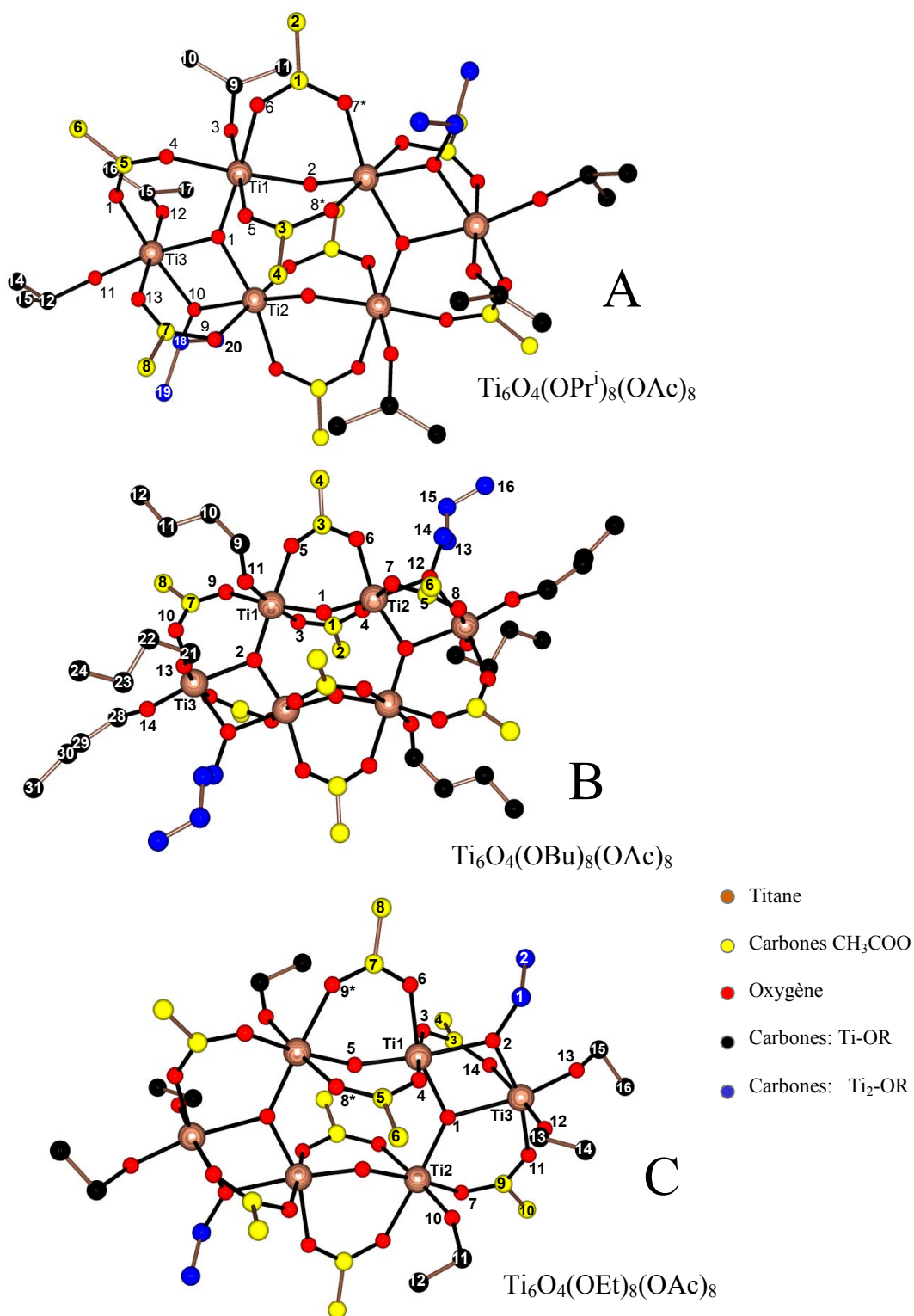


Figure I.2 : Structures moléculaires des complexes de forme birutilane

A) $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$, B) $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$ C) $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$

- Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté

Les deux structures $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ [8] et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$ [4] ont été caractérisées par RMN liquide ^1H et ^{13}C , par RMN solide ^{13}C et par Infra-Rouge. En plus, la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$ a été caractérisée par RMN 2D et par XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Cependant, à notre connaissance aucune caractérisation n'a été réalisée pour la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ mis à part sa détermination structurale par DRX [6].

Ci-dessous, nous reportons les différentes caractérisations qui ont été réalisées en détaillant particulièrement les caractérisations RMN effectuées. La structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$ a été caractérisée par IR aussi bien en solide, en dispersant les cristaux dans du KBr qu'en liquide, par dissolution des cristaux dans CCl_4 , par S. Doeuff et al. [4]. L'interprétation du spectre a été réalisée en se basant sur une étude antérieure de V. Thiele et al. [10]. Ainsi, on a repéré les différentes bandes caractéristiques des chaînes butoxy, à savoir les vibrations d'élongations : C-H ($\nu(\text{C-H})$) à 2900 cm^{-1} et C-O ($\nu(\text{C-O})$) vers 1000 cm^{-1} et les bandes caractéristiques des groupements acétates, vibrations d'élongations C-O ($\nu_s(\text{C-H})$ et $\nu_{as}(\text{C-O})$) entre $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Les trois vibrations asymétriques $\nu_{as}(\text{C-O})$ trouvées à 1600 , 1580 et 1555 cm^{-1} ont été attribuées à des variations des angles OCO ($121\text{-}123^\circ$) alors que la seule bande repérée à 1445 cm^{-1} attribuée à $\nu_s(\text{C-O})$ des acétates a montré que ces derniers sont tous coordonnés chacun à deux titanes (mode pontant) en accord avec la structure du composé :

Les caractérisations par XANES et par RMN liquide réalisées toujours par le S. Doeuff et al. ont abouti aux résultats suivants.

i) Pour le spectre XANES, qui donne des informations sur l'environnement des atomes de titane, le groupe a mis en évidence la présence d'un triplet de faible intensité à 4965.2 , 4967.6 et 4971 eV qui est caractéristique d'atomes de titane en symétrie octaédrique.

ii) Pour les caractérisations par RMN liquide réalisées à 500 MHz dans CCl_4 , l'ensemble des signaux obtenus des spectres RMN ^{13}C et ^1H ont été reportés respectivement dans les tableaux I.2, I.3 ci-dessous.

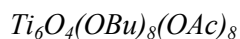
Groupe	Déplacements chimiques (ppm)
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	13.9-14.3
$\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	19.2-19.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$	34.0-35.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$	74.61, 77.26, 78.92, 79.44
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COO}$	23.1-23.6
$\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}$	178.9-181.1

Tableau I.2 : Déplacements chimiques des signaux des carbones du spectre RMN ^{13}C du composé



Groupe	Déplacements chimiques (ppm)
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	0.95
$\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$	1.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$	1.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$	4-5
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COO}$	2.0 – 2.1

Tableau I.3 : Déplacements chimiques des signaux des protons du spectre RMN ^1H du composé



Dans le spectre RMN ^{13}C , S. Doeuff et al. ont identifié les quatre signaux $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ - des groupements butoxy à 74.61, 77.26, 78.92 et 79.44 ppm. Le premier signal sort nettement plus détaché à droite (blindé) que les autres. Les signaux correspondant aux carbones restants de ces groupements $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$ - sortent superposés dans leur gammes classiques de déplacements chimiques, à savoir (13.9-14.3 ppm), (19.2-19.4 ppm) et (34.0-35.3 ppm) respectivement. Pour les signaux correspondant aux groupements acétate, ils ont trouvé les quatre signaux des méthyles entre 23.1 et 23.6 ppm et les quatre signaux des carbonyles entre 178.9 et 181.1 ppm.

En ce qui concerne le spectre RMN ^1H , les signaux des quatre méthyles acétate ont été repérés par leurs singulets entre 2.0 et 2.1 ppm. Pour les chaînes butoxy, la superposition des signaux des divers protons n'a pas permis d'approfondir l'attribution. Néanmoins, l'inéquivalence des deux protons géminés portés par les carbones en alpha des carbonyles ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O}$ -) sortant entre 4 et 5 ppm a été mise en évidence par la présence de huit signaux dans cette zone. Il a été même possible d'assigner ces protons aux carbones qui les

portent directement (CH₂) en réalisant une expérience COSY (CORrelation SpectroscopY) [11].

La mesure des temps de relaxation longitudinale des groupements CO des chaînes a permis de trouver que l'un des signaux ¹³C relaxait nettement plus vite (T₁=0.26 s) que les autres (0.60, 0.76, 0.87 s). De ce fait, ce signal a été attribué à la seule chaîne qui ponte deux titanes car elle est la moins mobile. Enfin, les spectres RMN ¹H et ¹³C montrent que la structure est bien conservée en solution.

Doeuff et al. ont aussi caractérisé la structure Ti₆O₄(OBu)₈(OAc)₈ par RMN CP-MAS ¹³C solide grâce à un spectromètre 400 MHz, en rotation à l'angle magique (MAS pour Magic Angle Spinning et avec transfert de polarisation, CP pour Cross Polarisation). Le spectre obtenu à l'état solide est presque identique au spectre en solution mais avec les superpositions de certains pics (14 signaux observés sur 18 attendus). Le tableau I.4 donne les déplacements chimiques des différents carbones.

Groupe	Déplacements chimiques (ppm)
<u>CH</u> ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O	13.66, 13.86, 13.96
CH ₃ <u>CH</u> ₂ CH ₂ CH ₂ O	18.85, 19.76
CH ₃ CH ₂ <u>CH</u> ₂ CH ₂ O	33.21, 34.00, 34.73, 35.07
CH ₃ CH ₂ CH ₂ <u>CH</u> ₂ O	74.10, 76.46, 77.14, 79.08
<u>CH</u> ₃ COO	22.87, 23.25, 23.68
CH ₃ <u>C</u> OO	178.08, 178.59, 180.10, 181.46

Tableau I.4 : Déplacements chimiques des signaux des carbones du spectre RMN ¹³C CPMAS du composé Ti₆O₄(OBu)₈(OAc)₈

La structure Ti₆O₄(OPrⁱ)₈(OAc)₈ a été caractérisée par IR et RMN (liquide et solide) par I. Laaziz lors de sa thèse [12]. Son analyse du spectre IR donne les bandes caractéristiques des chaînes butoxy à savoir : vibrations d'élongations ν(C-H) à 2971 et 2866 cm⁻¹ et vibrations de déformation δ_s (C-H) et δ_{as} (C-H) à 1355, 1339, 1168 cm⁻¹. Pour les acétates, on trouve les vibrations d'élongation ν_s(COO) à 1414 cm⁻¹ et ν_{as}(COO) à 1575 cm⁻¹. Toujours en se basant sur l'étude de Von Thiele et al. [10], comme pour la structure précédente, l'écart de 160 cm⁻¹ entre les bandes de vibrations ν_s(COO) et ν_{as}(COO) a mis en évidence le mode de coordination pontant des acétates aux titanes.

La caractérisation RMN ^1H et ^{13}C liquide a été réalisée sur un spectromètre 250 MHz après dissolution des cristaux dans CD_2Cl_2 . Le spectre RMN ^1H montre un doublet intense à 1.15 ppm et un septuplet intense à 3.96 ppm correspondant à l'isopropanol et un singulet intense à 2.10 ppm correspondant à l'acide acétique. Les signaux du produit sont très faibles à cause de la faible concentration des cristaux. Les doublets des huit méthyles $(\text{CH}_3)_2\text{CHO-Ti}$ sortent très superposés entre 1.2 et 1.4 ppm. Entre 1.9 et 2.2 ppm, sortent les quatre singulets correspondant aux quatre $\text{CH}_3\text{COO-Ti}$. Les septuplets des isopropoxy sont invisibles dans la zone 4-5 ppm où ils sont habituellement attendus.

Quant au spectre RMN ^{13}C , il a été probablement réalisé sur un autre échantillon plus concentré que celui qui a servi pour l'enregistrement du spectre précédent, car le signal CH de l'isopropanol $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ n'apparaît pas vers 64 ppm alors que les signaux de l'isopropanol étaient très intenses dans le spectre ^1H . Dans la zone 21 et 26 ppm, sortent les signaux des $(\text{CH}_3)_2\text{CHOTi}$ et du $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$. Entre 75 et 85 ppm, on trouve les quatre signaux intenses des $(\text{CH}_3)_2\text{CHOTi}$. Les quatre signaux des carbonyles $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOTi}$ sortent entre 175 et 185 ppm. La présence de signaux relativement moins intenses que ceux attribués au complexe aussi bien dans la zone des isopropoxy que dans la zone des acétates, révèle la présence de produits secondaires.

Le spectre RMN ^{13}C solide de ce composé a été réalisé quant à lui sur un spectromètre 300 MHz et n'a donné qu'un seul signal pour chaque type de carbone. Ainsi, le signal large à 23.5 ppm a été attribué aux méthyles des acétates et des isopropoxy. Les signaux de très faibles intensités à 79.3 et 88.3 ppm aux CH des isopropoxy pontants et terminaux respectivement. Enfin, le signal large à 181.6 ppm a été attribué aux carbonyles des groupements acétate.

3. Étude de la structure de forme tribicyclane

La quatrième structure obtenue par réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane est $\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-O})_2(\mu_2\text{-OPr}^i)_6(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OAc})_4$ [3] (figure I.3). Là aussi la structure peut être décrite comme précédemment comme l'association de deux trimères mais qui ne sont, dans ce cas, reliés que par deux ponts symétriques $\mu_2\text{-O}$. On note deux distances égales à 180 pm et un angle de 170.7° . Les deux trimères sont reliés par les sommets des deux octaèdres, tandis qu'à l'intérieur de chaque trimère la liaison se fait grâce au pont $\mu_3\text{-O}$ nettement plus symétrique que précédemment. On note de fait des distances et angles très proches: Ti1-O (196 pm), Ti2-O (192 pm), Ti3-O (196 pm) et Ti1OTi2 (104°), Ti1OTi3 (105°), Ti2OTi3 (105°). La symétrie au niveau des ponts $\mu_3\text{-O}$ est due, entre autre, au fait que

les six titanes ne sont pas dans le même plan, comme dans les structures précédentes, car les deux trimères ne sont pas liés avec quatre ligands acétates et par conséquent il y a moins de contraintes.

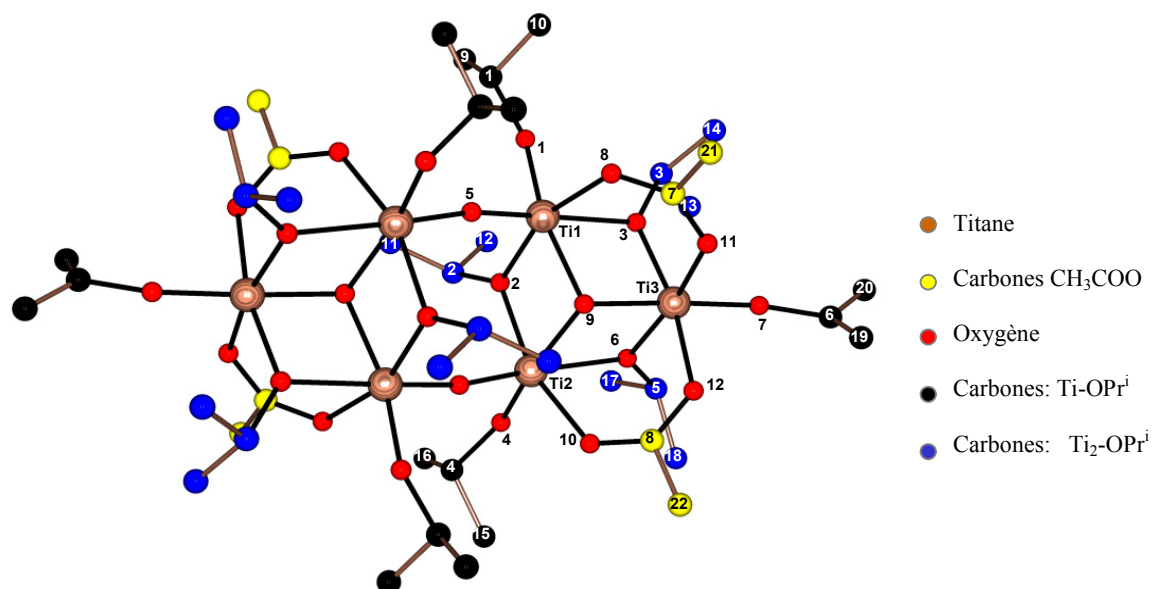


Figure I.3 : Structure moléculaire du complexe $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$
- Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté

Pour chaque trimère, en plus du pont μ_3 -O, trois groupements μ_2 -OPrⁱ et deux ligands acétate pontants assurent la cohésion, En ce qui concerne les trois ponts μ_2 -OPrⁱ, on note deux ponts dissymétriques reliant Ti1-Ti2 et Ti2-Ti3 avec des distances longues Ti1O (216 pm), Ti3O (220 pm) et des distances courtes Ti1O (216 pm), Ti3O (220 pm) et un pont μ_2 -OPrⁱ avec deux distances de 201 pm. Quant aux deux ligands acétate, ils relient les atomes (Ti1 et Ti2) et (Ti2 et Ti3) et se trouvent symétriques avec des distances très proches se situant entre 206 –208 pm. Les trois atomes de titane de chaque trimère sont coordonnés à un isopropoxy terminal chacun avec des distances Ti1O, Ti3O de 180 pm et une distance plus courte Ti2O de 178 pm.

Ce complexe a été caractérisé par RMN ^{13}C CP-MAS à l'état solide et par RMN en solution ^{17}O par S. Doeuff lors de sa thèse [13]. Le spectre ^{13}C a été enregistré sur un spectromètre 400 MHz. Il a donné vers 25 ppm, les signaux des méthyles des isopropoxy et des acétates qui se superposent. Entre 74 et 82 ppm, on trouve les signaux des $(CH_3)_2\text{CHO-Ti}$. On notera aussi l'apparition dans cette zone de quatre signaux à 75.2, 77.3, 78.4, 79.5 ppm au lieu de six attendus en raison des environnements proches de deux isopropoxy terminaux et de

deux isopropoxy pontants. Vers 178 ppm, apparaissent deux signaux très proches attribués aux carbonyles des acétates.

Le spectre RMN ^{17}O a été réalisé dans un spectromètre 400 MHz en dissolvant les cristaux dans C_6D_6 . Le but recherché par S. Doeuff était surtout de savoir si la structure serait conservée en solution via la détection de deux signaux distincts correspondant aux ponts $\mu_2\text{-O}$ et $\mu_3\text{-O}$. Elle a effectivement observé sur le spectre deux signaux fins et intenses à 503 et 716 ppm attribués à $\mu_3\text{-O}$ et $\mu_2\text{-O}$ respectivement. Néanmoins, la présence de plusieurs signaux vers 500 et 600 ppm révèle la présence d'autres produits. Il est à noter que cette synthèse a conduit aussi à un cluster non complexé par l'acétate, identifié comme étant $\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OPr}^i)_{16}$.

CHAPITRE II

REACTION DE L'ACIDE ACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction

Selon l'étude bibliographique présentée au chapitre précédent, il apparaît clairement que les synthèses réalisées pour l'obtention des structures évoquées sont différentes. Elles ne peuvent donc pas être comparées pour mettre en évidence l'effet des paramètres expérimentaux tels que : le rapport molaire du ligand/Ti (R); le rapport d'hydrolyse H ; l'effet de la température (reflux) ou encore l'effet de l'agitation continue ou l'évaporation lente. Par exemple, la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ se développe soit après quelques semaines au sein d'un simple mélange d'une solution équimolaire (R=1) d'acide acétique et de $Ti(OPr^i)_4$ [3], soit après reflux à 80°C pendant deux jours d'une solution d'acide acétique et $Ti(OPr^i)_4$ à R=1.2 [5]. Cette dernière synthèse donne également des cristaux correspondant à la structure $Ti_{12}O_{16}(OPr^i)_{16}$ qui est l'un des produits d'hydrolyse de $Ti(OPr^i)_4$. La structure $Ti_6O_4(OBu^n)_8(OAc)_8$ cristallise après quelques jours à partir d'une solution obtenue par addition goutte à goutte et sous agitation de l'acide acétique sur $Ti(OPr^i)_4$ (R=2) [4]. La structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ se développe après quelques jours au sein d'une solution de $Ti(OPr^i)_4$ dilué dans l'isopropanol (2.6 molaire) et d'acide acétique [8]. Enfin la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ [6] s'obtient après évaporation lente d'un mélange de $Ti(OEt)_4$ dilué dans l'éthanol et d'acide acétique en utilisant les mêmes proportions massiques (1/1/1) pour les trois constituants du mélange.

2. Étude de l'influence des rapports R et H sur la structure obtenue

Dans le tableau II.1 ci-dessous, nous reportons, pour les quatre structures, les conditions de synthèse utilisées notamment les rapports molaires : R=ligand/Ti et H=H₂O/Ti.

Ti(OR) ₄	R	H	structures	Reflux	Autres conditions	Apparition cristaux	Réf
Ti(OPr ⁱ) ₄	1.2	0	Ti ₆ O ₄ (OPr ⁱ) ₁₂ (OAc) ₄	-	-	quelques semaines	3
				Reflux à 80°C/2j	-	-	5
Ti(OPr ⁱ) ₄	-	0	Ti ₆ O ₄ (OPr ⁱ) ₈ (OAc) ₈	-	-	quelques jours	8
Ti(OBu) ₄	0.5	0	Ti ₆ O ₄ (OBu ⁿ) ₈ (OAc) ₈	-	agitation en continu	quelques jours	4
Ti(OEt) ₄	4.55	0	Ti ₆ O ₄ (OEt) ₈ (OAc) ₈	-	évaporation lente	-	6

Tableau II.1 : Conditions de synthèse utilisées pour l'obtention des différents carboxylates de titane

Ainsi, dans le but de vérifier l'influence des deux rapports R et H sur la où les structure(s) obtenue(s), nous avons réalisé une série de manipulations identiques, c'est-à-dire suivant le même mode opératoire, mais en variant seulement les rapports R et H. Le mode de synthèse commun à toutes ces synthèses est décrit ci-dessous. L'alcoxyde choisi est $Ti(OPr^i)_4$. Dans le tableau II.2 sont rapportées toutes ces manipulations et les observations faites après une nuit, qui est la durée optimale pour l'obtention de la plupart des cristaux caractérisables par DRX. Le tableau reporte également les observations faites après des durées plus longues allant jusqu'à quatre mois.

2.1 Mode de synthèse :

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, on a réalisé les synthèses sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange des quantités d'isopropoxyde de titane $Ti(OPr^i)_4$ et d'acide acétique pour avoir le rapport R souhaité. L'ajout d'eau distillée se fait par une micropipette pour avoir le rapport H souhaité. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue dans un pilulier en verre est maintenue pendant 15 minutes. Cette solution est ensuite stockée à l'abri de la lumière à la température ambiante. L'ensemble des expériences réalisées est reporté dans le tableau (II.2) suivant.

CH_3COOH	H	solvant	Observation juste après mélange	Après
R=0.5	0	sans solvant	solution limpide	Pas de cristaux
	0.7	isopropanol	-	-
R=1	0	sans solvant	-	apparition de cristaux blancs après 4 mois
	0,7	isopropanol	-	apparition de cristaux blancs après 5j
R=1,5	0	sans solvant	-	cristaux après 2 mois
	0,7	isopropanol	-	apparition de cristaux blancs après 2 jours
R=2	0	sans solvant	-	apparition de cristaux après 2 mois
	0,7	isopropanol	-	apparition de cristaux blancs après 2 jours
R=4	0.25	isopropanol	-	apparition de cristaux après 2 jours

Tableau II.2 : récapitulatif des expériences réalisées entre l'acide acétique et $Ti(OPr^i)_4$ en changeant R et H

Dans nos synthèses (tableau II.2), nous avons exploré plusieurs valeurs de $R = 1 ; 1.5 ; 2 ; 4$ et pour chaque valeur de R , nous avons varié la quantité d'eau ajoutée $H=0$ et 0.7 . Dans les synthèses sans ajout d'eau ($H=0$), l'isopropoxyde de titane n'a pas été dilué dans son alcool parent (l'isopropanol) afin d'éviter un apport d'eau pouvant provenir de l'isopropanol. Dans les autres expériences, nous avons dilué l'isopropoxyde de titane dans l'isopropanol séché sur tamis moléculaire.

On notera h le rapport d'atomes d'oxygène oxo par atomes de titane. Du point de vue stœchiométrique, les structures $Ti_6O_4(OR)_8(OAc)_8$ ont des rapports : $R=4/3$, $h=2/3$ alors que la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ a des rapports : $R=2/3$, $h=2/3$. On s'attend donc à ce qu'un excès de ligand (acide acétique) $R \geq 4/3$ favorise l'apparition des premières structures alors qu'un rapport $R \leq 1$ favoriserait la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$. Par ailleurs, le rapport h est stœchiométriquement le même pour les deux structures, donc sa variation ne pourra pas en principe favoriser l'une ou l'autre des deux structures. Les cristaux issus des synthèses ont été analysés par RMN liquide 1H et ^{13}C et par DRX, tandis qu'aucune caractérisation n'a été entreprise dans le cas des synthèses ayant donné des gels.

2.2 Discussion :

On remarque dans le tableau II.2 que pour toutes les synthèses réalisées sans ajout d'eau ($H=0$), l'apparition des cristaux est très lente. Elle nécessite en effet deux mois pour les synthèses faites à $R=1.5$ et $R=2$ et jusqu'à quatre mois pour la synthèse à $R=1$. Ce constat est très général lors de nos différentes synthèses même avec des ligands divers tels que l'acide acétique, catéchol, 2,6-bis(hydroxyméthyle)-p-crésol, etc. L'utilisation de ligands anhydres et de solvants bien séchés et la réalisation des synthèses dans un sac à gants purgé d'azote rend la cristallisation très lente s'il n'y a pas ajout volontaire d'une quantité déterminée d'eau. Dans plusieurs cas, nous avons remarqué que l'ajout d'une petite quantité d'eau à une solution restant limpide après plusieurs jours, voire plusieurs semaines, provoque l'apparition de cristaux en quelques heures seulement. Ceci met en évidence l'importance de la présence d'eau au départ pour l'obtention des oxo-carboxylates de titane. Il est important de signaler aussi que l'absence d'isopropanol dans ces manipulations était volontaire et visait à éviter un apport d'eau pouvant provenir de la réaction d'estérification de l'alcool avec l'acide acétique. En revanche, les synthèses réalisées à $H=0.7$ ont toutes conduit à l'apparition de cristaux transparents sous forme de bâtonnet après deux jours pour les synthèses ($H=1.5, 2, 4$) et cinq jours pour la synthèse ($H=1$). Tous les cristaux obtenus ont été analysés par RMN liquide 1H et ^{13}C et par DRX. Les monocristaux analysés par DRX ont donné des paramètres de maille

identiques à ceux obtenus pour la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$. Ceci prouve que ces synthèses renferment nécessairement des cristaux correspondant à la structure précédente. Or comme la DRX pratiquée sur monocristal ne peut révéler toutes les structures pouvant exister dans un mélange déterminé, nous avons entrepris l'analyse des cristaux par RMN liquide 1H et ^{13}C . Les spectres acquis après dissolution dans $CDCl_3$ des cristaux de chaque synthèse se sont avérés identiques. De ce fait, nous nous contentons de présenter seulement l'analyse RMN correspondant à la synthèse réalisée à $R=1$ et $H=0.7$.

3. Caractérisation RMN des cristaux issus des synthèses à $R=1$, $H=0.7$

D'après les données de la DRX, la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ est présente dans le mélange. Ses signaux devront apparaître dans le spectre RMN 1H à moins que cette structure existe en quantité très faible et donc indétectable par RMN. Ainsi, nous commençons l'interprétation du spectre par le repérage dans un premier temps des signaux correspondant aux solvants (isopropanol, dioxanne, chloroforme) et à la structure précédente. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'attribution des signaux restants.

La figure I.1 présente le spectre 1H du mélange après dissolution des cristaux dans $CDCl_3$ réalisé à 300 MHz. On repère facilement les signaux des solvants par un doublet à 1.20 ppm $Me_2CHCOOH$ et un septuplet à 4.00 ppm $Me_2CHCOOH$. Le singulet du dioxanne sort à 3.60 ppm et le singulet du chloroforme sort à 7.26 ppm. Pour le complexe $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ qui est centrosymétrique, on s'attend à voir la moitié des signaux dans les spectres RMN, soit huit doublets des méthyles des quatre isopropoxy $-OCH(CH_3)_2$, quatre singulets des acétates $OOCH_3$ et quatre septuplets des $OCH(CH_3)_2$. C'est effectivement ce que l'on voit sur le spectre 1H à savoir huit doublets des méthyles $OCH(CH_3)_2$, deux à 1.15 et 1.20 ppm, quatre se superposant entre 1.23 et 1.27 ppm et deux très proches à 1.31 ppm. La composante large entre 1.15-1.35 ppm, indique la présence de produits minoritaires. On voit aussi clairement les quatre singulets intenses attendus pour les méthyles acétate à 1.99, 2.08, 2.13, 2.14 ppm. La présence de nombreux signaux mal résolus de faibles intensités entre 2.00 et 1.22 ppm sont attribués à des méthyles acétates de composés secondaires. Enfin on trouve les quatre septuplets attendus des isopropoxy $OCH(CH_3)_2$ à 4.6, 4.8, 4.9 et 5.00 ppm.

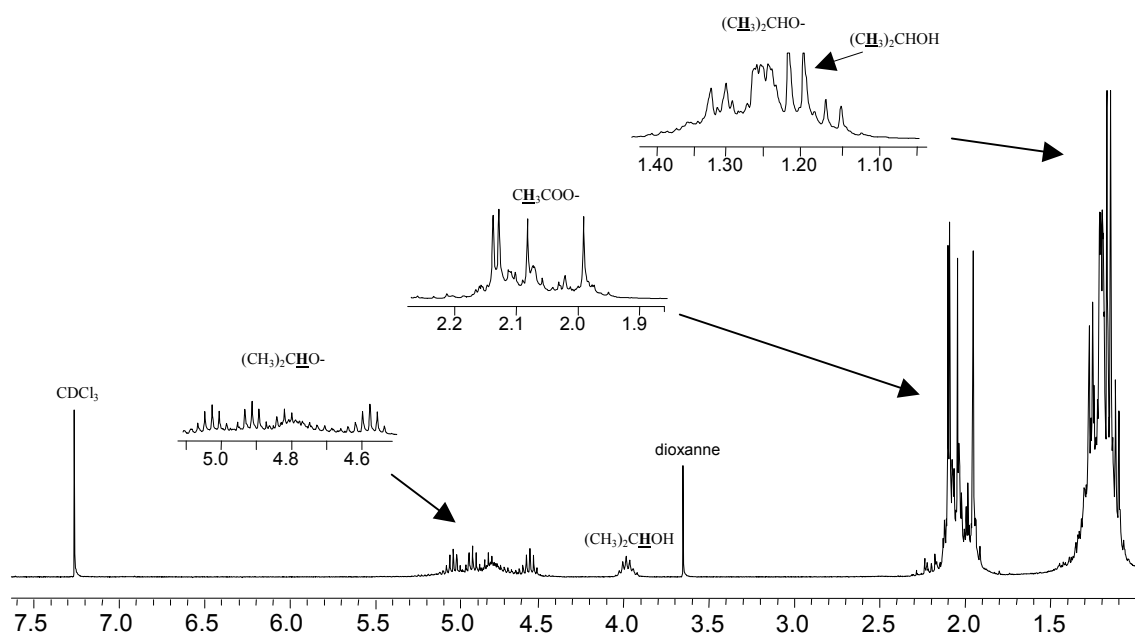


Figure II.1: Spectre RMN ^1H à 300 MHz du complexe réalisé dans CDCl_3

Dans la figure II.2, nous présentons le spectre RMN ^{13}C réalisé après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . On trouve les signaux de l'isopropanol à 25.33 ppm $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ et 64.40 ppm $\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$. Le triplet du chloroforme sort à 77.00 ppm. En ce qui concerne les signaux de la structure, on trouve dans la zone des méthyles (21 - 25 ppm) les signaux des 12 méthyles (huit CH_3 des quatre isopropoxy et quatre CH_3 des acétates). Entre 77 et 82 ppm, on détecte les signaux des quatre $\text{Me}_2\underline{\text{C}}\text{HCOOTi}$. Enfin, entre 178 et 182 ppm les signaux des quatre carbonyles des acétates $\text{OOC}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$.

La concordance de l'ensemble des signaux des spectres ^1H et ^{13}C avec la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ et avec l'attribution donnée dans la littérature [8] prouve que les synthèses à $\text{H}=0.25$ et $\text{H}=0.5$ donnent majoritairement la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$.

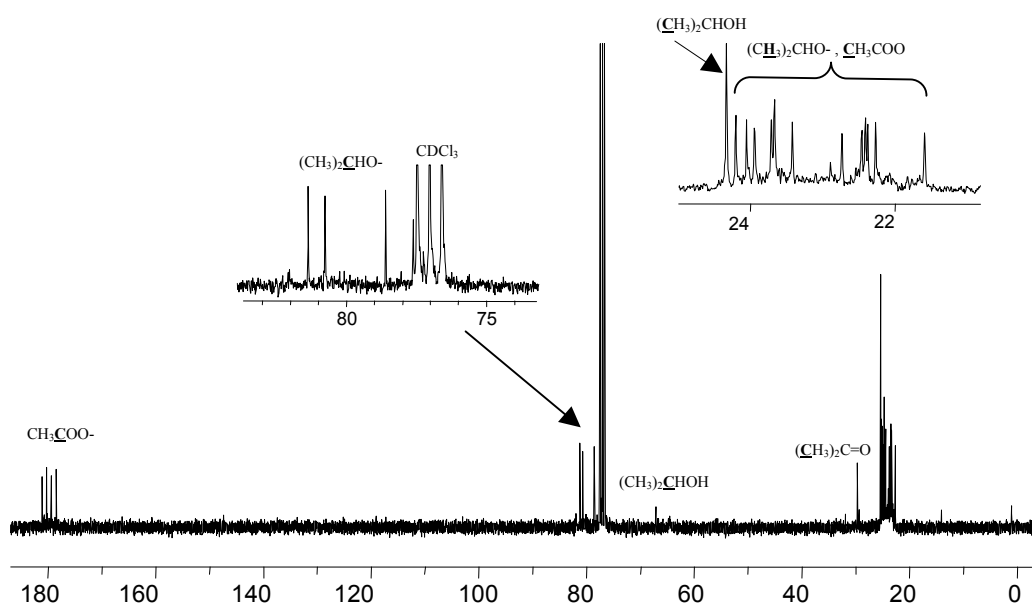


Figure II.2 : Spectre RMN ^{13}C réalisé dans CDCl_3

4. Caractérisation RMN des cristaux issus des synthèses à $\text{H}=0$

Si les spectres RMN des cristaux obtenus pour $\text{H}=0.7$ se sont avérés identiques, les spectres correspondants aux synthèses réalisées sans ajout d'eau ($\text{H}=0$) après dissolution des cristaux dans CDCl_3 ou CD_2Cl_2 se sont avérés tous différents. Ainsi, pour chacun de ces spectres, nous avons cherché à identifier la ou les structure(s) correspondante(s) supposant qu'il pourrait s'agir de l'une des deux structures connues jusqu'à présent : $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ ou $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$. Comme seuls les spectres RMN ^1H et ^{13}C liquide de la dernière structure sont disponibles, seule sa présence sera recherchée en priorité. Dans un deuxième temps, nous tenterons d'attribuer les signaux restants à la première structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$. On s'attend pour cette dernière, du moment qu'elle est centrosymétrique selon les données de la DRX, à voir la moitié des signaux, soit les signaux de six groupements isopropoxy et de deux groupements acétate. Ce qui nous fait 12 signaux correspondant aux méthyles des isopropoxy, deux aux méthyles des acétates. Six correspondants aux méthines des isopropoxy et 2 signaux pour les carbonyles des acétates.

5. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à $\text{R}=1, \text{H}=0$

Dans la figure II.3, nous présentons le spectre RMN ^1H obtenu après dissolution des cristaux obtenus dans CDCl_3 pour $\text{R}=1$ et $\text{H}=0$ sur un spectromètre Bruker Avance-300. Ce spectre présente un massif large entre 1.1 et 1.4 ppm correspondant aux signaux des isopropoxy.

L'agrandissement de cette zone montre deux doublets très intenses à 1.19 ppm correspondant à l'isopropanol ($(\underline{\text{H}}_3)_2\text{CHOH}$). A 1.20 ppm, on trouve un autre pic correspondant à un type d'isopropoxy ($(\underline{\text{H}}_3)_2\text{CHOTi}$). A 1.55 ppm, un signal fin attribué aux acétates $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOTi}$, entre 1.8-2.2 ppm un massif large qui présente des singulets fins à 1.90, 1.95, 1.97, 1.99, 1.20, 1.22 ppm attribués aux acétates également. Le signal à 1.99 ppm est nettement plus intense que les autres. L'intégration de tous les signaux des acétates (1.55-2.10 ppm) est de 40. A 3.7 ppm, on repère le signal du dioxanne. Entre 4 et 4.3 ppm, on trouve un massif large correspondant à l'isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HOH}$). La largeur de ce massif qui intègre pour 10 indique que les molécules d'alcool ne sont pas libres (sinon on aurait trouvé un signal fin à 4.04 ppm) mais se trouvent liés aux structures et sont probablement en échange. Entre 4.60-5.00 ppm, on trouve le massif large des septuplets [$(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HOTi}$] intégrant pour 30. On repère un septuplet se détachant des autres à 5.50 ppm intégrant pour 1. Enfin, le signal du chloroforme sort à 7.26 ppm. Les intégrations relevées sont de 200/32/31 pour les méthyles des isopropoxy, méthyles des acétates et méthines des isopropoxy respectivement. L'intégration 200 n'inclut pas l'intégration du signal du méthyle de l'isopropanol. Cette dernière a pu être déterminée grâce à l'intégration du méthine de l'isopropanol et a été retranchée de la valeur de l'intégration totale de la zone 1.1-1.4 ppm.

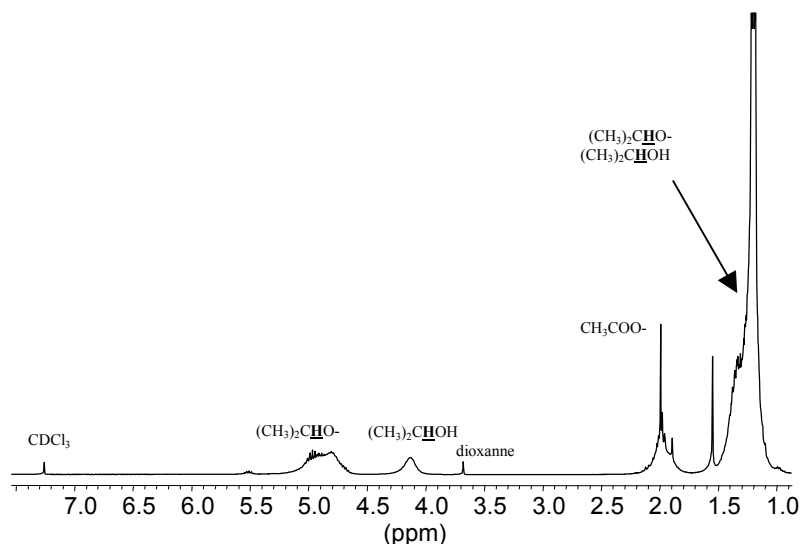


Figure II.3: Spectre RMN ^1H à 300 MHz des cristaux obtenus à $H=0$, $R=1$ dissous dans CDCl_3

Pour le spectre RMN ^{13}C (figure II.4) réalisé sur le même spectromètre en dissolvant les cristaux ($R=1$, $H=0$) dans CDCl_3 comme précédemment. On repère à 25.29 ppm, le signal de l'isopropanol ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CHOH}$). Les signaux des méthyles acétates et isopropoxy sortent entre 21 et 26 ppm. Dans cette zone, on remarque deux signaux fins se détachant des autres à 21.37, 21.76 ppm. Les autres signaux entre 23 et 26 ppm sont très nombreux et leur superposition ne

nous permet pas de les attribuer. On remarque que le signal à 25.64 ppm est particulièrement intense (4 à 5 fois plus que les autres). A 67.61 ppm, on trouve le signal du dioxanne. Entre 74 et 79, mise à part le signal intense du chloroforme, on repère au moins une dizaine de signaux, d'intensités similaires, attribués aux $[(CH_3)_2\text{CHOTi}]$. Les signaux des carbonyles des acétates CH_3COOTi se trouvent à 170.70, 177.34, 178.63 ppm, l'agrandissement de cette zone montre que le signal vers 177.34 correspond à au moins trois signaux très proches.

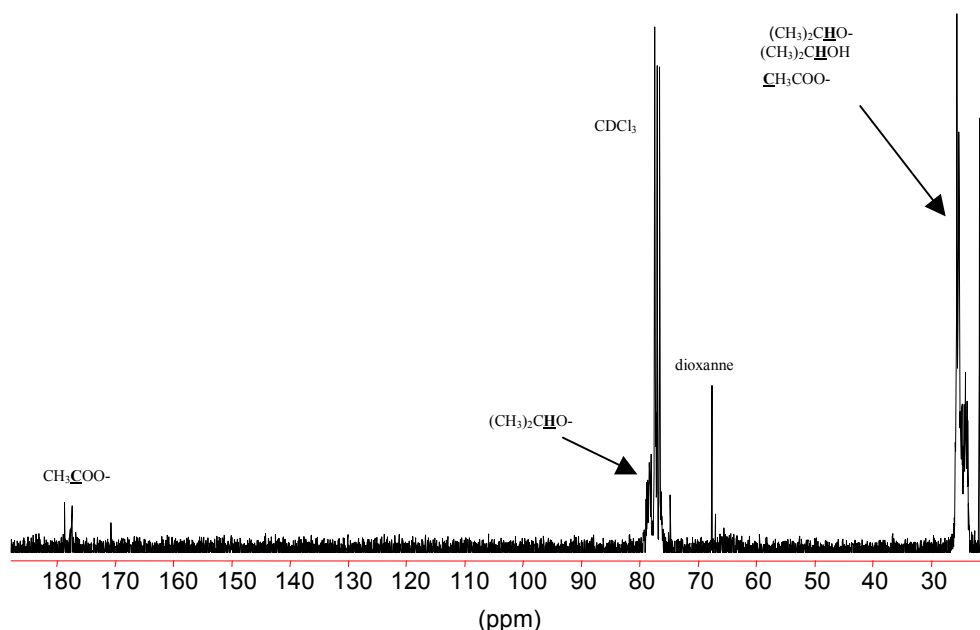


Figure II.4: Spectre RMN ^{13}C des cristaux obtenus à $H=0$ et $R=1$ dissous dans CDCl_3

La figure II.5 compare les spectres ^1H et ^{13}C des cristaux ($R=1$, $H=0$) (spectres du haut) et les spectres ^1H et ^{13}C de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ (spectres du bas). La comparaison zone par zone des spectres ^{13}C , nous permet de vérifier rapidement l'absence de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ en raison de l'absence de ses signaux caractéristiques qui sont les signaux des trois carbonyles CH_3COOTi devant sortir à 179.3, 180.2, 181.04 ppm et les signaux des méthines $(CH_3)_2\text{CHOTi}$ devant sortir à 80.63 et 81.20 ppm. Par ailleurs, le nombre important de signaux ^{13}C du spectre de nos cristaux dans chaque zone reflété particulièrement par la présence d'au moins sept signaux des carbonyles d'intensités semblables, nous permet de supposer la présence de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ avec sans doute d'autres structures non identifiées.

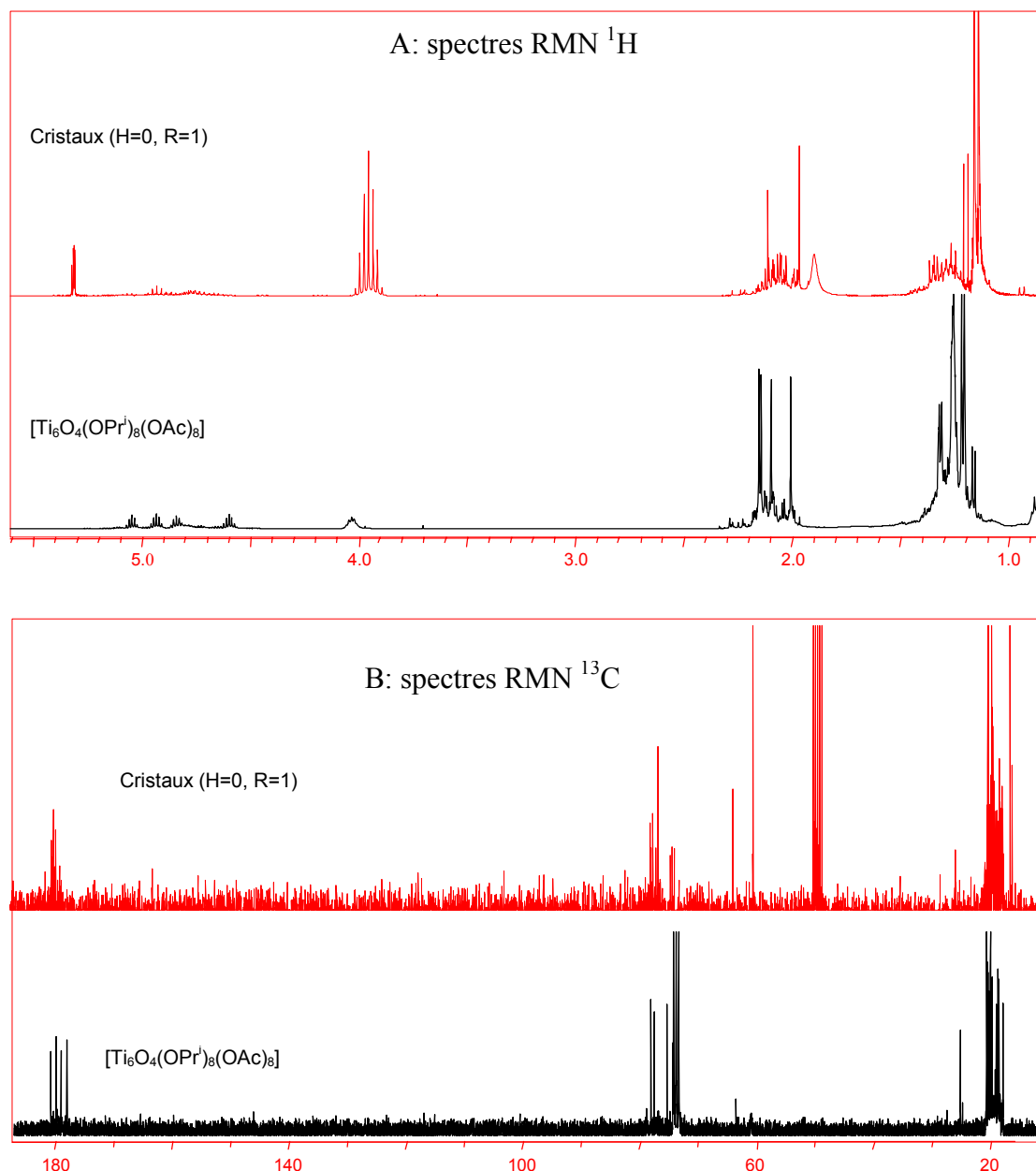


Figure II.5: Comparaison des spectres RMN en solution des cristaux de la synthèse (H=0, R=1) [haut] et de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ [bas].

6. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à R=1.5, H=0

Le même raisonnement a été repris pour l'étude des cristaux de la synthèse à R=1.5, H=0. Le spectre ^1H représenté ci-dessous (figure II.6) a été réalisé par dissolution des cristaux dans CD_2Cl_2 sur un spectromètre Bruker Avance-300. La présence de l'isopropanol est mise en évidence par : le doublet à 1.15 ppm du méthyle $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$; le signal large de la fonction alcool $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ et le septuplet à 3.95 ppm du méthine $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$. Ces signaux sont nettement plus intenses que les autres signaux, ce qui indique l'hydrolyse de nos cristaux. L'hydrolyse en question est probablement due à l'utilisation du solvant deutéré mal séché et contenant de ce fait des quantités importantes d'eau. La présence d'eau favorise le remplacement des isopropoxy par des fonctions hydroxyles au sein des oxo-carboxylates

présents et aussi la synthèse de produits d'hydrolyse tel que $Ti_{11}O_{13}(OPr^i)_{18}$. Mis à part, les signaux de l'isopropanol et du chloroforme, les signaux des cristaux de synthèse sont très nombreux. Néanmoins, dans la zone des méthyles des isopropoxy (1.2-1.4 ppm), on peut remarquer un doublet fin à 1.9 ppm nettement plus intense que les autres doublets. Parmi les signaux des méthyles acétates (1.90-2.20 ppm) on remarque aussi la présence de deux singulets intenses et fins à 1.96 et 2.11 ppm. Enfin entre 4.6-5.1 ppm on trouve les septuplets des méthines isopropoxy.

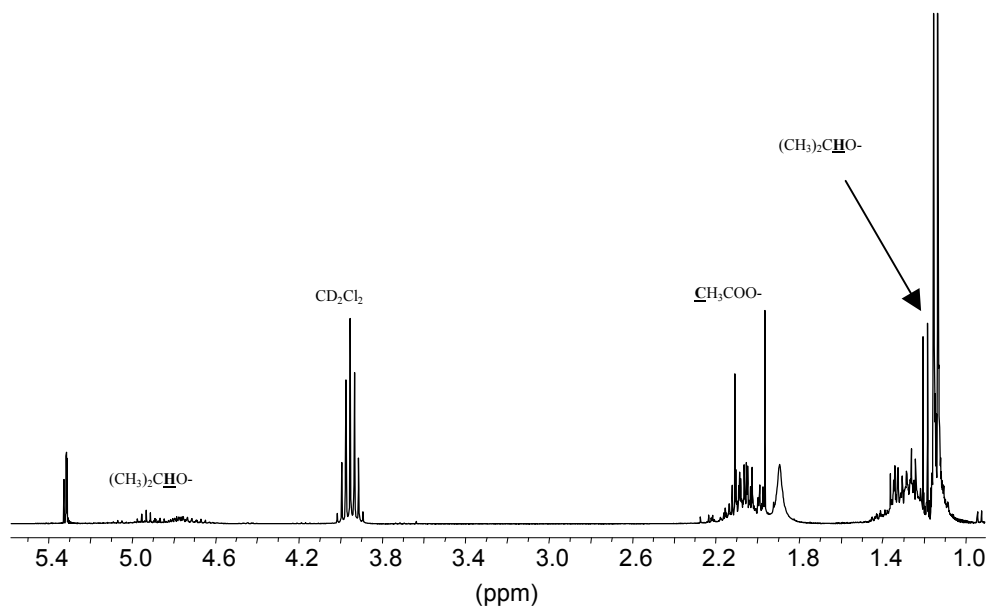


Figure II.6 : Spectre RMN 1H à 300 MHz des cristaux obtenus à $H=0$ et $R=1$ dissous dans CD_2Cl_2

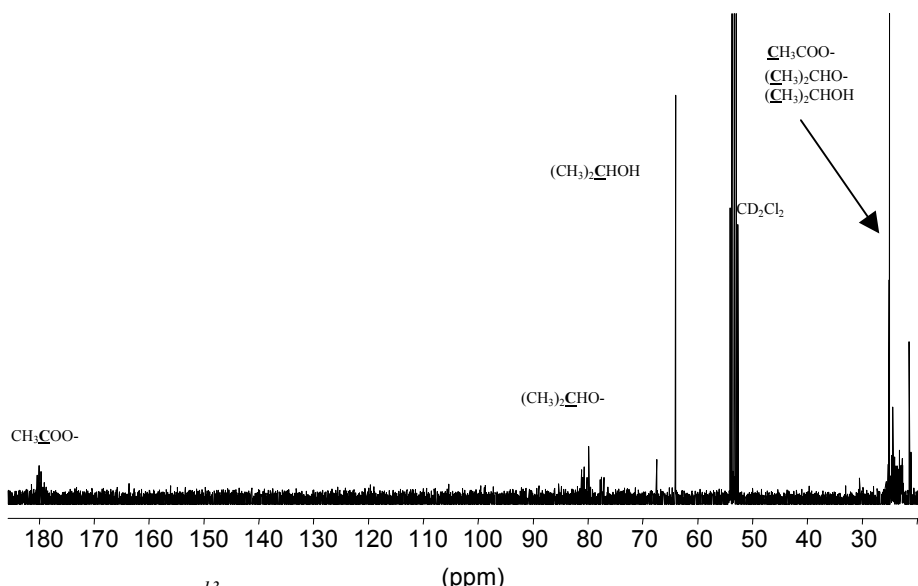


Figure II.7 : Spectre RMN ^{13}C des cristaux obtenus à $H=0$ et $R=1.5$ dissous dans CD_2Cl_2

Le spectre ^{13}C réalisé dans les mêmes conditions (figure II.7) révèle une concentration très importante d'isopropanol reflétée par ses signaux intenses à 25.02 ppm $(CH_3)_2CHOH$ et à 64.03 ppm $(CH_3)_2CHOH$. Les autres signaux sont de très faibles intensités et ne permettent

pas d'interprétation. Cependant, la comparaison des spectres obtenus ^1H et ^{13}C avec ceux de la structure $(\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8)$ (figure I.8), montre l'absence des signaux caractéristiques de cette dernière, à savoir les deux singulets des méthyles $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOTi}$ à 2.14, 2.15 ppm sur le spectre ^1H et les signaux du méthine $[(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HOTi}]$ à 78.50 ppm sur le spectre ^{13}C . En revanche, la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ pourrait être présente en raison de la présence de deux singulets intenses et fins à 1.96 et 2.11 ppm attribués aux méthyles acétates dans le spectre ^1H et la présence de plus que deux signaux des groupements carbonyles des acétates dans le spectre ^{13}C . Dans cette synthèse aussi la présence de plusieurs signaux non attribués suppose la présence d'autres structures non identifiées.

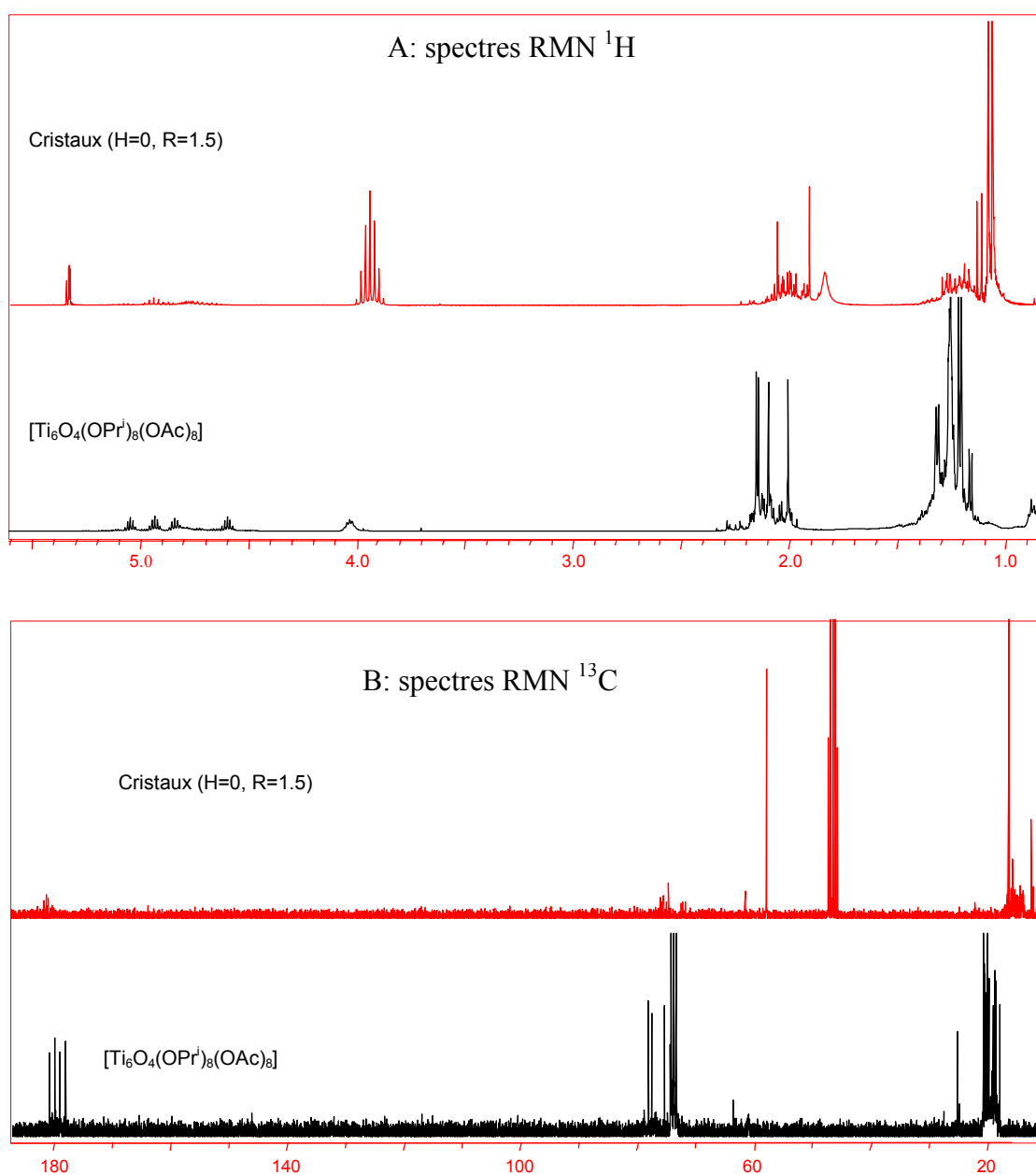


Figure II.8: Comparaison des spectres RMN en solution des cristaux de la synthèse (H=0, R=1.5) [haut] et de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ [bas].

7. Caractérisation RMN des cristaux issus de la synthèse à R=2, H=0

La figure II.9 représente le spectre ^1H réalisé sur un spectromètre Bruker Avance-300 après dissolution des cristaux issus de la synthèse à H=0, R=2 dans CDCl_3 . L'isopropanol se trouve en grande quantité vu l'intensité de ses signaux (doublet du méthyle à 1.20 ppm et septuplet du méthine à 4.02 ppm). Le signal du chloroforme sort à 7.26 ppm, Les autres signaux sortant entre 1.1-1.4 ppm correspondent aux signaux des méthyles isopropoxy, on remarque que le doublet à 1.37 ppm est nettement plus fin et plus intense que les autres. Entre 1.9-2.3 ppm, sortent les singulets des méthyles acétates. Là aussi on remarque la présence de cinq signaux plus intenses que les autres, un à 2.00 ppm légèrement plus intense que les quatre autres à 1.99, 2.08, 2.13, 2.14 ppm. Enfin, entre 4.5 et 5.2 ppm, on détecte plusieurs septuplets correspondants aux méthyles isopropoxy parmi lesquels le signal à 5.10 ppm sort nettement plus intense.

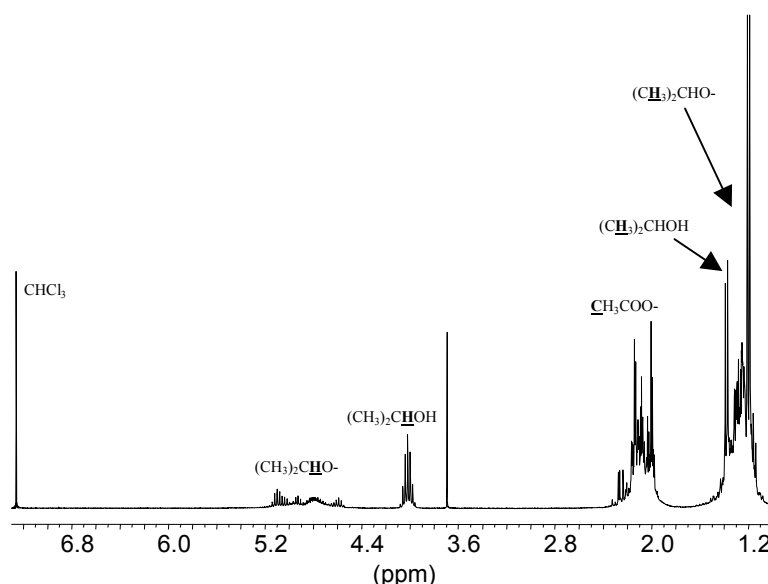


Figure II.9 : Spectre RMN ^1H à 300 MHz des cristaux obtenus à H=0 et R=2 dissous dans CDCl_3 . La figure II.10 représente le spectre RMN ^{13}C réalisé dans les mêmes conditions que le spectre ^1H . On repère les signaux des solvants à 25.20 ppm ($\underline{\text{C}}(\text{H}_3)_2\text{CHOTi}$) et 64.4 ppm $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HOTi}$ pour l'isopropanol. A 67.07 ppm le signal du dioxanne. A 77.00 ppm le triplet du chloroforme. A 29.90 ppm le signal du méthyle de l'acétone (le signal du carbonyle est invisible). Les autres signaux restants sont attribués aux méthyles des acétates et des isopropoxy (entre 22-26 ppm). Dans cette zone, on compte une quinzaine de signaux dont celui à 24.73 ppm est nettement plus intense que les autres. Entre 77 et 82 ppm, on repère facilement cinq signaux à 77.20, 78.53, 80.63, 81.23, 81.80 ppm correspondant aux méthines des isopropoxy. Enfin, on repère les signaux des carbonyles de faibles intensités à 177.70, 178.45, 178.60, 179.40, 180.22 ppm.

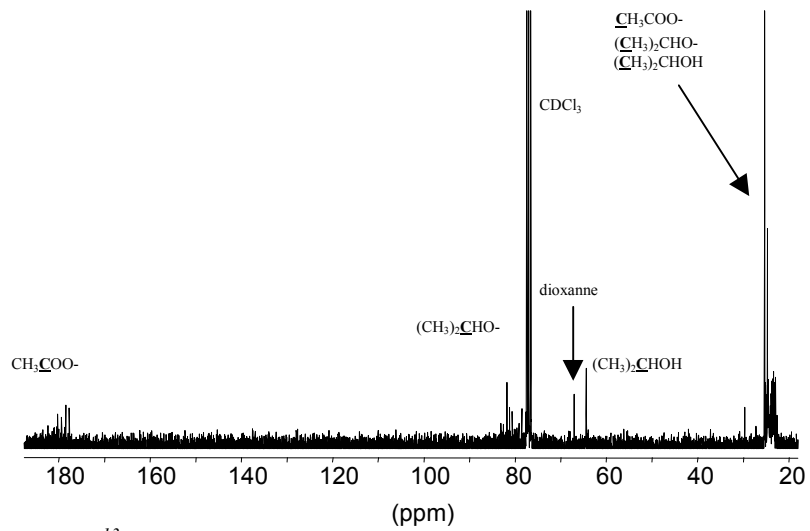


Figure II.10 : Spectre RMN ^{13}C des cristaux obtenus à $H=0$ et $R=2$ dissous dans CDCl_3

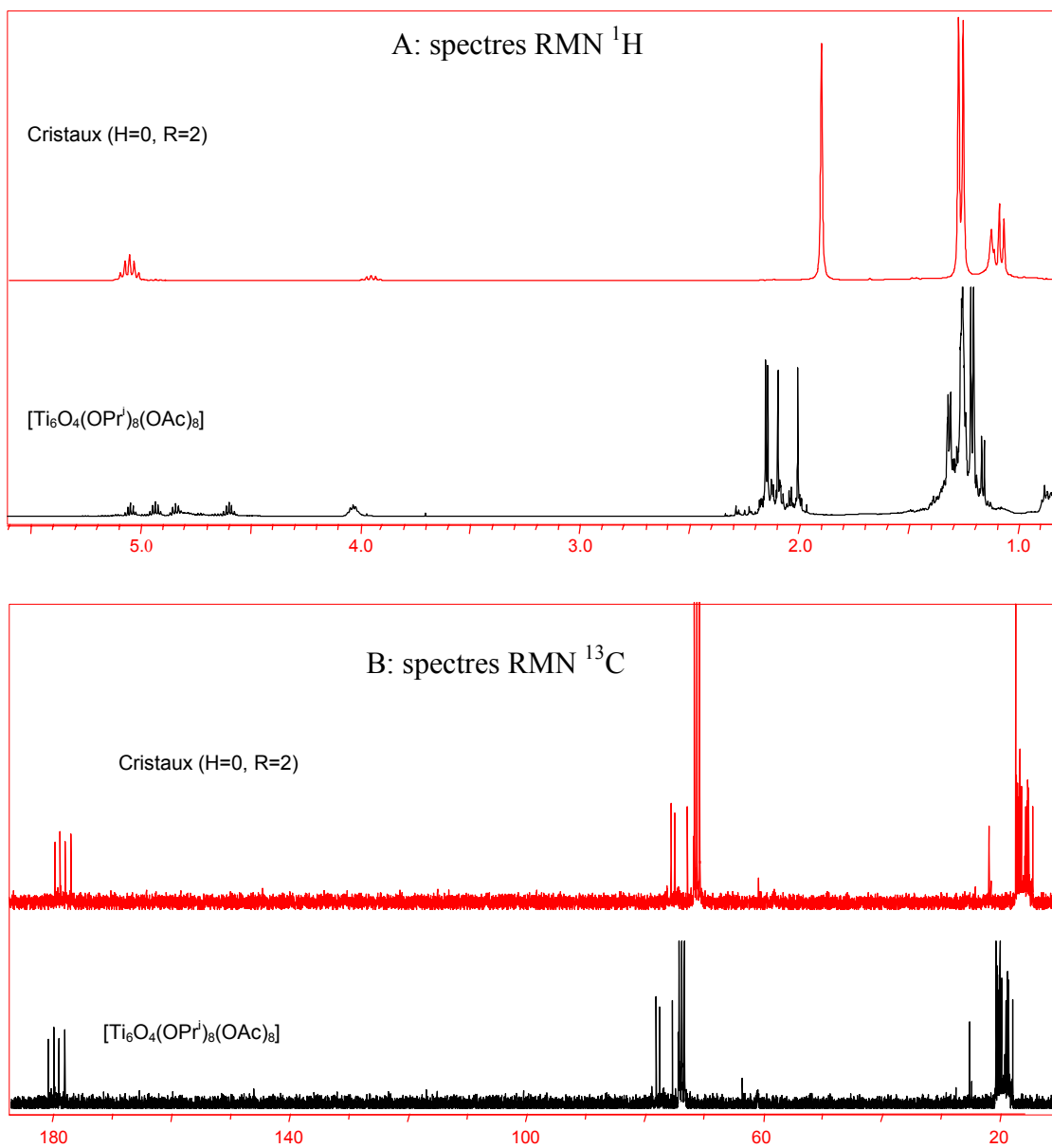


Figure II.11 : Comparaison des spectres RMN en solution des cristaux de la synthèse ($H=0$, $R=2$) [haut] et de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ [bas].

Les spectres de la figure II.11, nous permettent facilement de voir que les signaux de la structures $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ sont tous présents dans les spectres 1H et ^{13}C de nos cristaux. En plus, le nombre de signaux important sur les deux spectres permet aussi de supposer la présence de la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ et d'autres structures nouvelles non identifiées.

8. Synthèse de nouveaux complexes obtenus par réaction entre $Ti(OPr^i)$ et l'acide acétique

8.1 Introduction :

Suite aux différentes expériences que nous venons d'étudier, il apparaît clairement que la présence d'eau favorise la structure birutilane $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$. En revanche, l'absence d'eau rend la cristallisation très difficile et aucune structure ne semble être favorisée. En plus la présence de signaux non identifiés dans les spectres RMN 1H et ^{13}C , nous fait penser que d'autres structures existent. C'est ainsi que nous avons réalisé plusieurs expériences, toujours pour le même système ($Ti(OPr^i)_4$ et acide acétique) en parallèle des expériences précédentes, pour tenter de favoriser l'une ou l'autre de ces structures nouvelles. Effectivement, nous avons réussi à identifier deux nouvelles structures : un trimère et un hexamère. Le trimère est obtenu en portant la température à $-10^\circ C$ pendant une nuit d'une synthèse réalisée à $R=1$ et $H=0$ restée limpide pendant 4 mois à la température ambiante. Quant à l'hexamère, il a été obtenu par reflux à $120^\circ C$ pendant six heures d'une synthèse réalisée à $R=1.2$ et $H=0$. Dans la suite, nous allons décrire et caractériser par RMN liquide et solide essentiellement ces deux nouvelles structures.

8.2 Synthèse et étude du complexe $Ti_3O(OPr^i)_7(OAc)_3$

8.2.1 Synthèse du complexe $Ti_3O(OPr^i)_7(OAc)_3$

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, on a réalisé la synthèse sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 6 ml (0.021 mmol) d'isopropoxyde de titane $Ti(OPr^i)_4$ et 1.22 ml (0.021 mmol) d'acide acétique soit $R=1$. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue dans un pilulier en verre est maintenue pendant 15 minutes. Après une nuit, la solution reste limpide mais après trois mois de vieillissement à température ambiante, nous avons mis le pilulier dans le frigo à –

10°C ce qui a permis d'avoir des cristaux carrés incolores en très petite quantité après une nuit.

8.2.2 Description de la structure par DRX

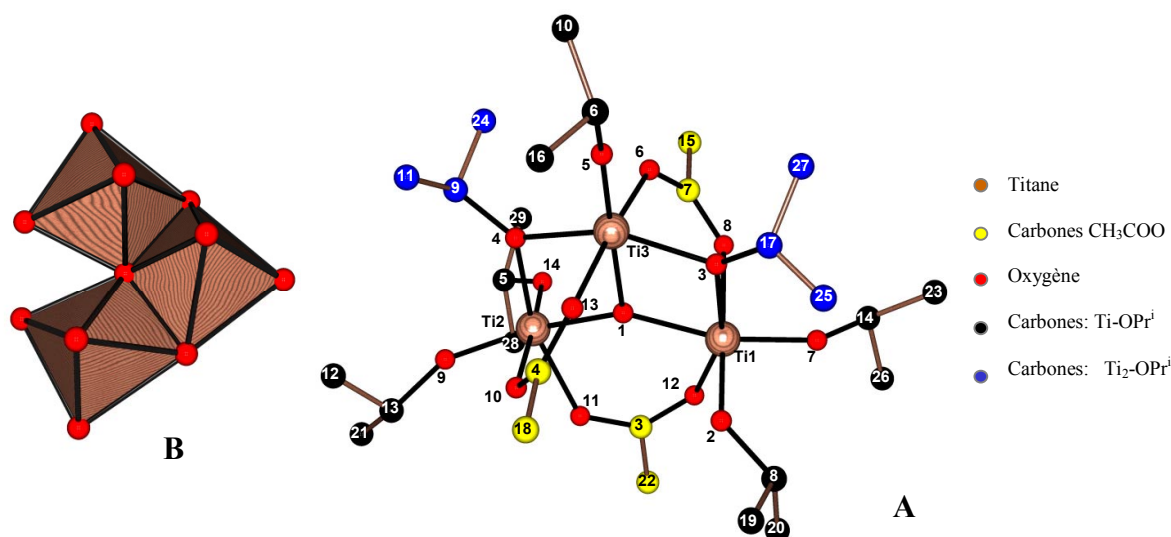
8.2.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi pour la diffraction présente un coefficient d'absorption $\mu = 1.212 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 273 \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise entre 1.15° et 30.09° . Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/c$) avec les paramètres de maille $a = 12.363(3) \text{ \AA}$, $b = 8.9386(18) \text{ \AA}$, $c = 36.025(7) \text{ \AA}$, $\beta = 99.54(3)^\circ$, $V = 3926.0(14) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_6\text{O}_8\text{C}_{40}\text{H}_{20}$ ($Z = 4$, P.M = $915.96 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.550 \text{ g.cm}^{-3}$). 67900 réflexions ont été enregistrées (11515 non équivalentes) et 8997 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (397 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : $R = 0.0691$, $R_w = 0.2006$ et $\text{GOF} = 1.076$.

8.2.2.2 Description de la structure :

La structure peut être formulée $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_5(\text{OAc})_3$. Elle comporte un pont $\mu_3\text{-O}$, trois ligands acétates pontants, deux types de groupements isopropoxy, deux pontants et cinq terminaux. Elle peut être décrite comme un trimère formé de trois octaèdres dont deux partagent les arêtes avec le troisième. Les trois titanes hexacoordinés sont reliés par un pont $\mu_3\text{-O}$ dissymétrique caractérisé par trois distances proches: ($d_{\text{Ti1O}} = 191 \text{ pm}$, $d_{\text{Ti2O}} = 193 \text{ pm}$ et $d_{\text{Ti3O}} = 192 \text{ pm}$) et trois angles dont deux proches Ti1OTi2 et Ti2OTi3 égaux à 106.5° et 106.8° respectivement et un troisième très ouvert Ti1OTi3 égal à 146.7° . Ces trois titanes sont aussi reliés par trois ligands acétates dont un symétrique reliant Ti1-Ti3 avec des distances proches ($d_{\text{Ti1O}} = 205 \text{ pm}$, $d_{\text{Ti3O}} = 207 \text{ pm}$) et deux dissymétriques reliant Ti1-Ti2 ($d_{\text{Ti1O}} = 220 \text{ pm}$, $d_{\text{Ti2O}} = 202 \text{ pm}$) et Ti2-Ti3 ($d_{\text{Ti2O}} = 201 \text{ pm}$, $d_{\text{Ti3O}} = 220 \text{ pm}$). A l'inverse des ligands acétates, les deux groupements isopropoxy pontants reliant Ti1-Ti2 et Ti2-Ti3 sont quasi-symétriques avec des distances Ti-O entre $200\text{-}204 \text{ pm}$ et des angles de $99.9^\circ\text{-}99.6^\circ$. Quant aux groupements isopropoxy terminaux, la structure en compte cinq avec des distances Ti-O très proches ($179\text{-}181 \text{ pm}$), deux sont coordonnés à Ti1 , deux à Ti3 et un à Ti2 . Il est à

noter que la maille élémentaire comporte quatre complexes équivalents qui se génèrent par symétrie de la molécule. Cette structure est représentée figure II.12.



8.3 Étude du complexe $[TiO(OPr^i)(OAc)]_6$

La synthèse que nous allons décrire ci-dessous a donné lieu à des cristaux transparents et incolores qui ont été analysés par DRX. Les paramètres de maille du monocristal monté dans le diffractomètre sont identiques à ceux correspondant à la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$. Cependant, la caractérisation RMN en solution que nous avons entreprise ne révélait pas la présence de cette structure mais plutôt la présence d'une structure plus symétrique pouvant se formuler $[TiO(OPr^i)(OAc)]_n$. Il pourrait s'agir d'une structure cubane ($n=4$) où très probablement d'une structure hexamère $n=6$. Comme l'analyse RMN ne pouvait trancher, nous avons eu recours à la spectrométrie de masse qui a bien démontré qu'il s'agit d'une structure hexamère. Convaincu de la présence de cette structure, nous avons multiplié les tentatives de montage des cristaux sur le diffractomètre des rayons X jusqu'à ce que nous ayons monté (au bout de la quatrième tentative) le cristal correspondant à la structure hexaprismane.

Dans la partie suivante, nous avons choisi de décrire l'étude de la structure en respectant l'ordre chronologique des différentes étapes de caractérisations et d'investigations que nous avons effectuées.

Note importante : Au début de la rédaction de cette thèse, nous avons appris qu'un groupe anglais a réussi aussi à synthétiser et caractériser cette structure $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$ par DRX [14].

8.3.1 Synthèse du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, on a réalisé la synthèse sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 6 ml (0.021 mol) d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et 1.52 ml (0.0252 mol) d'acide acétique, soit $R=1,2$. La solution transparente obtenue est mise à reflux à 120°C . Après 6h, on obtient des cristaux transparents en grande quantité.

8.3.2 Caractérisation RMN du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$

En attente de la disponibilité du diffractomètre pour la détermination structurale par DRX de nos cristaux, nous avons enregistré des spectres RMN ^1H et ^{13}C liquide après dissolution d'une quantité suffisante de ces derniers dans CDCl_3 . Le spectre RMN ^1H est représenté dans la figure II.13.

Ce spectre est très simple car il ne donne qu'un seul signal pour les acétates (singulet à 2.01 ppm CH_3COO) et un seul signal pour les isopropoxydes : doublet du méthyle à 1.38 ppm (CH_3) $_2\text{CHO}$ et septuplet à 5.1 ppm (CH_3) $_2\text{CHO}$. Le rapport des intégrations des protons CH_3CHO et des protons méthyle des acétates CH_3COO est de 1/3. Ceci montre que dans la structure il y a autant d'acétates que d'isopropoxydes. Par ailleurs, les deux méthyles des isopropoxydes sont équivalents car on ne constate qu'un seul doublet à 1.38 ppm. L'isopropanol est facilement identifié par doublet du méthyle à 1.21 ppm (CH_3) $_2\text{CHOH}$ et le septuplet à 4.1 ppm (CH_3) $_2\text{CHOH}$.

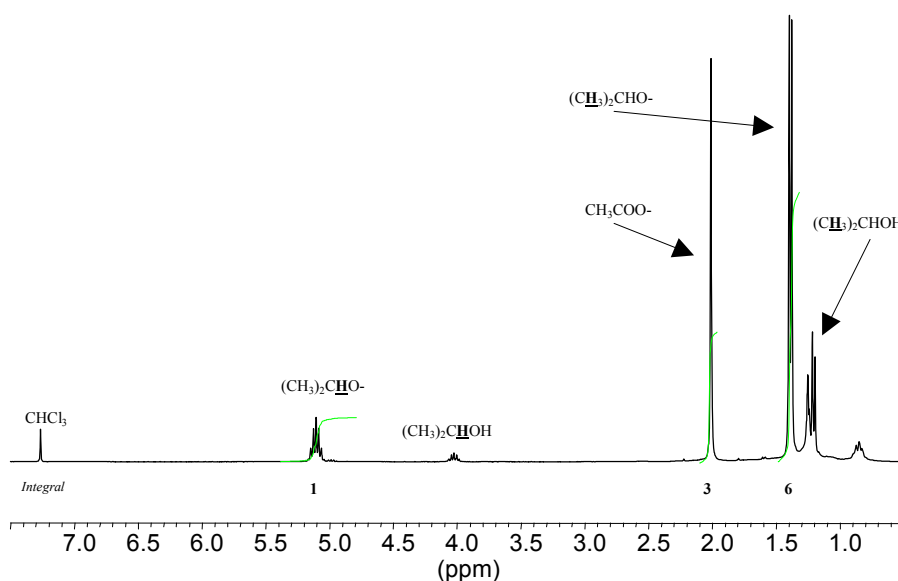


Figure II.13 : Spectre ^1H (300 MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$

Dans le spectre RMN ^{13}C (figure II.14), on se retrouve comme dans le spectre ^1H , avec un seul signal pour les acétates de la structure sortant à 22.9 ppm $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COO}$ et à 177.6 ppm $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{OO}$. Et un seul signal pour les isopropoxydes à 24.7 ppm ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_2\text{CHO}$ et à 81.8 ppm (CH_3) $_2\underline{\text{C}}\text{HO}$. Le signal du carbone méthine de l'isopropoxyde sort à 81.8 ppm (CH_3) $_2\underline{\text{C}}\text{HOTi}$, nous conduit à penser qu'il s'agit très probablement d'un isopropoxy terminal car les signaux des isopropoxy terminaux sortent toujours à des déplacements chimiques plus élevés (77-82 ppm) que les signaux correspondant aux isopropoxy pontants qui sortent entre (74-76 ppm). L'analyse des spectres RMN précédents montre que les cristaux doivent avoir une structure renfermant autant d'acétates que d'isopropoxydes et que ces derniers sont probablement tous terminaux. Ceci nous conduit logiquement à penser que nous avons une structure de type hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OR}')]_6$. Ce type de structure a déjà été obtenu dans des travaux antérieurs au laboratoire avec l'acide phénylacétique [15] et diphénylacétique. Ainsi on s'attend à une structure de formule : $[\text{TiO}(\text{OAc})(\text{OPr}^i)]_6$.

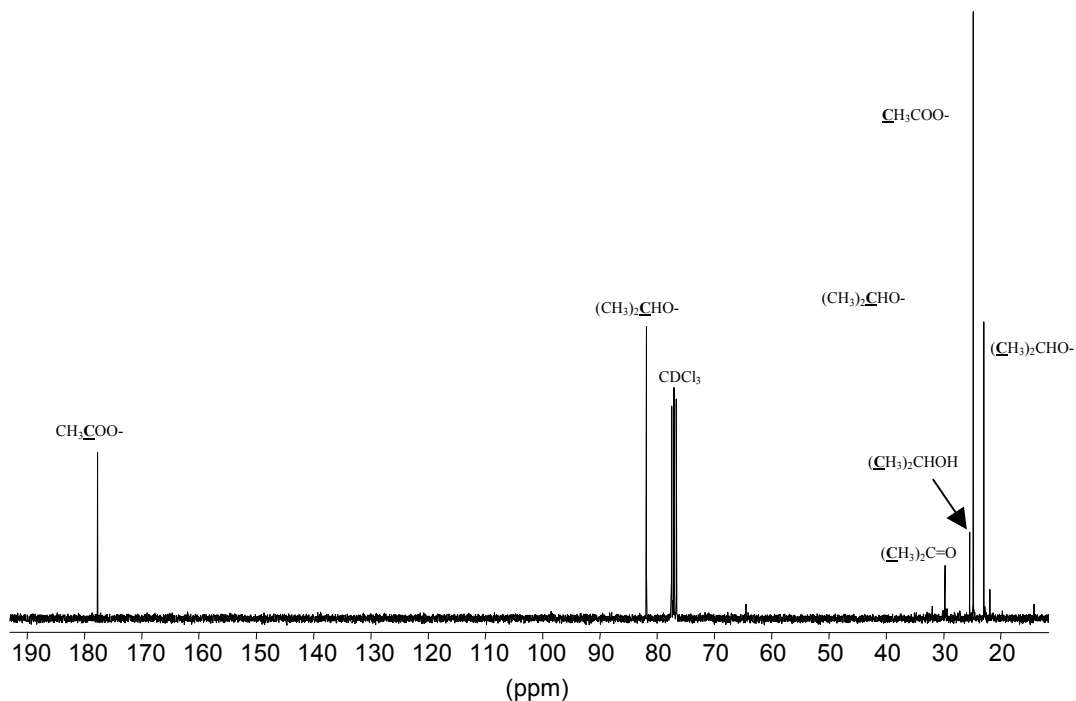


Figure II.14 : Spectre ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$

8.3.3 Caractérisation par spectrométrie de masse (SM) du complexe

Pour vérifier notre supposition, nous avons enregistré un spectre de masse sur un spectromètre Bruker MicroTOF (présenté dans la figure I.9), employant la technique d'électronébulisation (electrospray ionisation ESI).

Sur ce spectre, le pic de l'ion moléculaire $[\text{M}+\text{H}]^+$ est présent à m/z 1093.04 et correspond au composé attendu $[\text{TiO}(\text{CH}_3\text{COO})\{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}\}]_6$. Le pic à 1115.02 correspond à $[\text{M}+\text{Na}]^+$ tandis que le pic à m/z 1033.004 correspond au fragment $[\text{M}-\text{CH}_3\text{COO}]^+$ suite à la perte d'un groupement acétate. Cependant, le spectre ne montre aucun pic pouvant correspondre à la structure cubane.

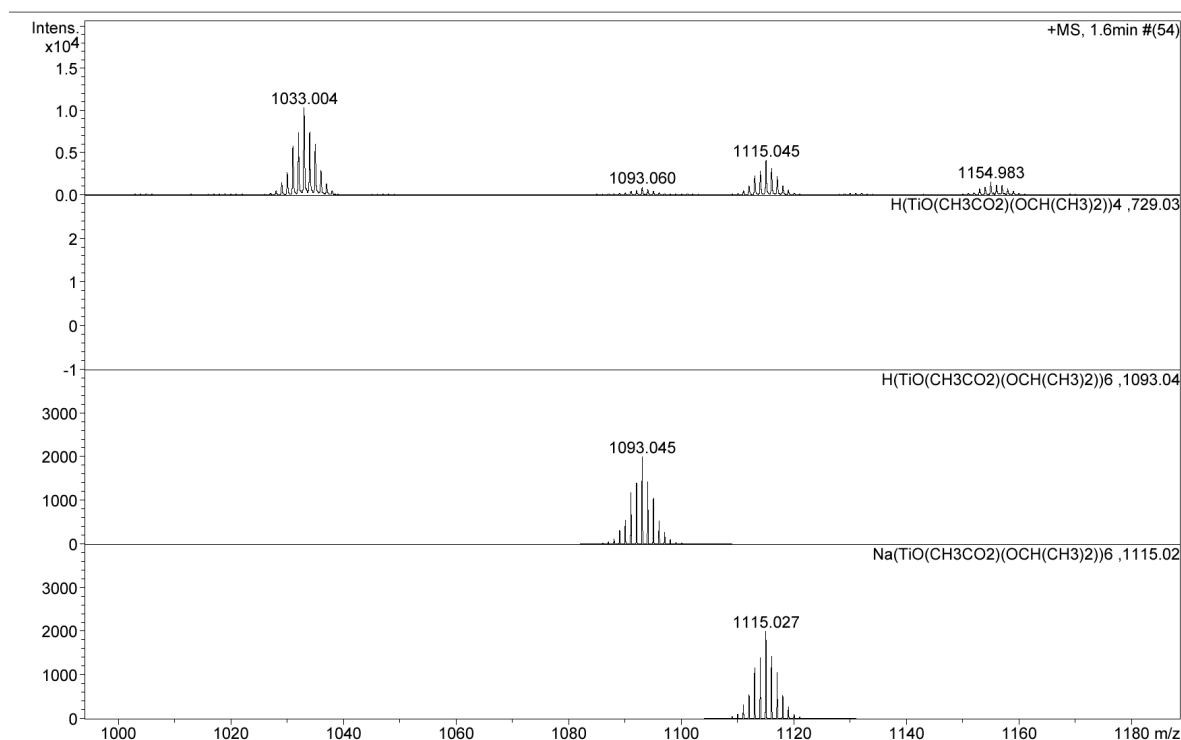


Figure II.15 : Spectre de masse du complexe $[\text{TiO}(\text{OAc})(\text{OPr}^i)]_6$

8.3.4 Caractérisation de la structure du $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$ par DRX

Selon les données spectroscopiques obtenues par RMN et SM, la structure de ces cristaux est de la forme $[\text{TiO}(\text{OAc})(\text{OPr}^i)]_6$ et peut bien correspondre à la forme hexaprismane. Ainsi, dans le but de vérifier cette supposition et d'obtenir la structure moléculaire de ces cristaux, nous avons eu recours à la technique de DRX sur monocristal.

8.3.5 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi pour la diffraction présente un coefficient d'absorption $\mu = 1.036 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 273 \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise entre 1.98° et 27.52° . Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille $a = 10.1331(5) \text{ \AA}$, $b = 12.2786(7) \text{ \AA}$, $c = 19.9762(11) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.975(3)^\circ$, $\beta = 83.735(2)^\circ$ et $\gamma = 74.979(2)^\circ$, $V = 2385.2(2) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_6\text{C}_{32}\text{O}_{25}\text{H}_{30}$ ($Z = 2$, P.M = $1101.96 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.534 \text{ g.cm}^{-3}$). 19204 réflexions ont été enregistrées (10697 non équivalentes) et 6627 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de

structure F sur ces réflexions (541 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : R=0.0646, $R_w=0.1773$ et GOF=1.141.

8.3.6 Description de la structure $[TiO(OPr^i)(OAc)]_6$:

Comme il était prévisible des caractérisations par spectroscopie RMN et spectrométrie de Masse, la structure obtenue est un hexamère de forme hexaprismane. Cette forme est largement répandue dans les oxo-carboxylates de titane et consiste en la superposition de deux anneaux formés chacun de l'alternance de trois atomes d'oxygène et de trois atomes de titane qui sont tous hexacoordinés. La cohésion entre ces deux anneaux est assurée par les six atomes d'oxygènes μ_3 -O et aussi par six ligands acétates tous pontants tandis que six isopropoxy terminaux sont liés aux titanes perpendiculairement au plan des anneaux. Selon les données de la DRX, nous avons deux motifs par maille notés : motif 1 (Ti1,Ti2,Ti3) et motif 2 (Ti4,Ti5,Ti6) qui sont centrosymétriques grâce au centre d'inversion situé à l'intérieur de chaque motif. On remarque que le motif 1 est dépourvu de désordre alors que le motif 2 comporte des désordres au niveau de quatre chaînes isopropoxy, ces dernières peuvent adopter deux orientations différentes et équivalentes.

De point de vue métrique, les six isopropoxy terminaux ont des distances Ti-O très proches comprises entre 176 et 178 pm, Les distances Ti-O des ponts acétates sont aussi très proches avec des distances comprises entre 206 et 208 pm. Les six ponts μ_3 -O du cœur inorganique présente deux distances Ti- μ_3 O courtes (189-191 pm) et une longue (217-218 pm) associées à un angle Ti-O-Ti ouvert (133-137°) et deux fermés (100-101°). Les structures moléculaires des deux motifs sont représentées sur la figure I.16.

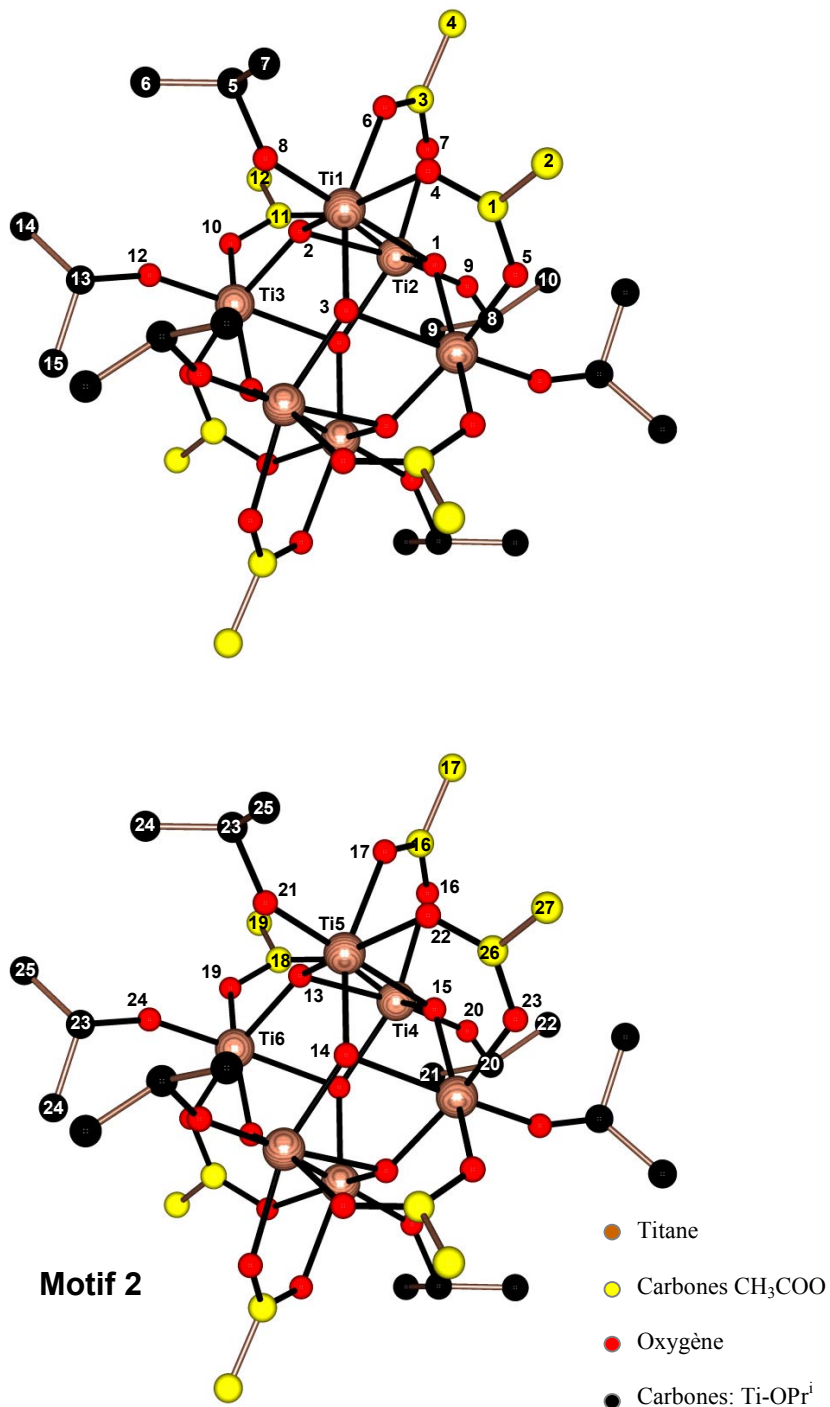


Figure II.16 : Structure moléculaire des deux motifs de la structure 2 [TiO(OPrⁱ)(CH₃COO)]₆

9. Synthèse et étude du complexe Ti₆O₄(OEt)₈(OAc)₈

Bien que cette structure ait été décrite pour la première fois par Gautier-Luneau et al en 1987 [6] cependant aucune caractérisation spectroscopique n'a été publiée jusqu'à présent. Dans ce travail, nous avons jugé indispensable d'étudier cette structure pour deux raisons principales. La première étant la contribution à sa caractérisation spectroscopique par

l'enregistrement et l'étude de sa signature RMN en solution et en solide. La deuxième raison est liée à des considérations électroniques, soulevées par le logiciel PACHA lors de l'étude des grandeurs électronique de la structure, que nous allons voir dans le chapitre III.

9.1 Synthèse du complexe

Pour éviter l'hydrolyse de l'éthoxyde de titane, on a réalisé la synthèse sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 2 ml (9.6 mmol) d'éthoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et 1.2 ml (19.2 mmol) d'acide acétique auquel on a rajouté 80 μl d'eau soit $R=2$ et $H=0.46$. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue dans un pilulier en verre est maintenue pendant 15 minutes. Après une nuit, la solution limpide obtenue a donné des cristaux incolores en grande quantité après une nuit. La taille de ces derniers était suffisante pour mener une caractérisation par DRX sur monocristal.

9.2 Caractérisation de la structure par DRX

9.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi pour la diffraction est un prisme incolore de taille (0.12*0.08*0.06), il présente un coefficient d'absorption $\mu=1.010 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T=173(2) \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise entre 2.60° et 30.10° . Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille $a=10.79(3) \text{ \AA}$, $b=10.89(3) \text{ \AA}$, $c=11.62(4) \text{ \AA}$, $\alpha=74.09(2)^\circ$, $\beta=81.70(2)^\circ$ et $\gamma=70.49^\circ$, $V= 1235.93(7) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_6\text{O}_{28}\text{C}_{32}\text{H}_{64}$ ($Z=1$, P.M= 1184.23 g.mol^{-1} , $\rho_{\text{calc}}= 1.591 \text{ g.cm}^{-3}$). 24636 réflexions ont été enregistrées (7228 non équivalentes) et 5525 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (306 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : $R=0.0316$, $R_w=0.0831$ et $\text{GOF}=1.047$.

9.2.2 Description de la structure :

La structure obtenue est comme attendue de formule $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$, on trouve les mêmes caractéristiques du cœur inorganique que la structure obtenue dans la littérature [6] à savoir que les deux ponts $\mu_3\text{-O}$ qui sont dissymétriques avec deux distances égales (190 pm) et une troisième plus longue (208 pm) associés à deux angles quasi égaux (128.2 , 129.5°) et un troisième plus fermé (102.2°). Les deux ponts $\mu_2\text{-O}$ sont aussi dissymétriques avec une

distance longue (187 pm) et une distance courte (176 pm). De même, les ponts μ -OEt sont dissymétriques avec une distance Ti-O courte (196 pm) et une longue (205 pm), tandis que parmi les ponts acétates six sont aussi dissymétriques avec une distance Ti-O courte (200-204 pm) et une longue (208-217 pm) et deux ont des distances Ti-O très proches (204-206). Pour les distances C-C des groupements éthoxy, on trouve : 151, 150, 150, 147 pm, ces valeurs proches de 150 pm sont caractéristiques des liaisons C-C entre deux carbones Sp^3 ce qui nous a conduit à conclure que les carbones des groupements éthoxy sont bien positionnés dans cette structure enregistrée à -100°C comparé à la première structure enregistrée à température ambiante.

9.3 Caractérisation du complexe par RMN

La figure II.17 présente le spectre RMN ^1H du complexe enregistré sur un spectromètre Bruker Avance-300 après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . La présence de l'éthanol provient très probablement de la substitution des éthoxy par les acétates. Il est détecté par le quadruplet du méthylène $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ à 3.66 ppm, le signal du triplet du méthyle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ correspondant attendu à 1.22 ppm est masqué par les triplets des éthoxy de la structure. Le signal du chloroforme est repérable à 7.26 ppm. Entre 1.15-1.22 ppm, on trouve les triplets des quatre méthyles des éthoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$ sur huit car la structure est centrosymétrique. On remarque aussi dans cette zone un triplet à 1.18 ppm tandis que les trois autres sont superposés à 1.90 ppm. A 1.99, 2.09, 2.10, 2.11 ppm, on trouve les quatre singulets des méthyles acétate CH_3COOTi et à 4.30, 4.45, 4.50, 4.83 ppm les quatre quadruplets des éthoxy $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$.

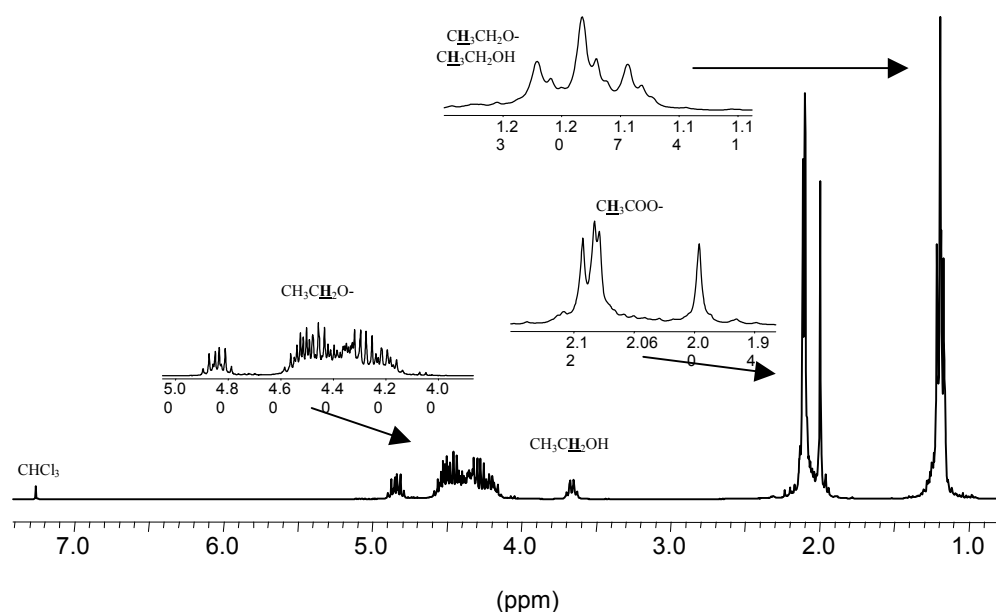


Figure II.17 : Spectre ^1H (300MHz, CDCl_3) du complexe $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$

La figure II.18 représente le spectre RMN ^{13}C du complexe enregistré sur un spectromètre Buker Avance-300 après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . Les signaux de l'éthanol sont aussi détectés comme dans le spectre ^1H par leurs faibles intensités et par leurs déplacements chimiques caractéristiques, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{OH}$ à 18.31 ppm et $\text{CH}_3\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ à 58.15 ppm. Concernant les signaux de la structure et compte tenu du fait que cette dernière est centrosymétrique, on s'attend à 16 signaux (8 pour les éthoxy et huit pour les acétates). Effectivement, on trouve les quatre signaux des méthyles des éthoxy à 17.04, 17.50, 18.11, 18.43 ppm. A 23.25, 23.51, 23.61 ppm, on trouve les signaux des quatre méthyles acétate $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{COOTi}$. Parmi ces trois signaux, le premier signal (23.25 ppm) est deux fois plus intense que les deux autres et correspond de ce fait à deux signaux superposés. Cette superposition peut être liée aux voisinages identiques de deux groupements acétate qui peuvent être les deux groupements liant les deux trimères. Entre 69-75 ppm, on trouve les signaux des méthylènes des quatre éthoxy. Dans cette zone, on remarque un signal à 70.00 ppm moins intense et se détachant nettement de trois autres à 72.90, 73.85, 74.60 ppm pouvant être attribué au seul éthoxy pontant. Les autres sont attribuables aux trois éthoxy terminaux. Enfin, on trouve les quatre carbonyles des acétates à 179.10, 180.10, 180.78, 181.32 ppm.

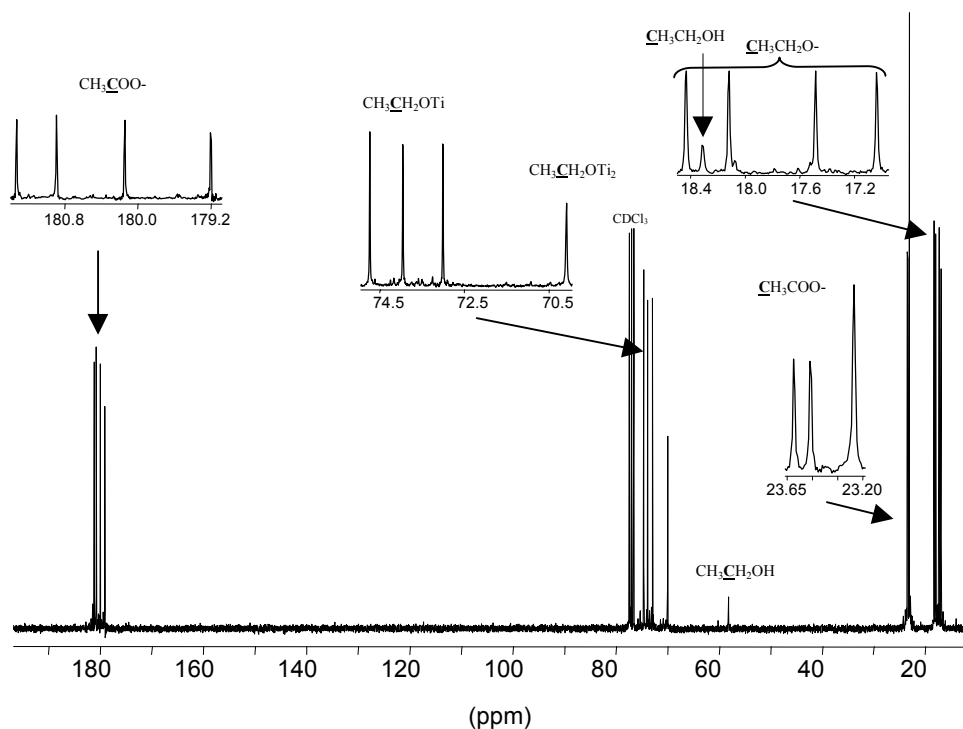


Figure II.18 : Spectre ^{13}C (300 MHz, CDCl_3) du complexe $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$

10. Discussion générale concernant la réaction de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et l'acide acétique

La réaction de l'acide acétique avec $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ a conduit à ce jour à l'obtention de six structures $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$, $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr})_5(\text{OAc})_3$, $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\text{CH}_3\text{COO})]_6$, les deux dernières ayant fait l'objet de ce travail. D'une part, l'obtention de ces deux nouvelles structures et d'autre part l'analyse RMN des spectres correspondant aux cristaux issus des synthèses réalisées avec ou sans ajout d'eau, révèlent l'existence très probable de plusieurs structures non encore identifiées. Ceci montre que nous sommes loin de dresser une liste exhaustive de tous les composés obtenus et que force est de constater que la chimie des alcoxydes de titane modifiés avec l'acide acétique reste peu comprise, bien que depuis deux décennies des dizaines d'articles ont été consacrés à ce sujet.

L'obtention de mélanges de structures dans les différentes synthèses, nous amène à penser que lors de la synthèse, plusieurs espèces se forment en proportions différentes. Ces proportions sont intimement influencées par les conditions opératoires. En particulier, l'ajout d'eau semble favoriser la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ et cela quel que soit le rapport acide acétique sur titane alors qu'on s'attendait à ce que des rapports $R < 4/3$ favorisent plutôt la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$. Nous avons aussi constaté que l'absence d'eau ralentit considérablement la cristallisation et conduit à la formation d'un grand nombre d'espèces comme l'a révélée l'analyse RMN. Si dans ces conditions (absence d'eau) la formation de la structure hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\text{CH}_3\text{COO})]_6$ était possible, elle est nettement favorisée par l'augmentation de la température grâce à un reflux à 80°C ou par la réalisation de la synthèse dans une bombe hydrothermale.

L'obtention de la structure trimère $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr})_5(\text{OAc})_3$, quant à elle, pourrait être une clé pour la compréhension des mécanismes de formation des autres structures qui sont à l'évidence toutes hexamères. Les mécanismes proposés dans la littérature pour la formation des deux hexamères $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ se basent sur une étude [16] portant sur les précurseurs des alcoxydes de titane complexés par l'acide acétique, étude qui suppose la formation soit de dimères $\text{Ti}_2(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_2$ soit de trimères $\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_9(\text{OAc})_3$ (voir figure II.19).

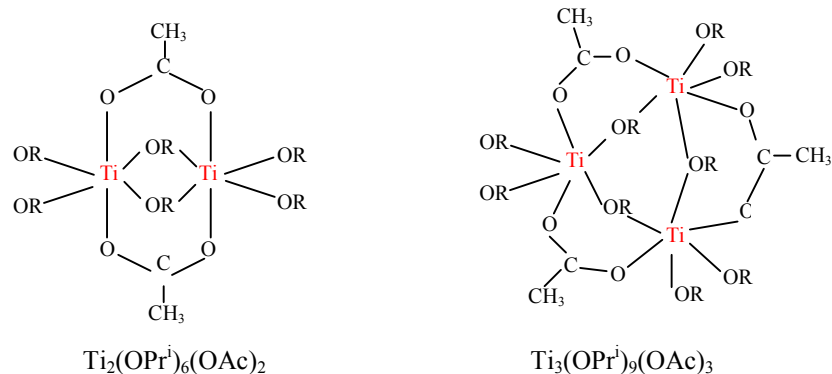


Figure II.19 : Structures des précurseurs d'alcoxydes de titane complexés par l'acide acétique

A la lumière de cette étude, on a émis l'hypothèse de la formation de trimères intermédiaires tel que $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_9(\text{OAc})_3$ dans le cas de $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ [13]. Ce trimère cyclique ayant un pont $\mu_2\text{-O}$ est supposé provenir de l'estérification du précurseur $\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_9(\text{OAc})_3$, qui se condense après hydrolyse pour donner l'hexamère précédent. La structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ quant à elle est supposée se former à partir d'un trimère linéaire $\text{Ti}_3(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_4$ [12] qui conduit à l'hexamère après plusieurs étapes (hydrolyse, formation de pont $\mu_2\text{-O}$, rupture de liaison Ti-OAc-Ti , dimérisation, élimination d'alcool et formation de ponts acétates et isopropoxy).

Or, l'obtention d'un trimère, nous conduit à penser qu'il est probablement à l'origine de la formation de ces hexamères. En effet, sa structure comportant un pont $\mu_3\text{-O}$ et une disposition cyclique des titanes ressemble beaucoup aux trimères des deux hexamères. Au vu des structures, on peut s'apercevoir facilement que la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ pourrait être juste le fruit de la condensation de deux trimères avec formation de deux ponts $\mu_2\text{-O}$. Cette condensation ne peut se réaliser qu'en présence d'une certaine quantité d'eau. La structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ serait aussi le fruit de la condensation de deux trimères avec réorganisation des isopropoxy et des acétates tandis que la structure $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$ s'obtient avec un bon rendement en augmentant la température (reflux à 80° , ou dans une bombe hydrothermale) et pourrait aussi provenir de la condensation du trimère. L'étude théorique comparative qui va suivre va nous permettre d'apporter un autre regard plus quantitatif sur ces aspects cruciaux de la chimie sol-gel des oxo-alcoyloxycarboxylates de titane.

CHAPITRE III

ETUDE ELECTRONIQUE DES STRUCTURES OBTENUES PAR LA REACTION DE L'ACIDE ACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction :

Après avoir exposé un compte-rendu bibliographique sur la réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane et avoir réussi à synthétiser et à caractériser par RMN deux nouvelles structures, $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$ et $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$, nous nous sommes intéressés à l'étude de leurs caractérisations électroniques en utilisant le logiciel PACHA. En effet, ce dernier nous permet de calculer certaines grandeurs électroniques importantes de la structure telles que l'électronégativité moyenne $\langle \text{EN} \rangle$, la dureté globale $\langle \text{GH} \rangle$, la balance électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle$, l'ionicité globale $\langle \text{GI} \rangle$ et l'énergie de compression stérique $\langle \text{ES} \rangle$. Ceci nous donne des renseignements sur la stabilité, la réactivité et sur l'ionicité de chaque structure ainsi que sur la gêne stérique apportée par une chaîne alkyle ou un ligand. De plus, PACHA nous permet aussi de calculer les charges propres à chaque atome ou à chaque fragment de la structure. Le premier problème à résoudre lorsque l'on cherche à faire un calcul de charges partielles consiste à s'assurer que tous les atomes participant à la combinaison chimique étudiée sont en place de manière à disposer d'un modèle structural fiable et complet. En effet, toute erreur ou imprécision sur la structure fournie en entrée risque de conduire à des résultats erronés difficilement corrélables avec les données expérimentales dont on dispose. Ceci est particulièrement vrai pour les structures résolues par diffraction des rayons X sur monocristal à température ambiante où l'on ne localise avec précision que les atomes lourds et où la position des chaînes organiques dans la structure est souvent très mal définie. En particulier, pour beaucoup de structures anciennes, on ne dispose bien souvent même pas de coordonnées pour les atomes d'hydrogène sans lesquelles il est vain de vouloir entreprendre un calcul. Même pour ce qui concerne les structures plus récentes, où l'on dispose de coordonnées atomiques pour les atomes d'hydrogène, il faut veiller à bien normaliser les données expérimentales sur une même distance O-H ou C-H de référence afin de ne pas retrouver dans les charges calculées toutes les erreurs liées à la difficulté de localiser un atome n'ayant pas d'électrons de cœur. Dans ce chapitre, tous ces problèmes seront abordés en détail en prenant comme fil d'Ariane les oxo-alcoxy-acétates de titane.

2. Etude théorique des trois structures de forme birutilane

Conformément à une nomenclature employée couramment au laboratoire nous appelons « birutilane » une structure hexamérique formée de deux trimères liés par deux ponts μ -oxo. Comme le montre la figure III.1 chaque trimère se compose de deux octaèdres partageant une arête liés à un troisième via un sommet μ_3 -oxo. Nous avons la chance que cette structure ait

pu être synthétisée sous trois versions différentes en changeant la nature du groupement OR apporté par l'alcoxyde de départ (R = OEt, OPrⁱ et OBuⁿ). Ceci va nous permettre d'étudier l'influence de la longueur et de l'encombrement stérique de la chaîne carbonée sur les caractéristiques électroniques de ces molécules.

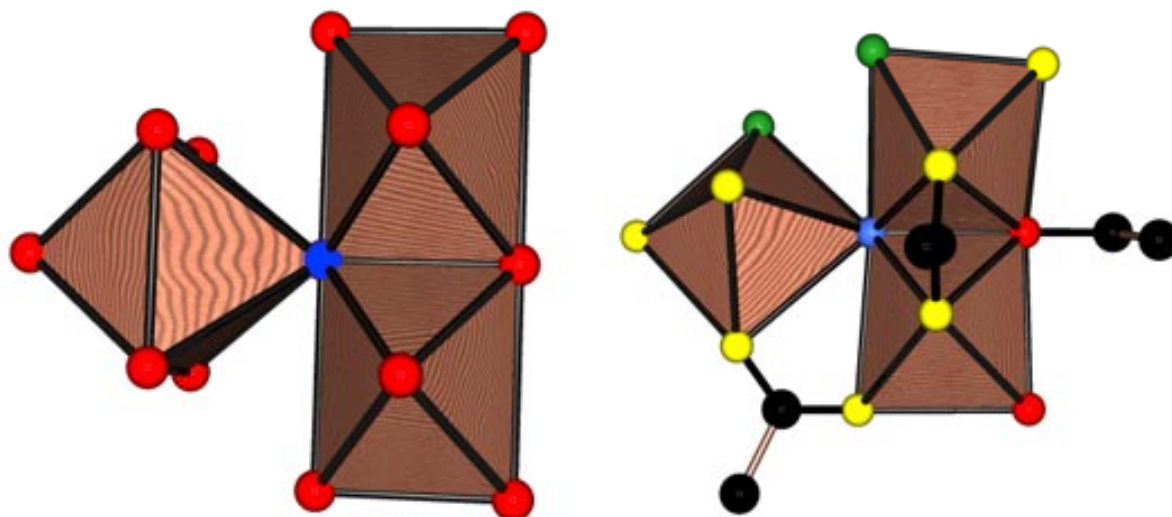


Figure III.1 : Deux trimères formés par partage d'un sommet (pont μ_3 -oxo représenté en bleu) entre un monomère TiO_6 et un dimère à arête partagée Ti_2O_{10} . À gauche, on trouve le trimère isolé de la structure du rutile TiO_2 où tous les atomes d'oxygène sont de même type (μ_3 -oxo). À droite le trimère isolé dans la forme « birutilane » $Ti_6O_4(OR)_8(OAc)_8$. On remarquera la rotation de 45° de l'octaèdre TiO_6 permettant de passer d'une forme à l'autre ainsi que la forte distorsion des octaèdres dans la forme birutilane. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux groupes μ -OAc, en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes OR et en vert les ponts μ -oxo liant deux trimères entre eux.

2.1 Étude énergétique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ ($T = 293K$)

Nous avons utilisé dans un premier temps la structure publiée en 1987 par I. Gautier-Luneau et al. (code GAXXAE dans la banque de données CSD) [6]. On notera qu'il s'agit d'une structure enregistrée à température ambiante (R = 4.3%) où les atomes d'hydrogène n'ont été que partiellement localisés. Nous avons donc utilisé la commande « **Structure→Edit→Standard X-H bonds** » du programme PACHA pour ramener toutes les distances C-H à la valeur standard 1.08 Å. Cette valeur correspond à une moyenne observée sur plusieurs structures organiques deutérées où les atomes de carbone ont été localisés par

diffraction des neutrons de manière à obtenir une distance C-H fiable. On notera que la commande ne change pas les angles obtenus par affinement, se contentant de translater l'atome d'hydrogène le long de l'axe C-H jusqu'à atteindre la valeur standard. Il a fallu ensuite ajouter les atomes d'hydrogène manquants via la commande « **Structure→Edit→Full protonation** » du logiciel. Cette commande analyse tous les atomes de carbone de la base asymétrique à la recherche d'atomes de carbone déficitaires en atomes d'hydrogène. Lorsqu'elle en trouve un, elle calcule le nombre d'hydrogène manquants en considérant les distances et les angles afin de produire un nouveau fichier structural au format PACHA contenant cette information. Lorsque l'on ouvre ce nouveau fichier dans PACHA, les atomes d'hydrogène manquants sont automatiquement détectés et ajoutés au moyen de coordonnées internes spécifiant la position spatiale au moyen d'une distance, d'un angle de valence et d'un angle de torsion au lieu des trois coordonnées (x,y,z). Dans tous les cas la distance C-H est fixée à 1.08 Å comme précédemment, tandis que les angles de valence dépendent de l'état d'hybridation de l'atome de carbone considéré. Pour les groupements méthyle, tous les angles de valence H-C-H sont fixés à 109.4712° et les angles de torsion sont pris égaux à 0°, +120° et -120°. Pour les groupements méthylène, les angles de valence sont calculés de telle manière à ce que la moyenne des six angles autour de l'atome de carbone central soit égale à 109.4712°. Les deux angles de torsion sont quant à eux fixés à +120° et -120°. Une fois tous les atomes d'hydrogène ajoutés il reste à faire varier tous les angles de torsion des groupements méthyle égaux à 0° afin de trouver une orientation favorable dans la structure minimisant les répulsions stériques. Pour cela on utilise la commande « **Structure→Optimize→Steric energy** » du logiciel qui aboutit à un modèle structural complet satisfaisant aux exigences de qualité minimales pour pouvoir espérer tirer des conclusions significatives des densités électroniques calculées.

Pour la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ il a fallu faire varier 4 angles de torsion correspondant à 4 groupements méthyle afin d'obtenir un modèle structural contenant les 64 atomes d'hydrogène attendus pour ce type de structure. Pour ce qui concerne le réseau dans son ensemble, l'énergie stérique obtenue après minimisation est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +2117,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -23177,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Afin de savoir si nous avons affaire à un cristal moléculaire, un motif $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ a été extrait du réseau conduisant à $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +1288,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -23191,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Les valeurs relativement proches de $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle$ démontrent sans ambiguïté la nature moléculaire du cristal et nous apprennent que l'empilement des motifs dans le réseau est globalement déstabilisant

pour la structure puisque $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +13,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ce résultat nous est apparu au premier abord assez surprenant puisque la plupart des structures étudiées jusqu'à présent au laboratoire se caractérisaient par une valeur ΔE négative et non positive comme ici. On remarquera toutefois que cette déstabilisation n'est pas rédhibitoire pour ce qui concerne la cristallisation puisque le motif contient 66 atomes lourds participant aux interactions de van der Waals, soit une déstabilisation par atome lourd de seulement $+0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une telle déstabilisation peut en effet largement être vaincue par la large variation positive d'entropie associée à la désolvatation des molécules lors de leur passage de la solution à l'état solide. Il n'en reste pas moins que l'on est en droit de se demander si cette valeur légèrement positive n'est pas liée au fait que certaines distances C-C dans les chaînes éthoxy sont anormalement courtes : 139.5 pm au lieu d'une distance d'environ 150 pm attendue pour ce type de liaison. Afin de trancher, nous avons procédé à la synthèse de nouveaux cristaux de cette structure et procédé à l'enregistrement par DRX à basse température, car il est fort probable que le raccourcissement observé soit lié au fait que l'affinement a été réalisé à la température ambiante. On observe en effet pour cette distance anormalement courte que les ellipsoïdes de vibration thermique des deux atomes de carbone sont anormalement larges signe d'un mouvement activé thermiquement de large amplitude au niveau de cette chaîne éthoxy terminale.

2.2 Étude énergétique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ ($T = 173\text{K}$)

Le mode opératoire utilisé pour l'obtention des cristaux est très simple et consiste au mélange de l'acide acétique et de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ($R=2$, $H=0.46$) sans dilution dans l'éthanol ou évaporation ultérieure de la solution mère. L'analyse par diffraction des rayons X à $T = 173 \text{ K}$ conduit à la même structure que Gautier-Luneau et al. Le facteur d'accord est ici toutefois bien meilleur ($R = 3.2\%$). Dans cette nouvelle structure toutes les distances sont maintenant dans la gamme attendue et de plus on dispose des coordonnées de tous les atomes d'hydrogène. La seule modification structurale à faire consiste donc à normaliser toutes les distances C-H à la même valeur de 1.08 Å via la commande « **Structure→Edit→Standard X-H bonds** ». Pour ce qui concerne le réseau dans son ensemble, l'énergie stérique obtenue après normalisation est $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +2316,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -22961,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après isolement d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +1307,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -22976,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +14,5$

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il apparaît donc clairement que la déstabilisation énergétique associée à l'empilement dans le réseau n'a rien à voir avec l'agitation thermique des chaînes éthoxy terminales et qu'il faut chercher dans le motif lui-même l'origine de cette déstabilisation.

Dans ce but, nous avons utilisé les outils sophistiqués de PACHA permettant de décomposer un réseau en ses sous-unités de construction. La procédure consiste à générer des super mailles de la structure à partir desquelles il est possible de retirer des atomes afin d'isoler artificiellement une interaction pour l'étudier indépendamment des deux autres. Dans le cas présent on constate que le réseau se bâtit à partir de chaînes d'hexamères liées par des interactions de van der Waals courant le long des axes a, b et c de la structure. Par exemple pour isoler la chaîne courant le long de l'axe a du cristal, on génère une super maille de groupe spatial P1 telle que $a' = a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$. On génère ensuite un motif $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$ et on utilise la commande « **Structure**→**Edit**→**Reformat cell** » qui crée une structure de paramètre (a', b', c') ne contenant que ce motif. Ceci a pour conséquence de conserver les chaînes d'hexamères le long de l'axe $a = a'$ et de les éloigner considérablement les unes des autres. Pour ce qui concerne ce nouveau réseau lacunaire, l'énergie stérique obtenue est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +1618,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -22969,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On voit ici clairement que l'écart $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = +6,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est moins important que précédemment mais reste cependant globalement déstabilisant. La figure III.2 montre la chaîne en question ainsi isolée qui se caractérise de fait par un contact de van der Waals très court $d(\text{H}\dots\text{H}) = 208.5 \text{ pm}$ entre deux groupements méthyle appartenant aux ligands acétate pontants.

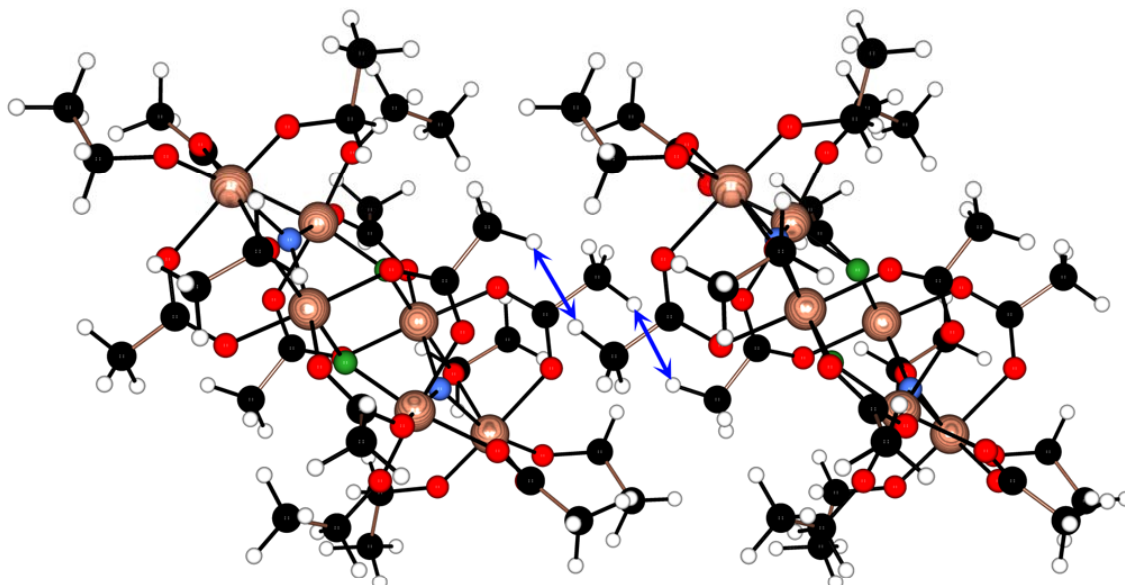


Figure III.2 : Chaîne d'hexamères $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ courant le long de l'axe a du cristal et caractérisée par une forte compression stérique ($+311.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique déstabilisante ($\Delta E = +6,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle de deux ligands acétate (distance entre les deux extrémités des flèches bleues de 208.5 pm).

La même procédure peut être employée pour étudier la chaîne courant le long de l'axe b du cristal en générant cette fois une super maille de groupe spatial P1 telle que $a' = 2a$, $b' = b$ et $c' = 2c$. Cette nouvelle chaîne se caractérise par une énergie stérique nettement plus faible que la précédente $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +1439,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -22969,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ légèrement plus déstabilisant. La figure III.3 montre cette chaîne isolée où le plus court contact de van der Waals, $d(\text{H} \dots \text{H}) = 266.0 \text{ pm}$, implique maintenant une chaîne éthyloxy pontante et un ligand acétate.

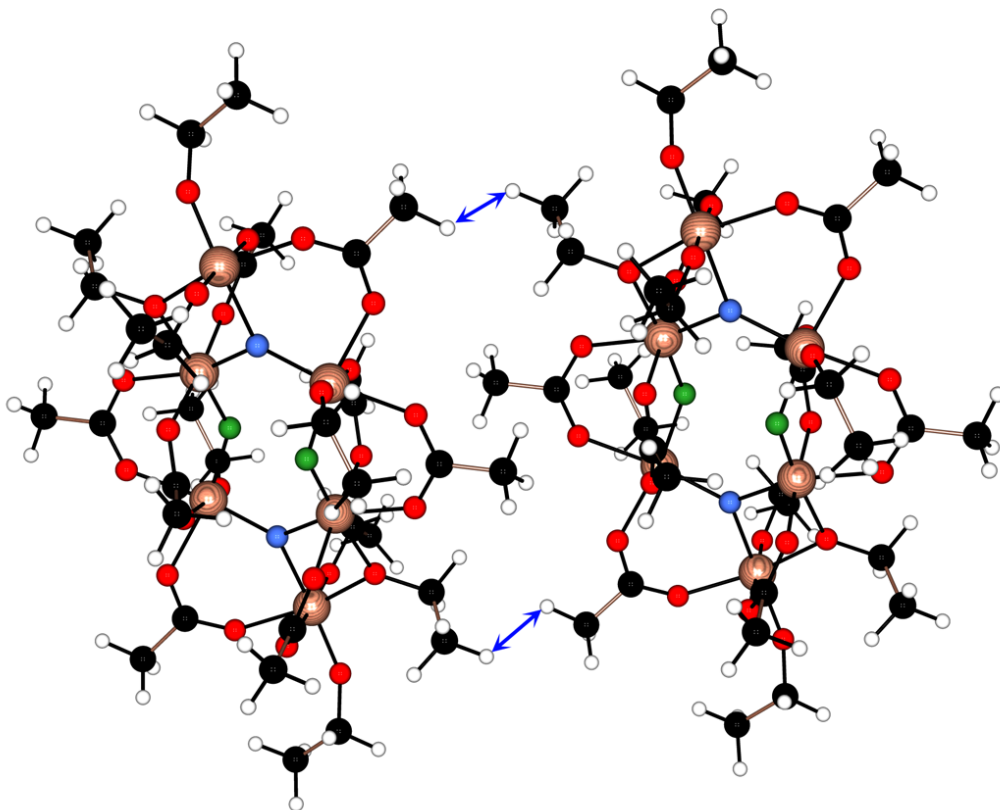


Figure III.3: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ courant le long de l'axe b du cristal et caractérisée par une faible compression stérique ($+132,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique déstabilisante ($\Delta E = +7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne éthoxy pontante et d'un ligand acétate (distance de 266 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

Enfin, pour ce qui concerne la chaîne courant le long de l'axe c du cristal obtenue en générant une super maille de groupe spatial P1 telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = c$, on trouve une énergie stérique intermédiaire $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +1577,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -22970,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +5,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ légèrement moins déstabilisant. La figure III.4 montre la chaîne isolée où le plus court contact de van der Waals, $d(H...H) = 247.0 \text{ pm}$, implique deux chaînes éthoxy terminales.

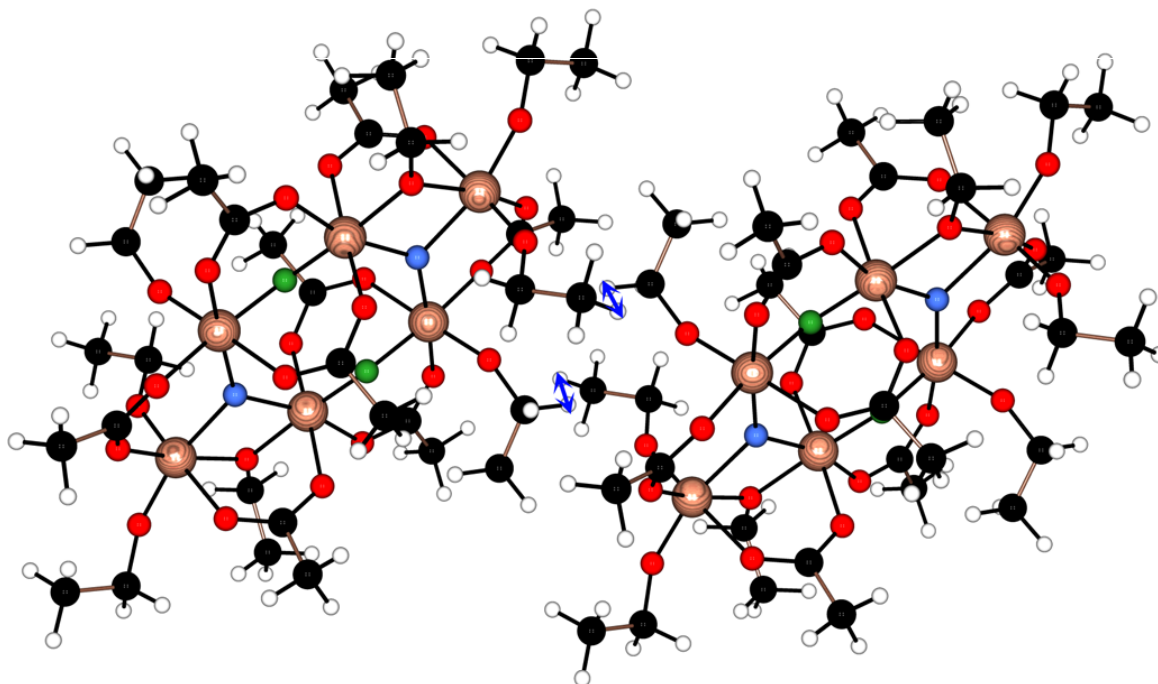


Figure III.4: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ courant le long de l'axe c du cristal et caractérisée par une compression stérique moyenne ($+269,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique déstabilisante ($\Delta E = +5,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle de deux chaînes éthoxy terminales (distance de 247 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

Cette décomposition de l'énergie de réseau nous montre que la déstabilisation énergétique observée lors de l'empilement des chaînes d'hexamères semble provenir de la disposition très particulière des différents groupements méthyle présents dans la structure. Pour aller plus loin et confirmer cette hypothèse il faut maintenant considérer cette structure sous un angle plus local en regardant comment se répartit la densité électronique entre les atomes de titane et les différents ligands.

2.3 Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ ($T = 173K$)

L'étude de la variation de densité électronique au voisinage de la forme birutilane peut *a priori* être réalisée soit sur le réseau, soit sur un motif isolé. Dans ce qui suit nous avons choisi de présenter les résultats sur un hexamère isolé de formule $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ car la distribution de charge varie très peu lorsque l'on empile de tels motifs par interactions de van der Waals. Cette manière de procéder est aussi la mieux adaptée si l'on souhaite mettre en évidence des effets de l'environnement chimique local sur les charges partielles sans se

préoccuper d'éventuels effets de réseau qui ne peuvent qu'obscurcir l'origine des transferts électroniques entre les différents constituants de la molécule.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
μ_3 -O	-0.92	μ_2 -O	-0.84	TiO(OEt) ₃	+2.52
				TiO ₂ (OEt)	+2.53
				TiO ₂ (μ -OEt)	+2.38
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
μ -OEt	-0.66	OEt ₂ [OAc]	-0.56	OAc ₂ [OEt,OAc]	-0.91
		OEt ₃ [OAc]	-0.56	OAc ₃ [OEt,OAc]	-0.84
		OEt[μ_3 -O]	-0.49	OAc[μ -OEt, μ -O]	-0.84
				OAc[μ_3 -O, μ_3 -O]	-0.81

Tableau III.1 : Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OEt)_8(OAc)_8$ à $T = 173K$. Paramètres globaux : $\langle EN \rangle = 13.74 V$, $\langle GH \rangle = 4.92 V.C^{-1}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -22976.3 kJ.mol^{-1}$, $\langle GI \rangle = 26.1\%$ et $\langle ES \rangle = +1307,7 kJ.mol^{-1}$.

Afin de pouvoir comparer au mieux les structures entre elles, il nous faut adopter une nomenclature des différents groupements indépendante de la numérotation imposée par la résolution structurale. Au niveau des atomes de titane, trois types d'environnements ont pu être identifiés dans la structure birutilane notés ci-après $TiO(OR)_3$, $TiO_2(OR)$ et $TiO_2(\mu-OR)$, la coordinence 6 étant obtenue en ajoutant 2 ponts acétate pour le site $TiO(OR)_3$ et trois ponts acétate pour les deux autres sites. Après une étude attentive des répartitions de charges, il nous est apparu que les mouvements de densité électroniques au niveau des ligands pouvaient s'analyser au mieux au moyen du concept de « *trans* influence » en regardant pour chaque atome d'oxygène lié au titane le type de ligand situé en *trans*. Ainsi les quatre sites éthoxy de la structure seront notés $\mu-OR$, $OR[\mu_3-O]$, $OR_2[OAc]$ et $OR_3[OAc]$, les crochets indiquant le type de ligand trouvé en position *trans* et les indices 2 et 3 pour les deux derniers sites faisant référence aux groupements éthoxy terminaux ayant en position *cis* soit un pont μ_2 -oxo, soit un pont μ_3 -oxo respectivement. Enfin, avec la même notation les quatre ponts acétate seront notés $OAc[\mu_3-O,\mu_3-O]$, $OAc[\mu-OR,\mu-O]$, $OAc_2[OR,OAc]$ et $OAc_3[OR,OAc]$. Le tableau III.1 regroupe les densités électroniques obtenues sur chaque site en sommant les charges partielles individuelles selon la stœchiométrie.

Dans cette structure, on voit que les électronégativités s'égalisent de manière à atteindre une électronégativité moyenne voisine de celle d'un atome de carbone (voisine de 15

V sur l'échelle d'Allen). Ceci confirme que pour ce qui concerne le potentiel chimique des électrons la molécule est plus « organique » que « minérale » puisque l'électronégativité moyenne du polymorphe anatase est plutôt de l'ordre de 6 V. Cette même information peut être aussi déduite du caractère ionique global qui est trouvé égal à 26.1% alors qu'elle est de 40.7% pour le polymorphe TiO₂ rutile et de 40.9% pour le polymorphe TiO₂ anatase. La dureté globale trouvée ($e^2\langle GH \rangle = 4.9$ eV) est quant à elle légèrement supérieure au gap optique de TiO₂ qui est de 3.2 eV. Ceci nous indique que sur le plan orbitalaire on a bien affaire à un « oxyde moléculaire » caractérisé par un gap HOMO-LUMO et non par un gap de bandes comme dans l'oxyde. L'analyse de la répartition des charges entre les atomes de titane et les ligands montre que les liaisons Ti-O ont un caractère iono-covalent très marqué car on trouve des charges négatives proches de l'unité pour les ponts oxo et des charges positives proches de 2 pour les atomes de titane. On remarque parmi les deux groupements oxo que la densité électronique sur l'atome d'oxygène pontant trois titanes (μ_3 -O) est supérieure à celle de l'atome d'oxygène pontant seulement deux titanes (μ_2 -O). Ceci est en accord avec la vision de la liaison chimique au sens de Pauling, où la densité électronique autour d'un atome est d'autant plus élevée que son nombre de voisins donneurs d'électrons (c-à-d moins électronégatifs) est important. En ce qui concerne les charges des différents fragments, on trouve que les charges portées par les ponts acétate sont extrêmement négatives (-0.81...-0.91) voire même à la limite de l'ionicité totale qui serait de -1 pour un ion acétate libre. Les liaisons faisant intervenir les ligands éthoxy sont en revanche nettement moins ioniques que les ponts acétate avec un caractère ionique plus marqué pour le pont μ -OEt par rapport aux groupes éthoxy terminaux. Les différences observées entre les charges des groupements éthoxy terminaux peuvent être rationalisées en utilisant le concept de « trans influence » puisque parmi les trois éthoxy terminaux celui qui porte la charge la moins élevée est celui qui a l'oxygène μ_3 -O en *trans*. La même remarque peut être faite pour les quatre ponts acétate, puisque celui qui possède la densité électronique la plus faible se trouve être celui qui possède deux groupements μ_3 -oxo en position *trans*.

Il est aussi intéressant de constater que la plupart des charges portées par les groupements méthyle sont trouvées faiblement positives (dans la gamme +0.01 à +0.04) à l'exception des sites OEt₂[OAc] et μ -OEt trouvés à -0.02 et -0.01 respectivement. C'est très probablement ce qui explique que la structure soit trouvée plus stable quand elle est isolée que quand elle est en réseau, situation qui impose une proximité spatiale aux groupements méthyle. Il se pourrait donc très bien que les molécules d'alcool présentes en solution au voisinage de cette structure soient fortement structurées par la densité électronique très élevée

existant au niveau des groupements carboxylate. La désolvation de ces groupements carboxylate lors de la cristallisation ($\Delta S > 0$) apporterait ainsi l'énergie libre nécessaire $-T\Delta S$ pour vaincre la faible répulsion ($\Delta H > 0$) existant entre les groupes méthyle. Pour vérifier cette hypothèse, il serait intéressant de mener une étude en changeant le solvant, on pourrait utiliser des solvants apolaires et aprotiques, on pourrait aussi fournir un apport énergétique extérieur par simple chauffage ou par reflux et voir après caractérisation par RMN dans tous les cas, si on arrive toujours à obtenir la même phase ou si par contre on obtient d'autres phases.

2.4 Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$

L'étude du dérivé éthoxy-birutilane ayant révélé que la cristallisation de ce complexe était probablement sous contrôle entropique, il a été jugé utile de voir s'il en était de même du dérivé isopropoxy-birutilane qui présente exactement la même topologie avec une métrique légèrement différente due à la substitution $OEt \leftrightarrow OPr^i$. Au vu des résultats précédents, on s'attend à ce que le réseau soit encore plus déstabilisé puisque l'on rajoute des groupements méthyle supplémentaires dans la structure. Nous avons donc utilisé les données structurales enregistrées à température ambiante par I. Laaziz et al. (code KICSOE dans la banque de données CSD) [8] caractérisée par un facteur d'accord $R = 5.9\%$. Les atomes d'hydrogène n'ayant pas été localisés dans cette structure, nous les avons ajoutés au moyen de la commande « **Structure** → **Edit** → **Full protonation** » suivie d'une minimisation de l'énergie stérique portant sur les douze angles de torsion des groupements méthyle. Pour ce qui concerne le réseau dans son ensemble, l'énergie stérique obtenue après minimisation est $\langle ES_{net} \rangle = +2736,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle EB_{net} \rangle = -23329,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ on trouve $\langle ES_{mol} \rangle = +1987,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{mol} \rangle = -23341,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ici aussi, les valeurs relativement proches de $\langle EB_{net} \rangle$ et $\langle EB_{mol} \rangle$ démontrent sans ambiguïté la nature moléculaire du cristal et nous apprennent que l'empilement des motifs dans le réseau est comme pour la structure éthoxy globalement déstabilisant puisque $\Delta E = \langle EB_{net} \rangle - \langle EB_{mol} \rangle = +12,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On remarquera toutefois que cette énergie reste du même ordre de grandeur que la précédente malgré le fait qu'elle possède 8 groupements méthyle supplémentaires. Ce résultat peut être compris en remarquant la forte augmentation de l'énergie stérique observée en passant de $R = OEt$ (tableau III.1) à $R = OPr^i$. Cette contrainte stérique plus forte au niveau de la molécule isolée entraîne donc des contacts

de van der Waals plus éloignés dans le réseau. En effet alors que la plus petite distance intermotif était de 208.5 pm pour la structure éthoxy-birutilane, on passe dans le cas présent à 228 pm. Comme le montre la figure III.5 les chaînes d'hexamères se propagent maintenant par contact de van der Waals entre groupements isopropoxy et non plus entre groupements acétate comme précédemment.

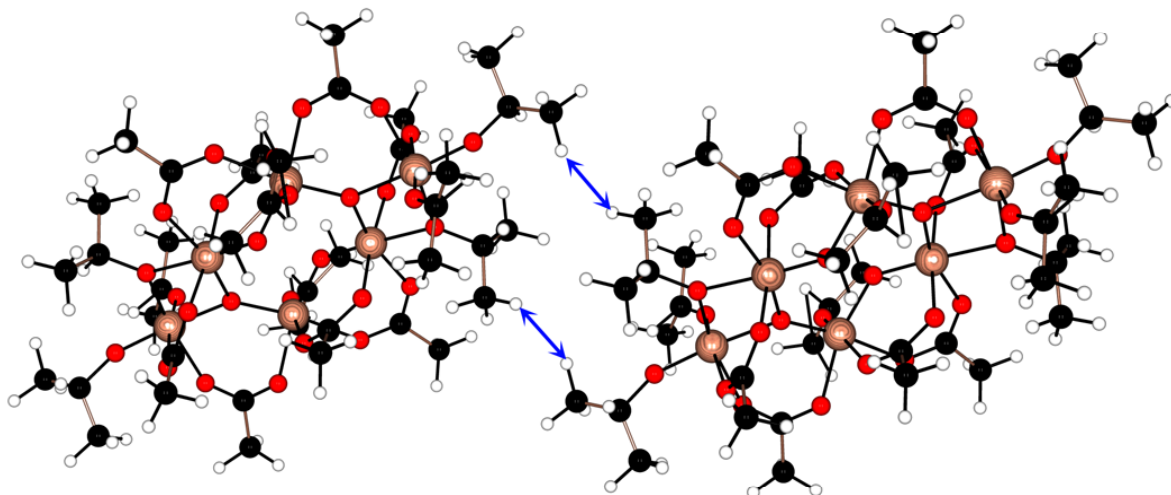


Figure III.5: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_4(OPr^i)_8(OAc)_8$ caractérisée par une faible compression stérique ($+66,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique très légèrement stabilisante ($\Delta E = -0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminales et d'une chaîne isopropoxy pontante (distance de 228 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

L'effet stabilisateur des groupes OPr^i sur la formation de telles chaînes peut être mis en évidence en générant une super maille de groupe spatial P1 telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$, et en ne considérant dans cette nouvelle maille que deux unités hexamériques liées par le contact de van der Waals à 228 pm. L'énergie stérique correspondant à une telle chaîne isolée est $\langle ES_{net} \rangle / 2 = +2054,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{net} \rangle / 2 = -23342,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart $\Delta E = \langle EB_{net} \rangle / 2 - \langle EB_{mol} \rangle = -0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ qui est devenu maintenant très légèrement stabilisant. Le rôle des groupements isopropoxy est donc d'éloigner par encombrement stérique considérablement les contacts de nature déstabilisante pouvant exister entre les groupements méthyle appartenant aux groupements acétate pour les remplacer par des contacts légèrement stabilisants entre groupements appartenant aux chaînes isopropoxy. Ce point peut être aisément vérifié en calculant la signature électronique de la structure isopropoxy-birutilane (tableau III.2).

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}$	-0.93	$\mu_2\text{-O}$	-0.84	$\text{TiO}(\text{OPr}^i)_3$	+2.53
				$\text{TiO}_2(\text{OPr}^i)$	+2.52
				$\text{TiO}_2(\mu\text{-OPr}^i)$	+2.39
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
$\mu\text{-OPr}^i$	-0.68	$\text{OPr}^i_2[\text{OAc}]$	-0.55	$\text{OAc}_2[\text{OPr}^i, \text{OAc}]$	-0.92
		$\text{OPr}^i_3[\text{OAc}]$	-0.55	$\text{OAc}_3[\text{OPr}^i, \text{OAc}]$	-0.85
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}]$	-0.49	$\text{OAc}[\mu\text{-OPr}^i, \mu\text{-O}]$	-0.83
				$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}, \mu_3\text{-O}]$	-0.81

Tableau III.2 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$ à $T = 293\text{K}$. Paramètres globaux : $\langle EN \rangle = 13.68 \text{ V}$, $\langle GH \rangle = 4.67 \text{ V.C}^{-1}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -23341.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 24.1\%$ et $\langle ES \rangle = +1987,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

On notera la très grande similitude entre le tableau III.1 et le tableau III.2 montrant que la substitution $\text{OEt} \leftrightarrow \text{OPr}^i$ n'a que très peu d'effets au niveau des atomes de titane ou sur les ligands. On notera une très légère augmentation de la densité électronique sur les groupements $\mu_3\text{-oxo}$ et $\mu\text{-OPr}^i$ associée à une meilleure différenciation entre les ligands. Le point le plus marquant concerne comme attendu la charge sur les groupements méthyle des ponts acétate qui sont tous globalement positifs (charge de +0.03 sauf $\text{OAc}_2[\text{OPr}^i, \text{OAc}]$ trouvé à +0.01) alors que les autres groupements méthyle assurant les contacts de van der Waals présentent des charges globales à la fois négatives (-0.020 à -0.001 pour cinq d'entre eux) ou très légèrement positives (+0.004 à +0.011 pour 3 d'entre eux). C'est essentiellement dans cette aptitude du groupement isopropoxy à présenter un contraste de charge assez marqué entre ses deux groupements méthyle géminés que réside la clef d'une possible stabilisation enthalpique du réseau apportée par ce ligand. Sur le plan structural, le contraste de charge le plus marqué est trouvé pour les groupes $\text{OPr}^i_2[\text{OAc}]$ avec une charge de -0.020 pour le groupement méthyle présentant un angle de torsion C-C-O-Ti égal à -58° et une charge de +0.004 pour celui ayant un angle de torsion de 105° . Le contraste de charge le moins marqué est pour sa part observé au niveau des groupes $\mu\text{-OPr}^i$ avec des charges sur les groupements méthyle proches de zéro (-0.001 et -0.003).

2.5 Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OBu)_8(OAc)_8$

Nous savons maintenant que lorsque l'on passe de la forme éthoxy-birutilane à la forme isopropoxy-birutilane, on remplace des contacts de van der Waals très courts entre groupements méthyle des ponts acétate par des contacts plus longs entre groupements méthyle des ligands isopropoxy. Comme les deux groupements méthyle géminés d'un ligand isopropoxy ne possèdent pas la même charge, on dispose avec ces derniers d'une meilleure flexibilité pour éviter que lors de l'empilement dans le réseau des groupements de même signe se retrouvent face à face comme c'est le cas dans la structure éthoxy-birutilane. A ce stade, l'étude de la structure butoxy-birutilane s'impose car on s'attend à ce que les chaînes butoxy, de par leur longueur nettement supérieure aux chaînes éthoxy, puissent elles aussi conduire à un éloignement des groupements méthyle portés par les ponts acétate. Pour cela nous avons donc utilisé les données structurales enregistrées à température ambiante par S. Doeuff et al (code SEJYAH dans la banque de données CSD) [4] mettant en évidence un groupe spatial $P2_1/c$ avec un facteur d'accord $R = 5.5\%$.

Un premier problème rencontré avec cette structure est la présence d'un désordre structural au niveau des chaînes $\mu\text{-OBu}^n$, $\text{OBu}^n[\mu_3\text{-O}]$ et $\text{OBu}^n_3[\text{OAc}]$ liées au site $\text{TiO}(\text{OBu}^n)_3$. Pour cette étude, nous avons choisi de ne retenir que les chaînes portant le label « a » dans la structure originelle. Ensuite, les atomes d'hydrogène n'ayant pas été localisés, ils ont été ajoutés au moyen de la commande «**Structure→Edit→Full protonation**» suivie d'une minimisation de l'énergie stérique portant sur les huit angles de torsion des groupements méthyle (4 pour les ponts acétates et 4 pour les groupements *n*-butoxy). L'énergie stérique obtenue pour ce réseau après minimisation est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +7608,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -47210,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu}^n)_8(\text{OAc})_8$ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +2652,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -23616,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La nature moléculaire du cristal peut ici être démontrée en comparant la valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle$ à la moitié de la valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle$ puisque $Z = 2$ dans le cristal: $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = +10,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On retrouve donc comme dans les deux cas précédents un empilement globalement déstabilisant avec une nouvelle réduction par rapport à la structure isopropoxy-birutilane. On remarquera que contrairement à ce dernier cas, la forte augmentation de l'énergie stérique observée en passant de $R = \text{OPr}^i$ à $R = \text{OBu}^n$ n'est pas associée à un fort éloignement des motifs mais plutôt à un rapprochement puisque la plus petite distance intermotif est ici de 219 pm au lieu de 228 pm pour la structure isopropoxy-birutilane et de 209 pm pour la structure éthoxy-birutilane. Ceci est parfaitement cohérent

avec plus grande flexibilité des chaînes n-butoxy par opposition à la grande rigidité des chaînes isopropoxy. En effet, comme le montre la figure III.6 les chaînes d'hexamères se propagent bien dans le cas du butoxy-birutilane par contact de van der Waals entre groupements n-butoxy, mais impliquent ici un contact entre le groupement méthylène en alpha de l'oxygène d'une chaîne $\text{OBU}^n[\mu 3\text{-O}]$ avec un groupement méthyle terminal d'une chaîne $\text{OBU}^n_2[\text{OAc}]$.

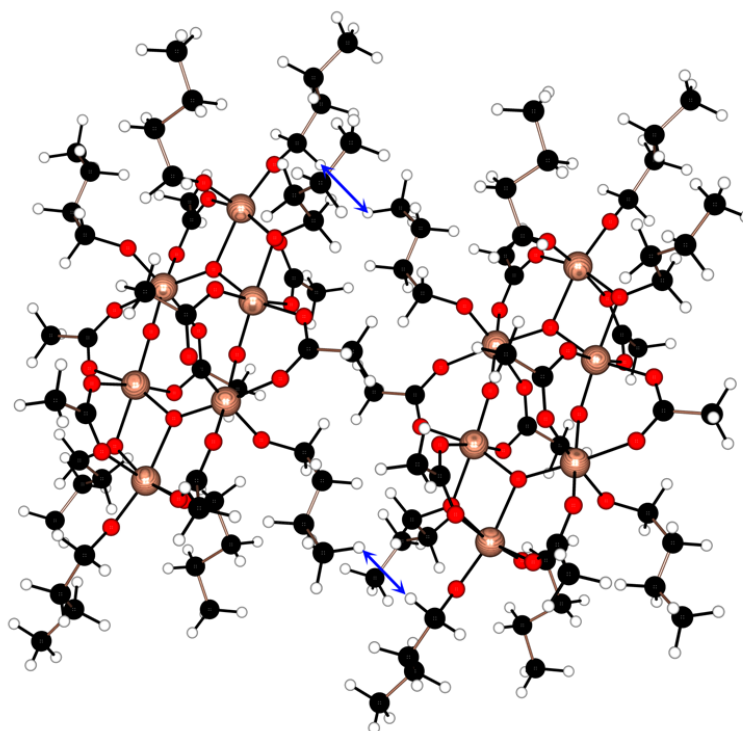


Figure III.6: Chaîne d'hexamères $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBU}^n)_8(\text{OAc})_8$ caractérisée par une forte compression stérique ($+320,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique très légèrement déstabilisante ($\Delta E = +0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle de deux chaînes butoxy terminales (distance de 219 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

L'absence d'effet stabilisateur des groupes OBU^n sur la formation de telles chaînes peut être mis en évidence en générant une super maille de sous-groupe spatial P-1 telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$, et en ne considérant dans cette nouvelle maille que deux unités hexamériques liées par le contact de van der Waals à 219 pm. L'énergie stérique correspondant à une telle chaîne isolée est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +5945,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -47225,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = +3,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et qui conserve donc un caractère déstabilisant certes moins élevé que dans le cristal non-lacunaire. On voit que comme l'on pouvait s'y attendre, les chaînes n-

butoxy ont du mal de par leur linéarité et leur flexibilité à écranter de manière efficace les interactions déstabilisantes liées à l'exposition des chaînes alkyles à la surface de cette forme birutilane. Bien qu'au vu de leur taille, elles empêchent tout comme les ligands isopropoxy le contact direct très déstabilisant entre groupements méthyle des ponts acétate, elles n'ont probablement pas la possibilité de présenter un contraste de charge suffisant. Elles se comportent de manière identique aux chaînes éthoxy mais avec une atténuation légère du caractère déstabilisant. Le tableau III.3 donne la signature électronique de cette structure butoxy-birutilane.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
μ_3 -O	-0.93	μ_2 -O	-0.84	TiO(OBu ⁿ) ₃	+2.59
				TiO ₂ (OBu ⁿ)	+2.53
				TiO ₂ (μ -OBu ⁿ)	+2.36
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
μ -OBu ⁿ	-0.68	OBu ⁿ ₂ [OAc]	-0.54	OAc ₂ [OBu ⁿ ,OAc]	-0.93
		OBu ⁿ ₃ [OAc]	-0.57	OAc ₃ [OBu ⁿ ,OAc]	-0.85
		OBu ⁿ [μ_3 -O]	-0.51	OAc[μ -OBu ⁿ , μ -O]	-0.85
				OAc[μ_3 -O, μ_3 -O]	-0.81

Tableau III.3 : Signature électronique de la structure $Ti_6O_4(OBu^n)_8(OAc)_8$ à $T = 293K$. Paramètres globaux : $\langle EN \rangle = 13.68 V$, $e^2 \langle GH \rangle = 4.25 eV$, $\langle EB_{mol} \rangle = -23616,0 kJ.mol^{-1}$, $\langle GI \rangle = 24.5\%$ et $\langle ES \rangle = +2652,1 kJ.mol^{-1}$

Au niveau des groupes alkyle on notera que comme attendu les groupements méthyle des ponts acétate sont chargés positivement (+0.032) à l'exception du ligand OAc₂[OBuⁿ,OAc] qui possède une charge nulle. Il en est de même des groupements méthylène situés en alpha de l'oxygène qui présentent une charge variant de +0.003 (μ -OBuⁿ) à +0.050 (OBuⁿ [μ_3 -O]). On observe aussi une alternance de charge le long des chaînes alkyles avec une charge négative pour les groupements méthylène en position bêta qui redevient positive pour la position en gamma de l'oxygène. Les groupes méthyles terminaux des chaînes n-butoxy sont quant à eux trouvés tous légèrement positifs avec une charge comprise entre +0.005 (OBuⁿ₃[OAc]) et +0.008 (μ -OBuⁿ). Cette distribution de charge positive sur les méthylènes en alpha et les méthyles terminaux en interaction proche dans le réseau explique bien le caractère globalement déstabilisant observé pour la forme butoxy-birutilane.

3. Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$

Les trois cas précédents nous ont appris que les oxo-carboxylates de titane de forme birutilane se caractérisaient par une énergie de réseau légèrement positive liée à la formation de contacts de van der Waals courts entre groupements alkyles de même polarité. On peut bien évidemment se demander si cet état de fait est lié à la forme birutilane elle-même et si un changement de structure moléculaire ne pourrait pas conduire à une énergie de réseau négative. La synthèse d'un complexe de forme bitricyclane $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ par S.Doeuff et al. en 1989 (code GEQLAP dans la banque de données CSD) [3] nous donne l'opportunité de voir l'effet d'un changement du mode de liaison des octaèdres TiO_6 sur l'énergie de réseau et sur les densités électroniques des différents ligands. Tout d'abord, la nomenclature «bitricyclane» propre au laboratoire, peut être comprise en constatant que la structure se décompose naturellement en deux trimères liés par deux ponts μ -oxo, chaque trimère étant formé d'un cycle à 3 atomes de titane stabilisé par un pont μ_3 -oxo central. La figure III.7 montre comment il est possible de passer du trimère à la base de la forme TiO_2 rutilé au trimère de la forme bitricyclane par une rotation symétrique de l'octaèdre TiO_6 vers le dimère Ti_2O_{10} . On notera aussi que cette forme bitricyclane peut être identifiée dans deux polymorphes (hollandite et ramsdellite) de l'oxyde de titane TiO_2 . Le passage du trimère birutilane au trimère bitricyclane peut quant à lui être facilement expliqué via le remplacement des 2 ponts acétate externes par 2 ponts alcoxy, la conservation de la coordinence 6 du titane imposant alors le partage d'arête dans le cas de ponts alcoxy. Les deux structures se forment donc très probablement via le même mécanisme de dimérisation entre deux trimères ayant une forme imposée par le rapport acétate/titane, à savoir 4/3 pour la forme birutilane et 2/3 pour la forme bitricyclane.

Pour la modélisation de la densité électronique, nous avons utilisé les données structurales publiées en 1998 par N. Steunou et al. [5] et qui correspondent à un affinement à température ambiante avec $R = 5.2\%$. Les atomes d'hydrogène n'ayant pas été localisés, ils ont été ajoutés au moyen de la commande «**Structure→Edit→Full protonation**» suivie d'une minimisation de l'énergie stérique portant sur les 14 angles de torsion des groupements méthyle (la maille contient ici 2 unités hexamériques équivalentes). L'énergie stérique obtenue pour ce réseau après minimisation est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +6731,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -42379,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +2714,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -21190,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 2$ dans

le cristal, on peut comparer cette valeur trouvée pour $\langle EB_{\text{mol}} \rangle$ à la moitié de la valeur trouvée pour $\langle EB_{\text{net}} \rangle$, conduisant à une énergie de réseau très faiblement positive $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +0,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On voit donc ici clairement comment l'augmentation du nombre de groupements isopropoxy par rapport au nombre de ponts acétate stabilise nettement le réseau.

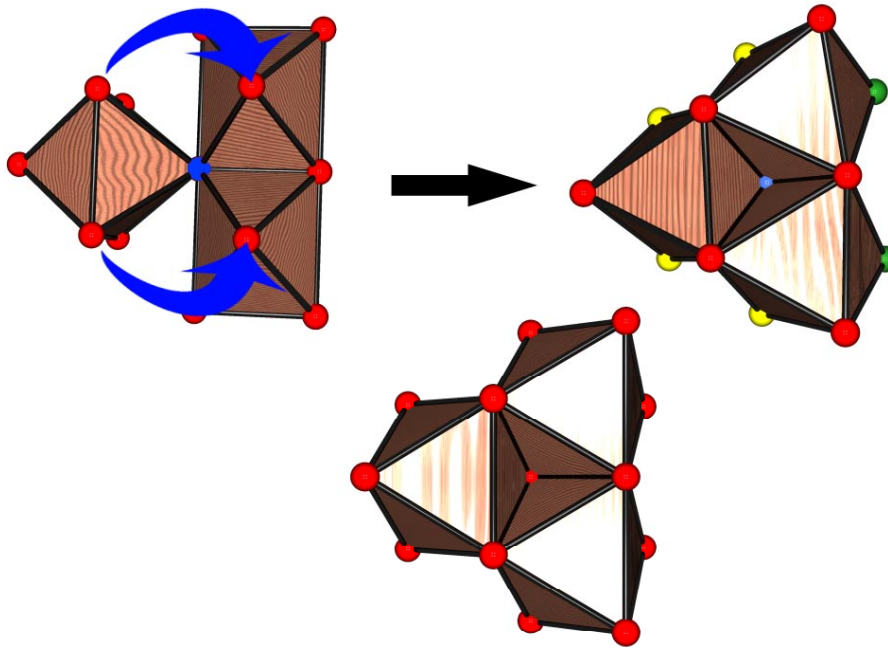


Figure III.7 : Haut : passage du trimère de la forme rutile (gauche) au trimère de la forme « bitricyclane » $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ (droite) par une rotation symétrique autour du pont μ_3 -oxo représenté en bleu. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux groupes μ -OAc, en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes OR et en vert les ponts μ -oxo liant deux trimères entre eux. Bas : le trimère Ti_3O_{13} de même topologie que celui de la forme bitricyclane formés par partage de trois arêtes autour d'un pont μ_3 -oxo tel qu'on le trouve dans les polymorphes TiO_2 « Hollandite » et « Ramsdellite ».

On remarquera aussi la forte augmentation de l'énergie stérique observée en passant de la forme isopropoxy-birutilane à la forme isopropoxy-bitricyclane due à l'augmentation du nombre de groupes isopropoxy et au partage d'arêtes entre octaèdres TiO_6 dans la forme bitricyclane. Cette forte compression stérique au niveau de l'hexamère isolé se traduit dans le réseau par un éloignement très significatif des motifs puisque la plus petite distance intermotif est maintenant de 245 pm au lieu de 228 pm pour la structure isopropoxy-birutilane. Le mécanisme de stabilisation du réseau est donc clair et peut être confirmé en isolant une chaîne d'hexamères se propageant par contact de van der Waals entre groupements isopropoxy et groupements méthyle des ponts acétate (figure III.8). Pour cela on génère une super maille à

partir du sous-groupe spatial P-1 telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$, et on ne considère dans cette nouvelle maille que deux unités hexamériques liées par le contact de van der Waals à 245 pm. L'énergie stérique correspondant à une telle chaîne isolée est $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +5664.4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -42380,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, soit une complète indifférence électrostatique. Afin d'analyser plus localement cet état de fait il nous faut maintenant calculer la signature électronique de cette structure isopropoxy-bitricyclane.

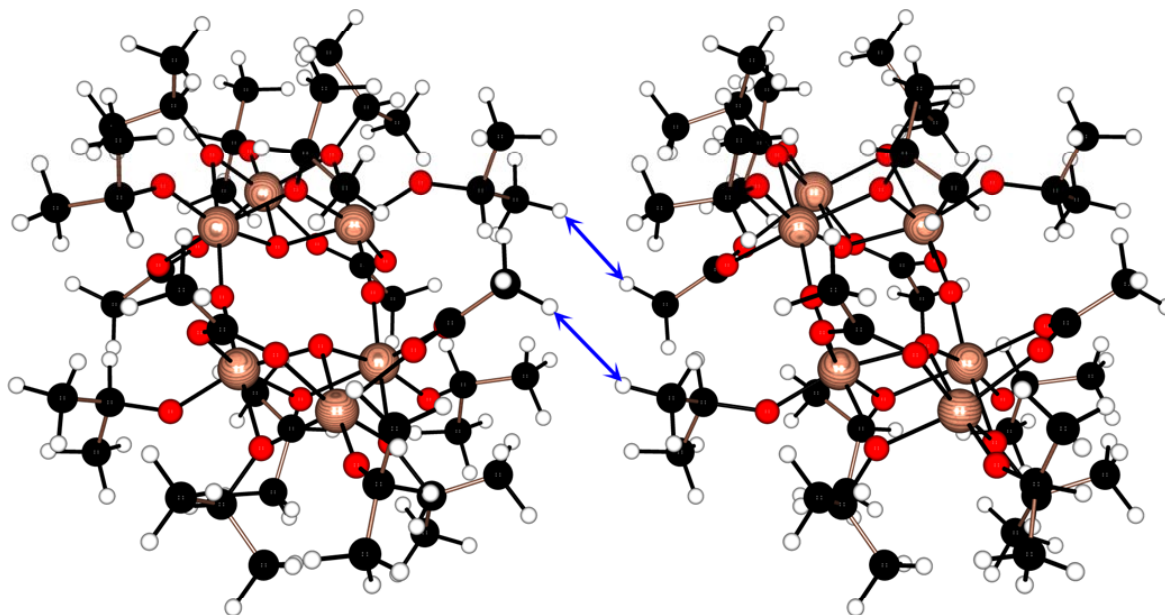


Figure III.8: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_4(OPr^i)_{12}(OAc)_4$ caractérisée par une compression stérique moyenne ($+117,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique indifférente ($\Delta E = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminale et d'un pont acétate (distance de 245 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

La nomenclature employée ici est basée sur le même principe que pour les structures birutilane en indiquant entre crochets le type de ligand trouvé en position *trans* du groupe considéré. Compte tenu de la présence d'un pseudo-plan de symétrie, il nous faut ici introduire deux nouveaux indices, L et S, la lettre « L » faisant référence à l'atome de titane présentant la distance Ti- μ -OPrⁱ la plus longue (220 pm) et la lettre « S » faisant référence à l'atome de titane où cette même liaison est légèrement plus courte (216 pm). Les trois atomes de titane non équivalents de cette structure bitricyclane seront donc notés TiO(OR)₃, Ti_LO₂(OR)₃ et Ti_SO₂(OR)₃, le nombre de ponts acétate se déduisant du fait que tous les atomes de titane se trouvent hexacoordinés. Toujours selon cette nomenclature les deux types de ponts acétate seront notés OAc_L[OAc, μ -OR] et OAc_S[OAc, μ -OR], tandis que les trois

types de ponts isopropoxy seront notés $\mu\text{-OPr}^i_L[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$, $\mu\text{-OPr}^i_S[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$ et $\mu\text{-OPr}^i[\text{OAc},\text{OAc}]$. Enfin, les trois types de groupements isopropoxy terminaux seront notés $\text{OPr}^i_L[\mu_3\text{-O}]$, $\text{OPr}^i_S[\mu_3\text{-O}]$ et $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}]$, l'absence d'indice L ou S faisant référence à l'atome de titane $\text{TiO}(\text{OR})_3$. A l'aide de ces conventions, le tableau III.4 montre comment se répartit la densité électronique entre les différents partenaires.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}$	-0.89	$\mu_2\text{-O}$	-0.81	$\text{TiO}(\text{OPr}^i)_3$	+2.450
				$\text{Ti}_L\text{O}_2(\text{OPr}^i)_3$	+2.305
				$\text{Ti}_S\text{O}_2(\mu\text{-OPr}^i)_3$	+2.309
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
$\mu\text{-OPr}^i[\text{OAc},\text{OAc}]$	-0.81	$\text{OPr}^i_L[\mu_3\text{-O}]$	-0.51	$\text{OAc}_L[\text{OAc},\mu\text{-OPr}^i]$	-0.84
$\mu\text{-OPr}^i_S[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$	-0.69	$\text{OPr}^i_S[\mu_3\text{-O}]$	-0.50	$\text{OAc}_S[\text{OAc},\mu\text{-OPr}^i]$	-0.84
$\mu\text{-OPr}^i_L[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$	-0.68	$\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}]$	-0.49		

Tableau III.4 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ à $T = 293\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.63\text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 4.67\text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -21190,4\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 23.1\%$ et $\langle ES \rangle = +2714,9\text{ kJ.mol}^{-1}$.

On notera que mise à part une nette réduction du caractère ionique par rapport à la forme birutilane, les contrastes de charge observés ont tous la même origine que discuté précédemment. Ainsi, le pont $\mu_3\text{-oxo}$ se distingue nettement du pont $\mu\text{-oxo}$ par sa densité de charge négative plus élevée, tandis que le même phénomène se reproduit au niveau des groupements isopropoxy pontants par rapport à ceux qui sont terminaux. Comme pour la structure birutilane l'atome de titane le plus appauvri en électrons s'avère être celui lié par un seul pont oxo, les deux autres apparaissant légèrement enrichis en densité électronique et virtuellement équivalents au vu du faible écart de distance relevé précédemment. La principale différence concerne le pont isopropoxy situé en *trans* des ponts acétate qui se caractérise par une très forte densité de charge négative presque égale à celle caractérisant un groupement carboxylate. C'est très probablement ce large déséquilibre de charge au niveau des ponts isopropoxy qui pourrait expliquer l'impossibilité de cristalliser à ce jour un éthoxy-bitricyclane ou un *n*-butoxy-bitricyclane. En effet on doit s'attendre à ce qu'une telle densité de charge négative attire à son voisinage tout donneur éventuel de protons présent en solution. Dans le cas d'une chaîne alcoxy linéaire, ce donneur de proton est probablement beaucoup plus proche du pont entraînant une meilleure solvataion et donc une cristallisation plus

difficile que dans le cas d'une chaîne alcoxy encombrée. Ce point est parfaitement corroboré par l'observation que contrairement à la structure birutilane, la cristallisation de l'isopropoxy-bitricyclane nécessite plusieurs semaines à température ambiante [3] ou bien un reflux prolongé à $T = 80^{\circ}\text{C}$ [5]. Ces conditions atypiques de cristallisation sont très probablement le signe d'une forte interaction entre le soluté et le solvant qui doit être vaincue avant de pouvoir former un réseau peu attractif sur le plan enthalpique.

L'analyse des charges trouvée au niveau des groupements méthyle explique quant à elle bien la raison pour laquelle les chaînes d'hexamères se propagent via des contacts de van der Waals entre méthyle des groupements isopropoxy terminaux et méthyle des ponts acétate. Ces derniers portent en effet comme dans le cas de la structure birutilane des charges globalement positives (+0.026) alors que les groupements méthyle des ligands isopropoxy terminaux sont comme attendus légèrement négatifs d'un côté (-0.001 à -0.011) et légèrement positifs de l'autre (+0.004 à +0.013). C'est probablement cette polarité mixte des chaînes isopropoxy terminales qui permet à la chaîne précurseur du cristal d'avoir une chance de se former en solution. Un telle polarité mixte ne pouvant exister dans le cas d'une chaîne linéaire, on comprend que la cristallisation ait beaucoup plus de mal à être amorcée dans le cas des éthoxy-bitricyclane ou des *n*-butoxy-tricyclane. On notera aussi que par opposition, les groupements méthyle des chaînes isopropoxy portent tous une charge globalement négative (-0.011 à -0.085) entraînant que l'empilement des chaînes dans le cristal est globalement déstabilisant. Ceci explique qu'au total on trouve une indifférence sur le plan enthalpique entre la molécule isolée et le réseau.

4. Signature électronique de la structure $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$

Jusqu'à présent nous avons essentiellement couvert les résultats de la littérature où l'on postule l'existence en solution de formes trimères donnant naissance par dimérisation aux formes birutilane et bitricyclane. Comme indiqué au chapitre II, une des contributions majeure de notre thèse a été de pouvoir isoler à l'état cristallin l'un de ces trimères hypothétiques, augmentant par la même la plausibilité des différents schémas proposés. Au vu de l'analyse précédente, le fait que nous ayons pu isoler ce trimère dans sa version isopropoxy n'est sûrement pas dû au hasard, et il semble fort probable que si un éthoxy-anatasane ou un *n*-butoxy-anatasane existe bien en solution, leur état de solvation les empêche sûrement de former un réseau peu attractif sur le plan enthalpique. La raison d'une telle nomenclature « anatasane » peut être comprise en notant que l'espèce isolée ici possède un rapport acétate

sur titane intermédiaire ($R = 1$) entre celui de la forme birutilane ($R = 4/3$) et celui de la forme bitricyclane ($R = 2/3$). La représentation en polyèdre (figure III.9) montre comment à l'aide d'une rotation unilatérale autour du pont μ_3 -oxo de type TiO_2 rutile, on obtient ce nouveau trimère qui présente la même topologie que les trimères identifiables dans la structure TiO_2 anatase, d'où le nom choisi pour identifier ce trimère.

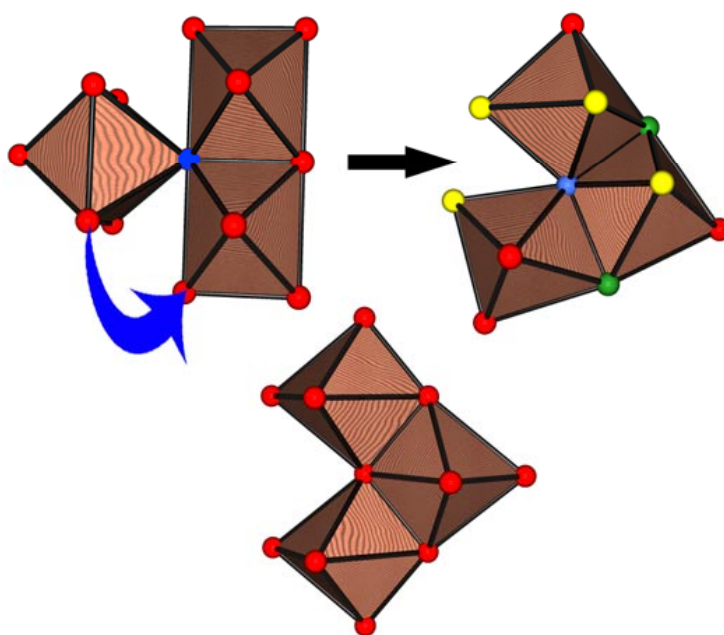


Figure III.9 : Haut : passage du trimère de la forme rutile (gauche) au trimère de la forme « anatasane » $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$ (droite) par une rotation unilatérale autour du pont μ_3 -oxo représenté en bleu. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux groupes μ -OAc, en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes OR et en vert les ponts isopropoxy. Bas : le trimère Ti_3O_{14} de même topologie que celui de la forme anatasane formé par partage de deux arêtes autour d'un pont μ_3 -oxo tel qu'on le trouve dans le polymorphe TiO_2 « anatase ».

Comme précédemment un tel passage du trimère birutilane au trimère anatasane peut être facilement expliqué via le remplacement d'un seul pont acétate externe par un pont alcoxy, la conservation de la coordinence 6 du titane imposant alors le partage d'une arête au lieu de deux dans le cas du tricyclane. Pour la modélisation de la densité électronique, nous noterons que cette structure qui cristallise avec le groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$ et affinée à $T = 173 \text{ K}$ jusqu'à $R = 4,8\%$ présente un désordre positionnel au niveau d'une chaîne isopropoxy pontante qui nous a obligé à ne retenir que l'une des deux possibilités. L'atome d'hydrogène présent sur le groupement méthine de cette chaîne n'ayant pas été localisé par diffraction nous l'avons rajouté par minimisation de l'énergie stérique. L'énergie stérique obtenue pour le réseau bâti à

partir de ce trimère anatasane est $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +8041,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -46752,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +1405,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -11690,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 4$ dans le cristal, on peut comparer cette valeur trouvée pour $\langle EB_{\text{mol}} \rangle$ au quart de la valeur trouvée pour $\langle EB_{\text{net}} \rangle$, conduisant comme attendu à une énergie de réseau faiblement positive $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle / 4 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = +2,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le fait d'obtenir une valeur intermédiaire entre celle caractérisant la forme bitricyclane ($\Delta E = +0,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et celle caractérisant la forme isopropoxy-birutilane ($\Delta E = +12,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est en parfaite cohérence avec la valeur intermédiaire du rapport $R = \text{acétate/titane}$ ($2/3 < 1 < 4/3$). Une analyse fine de la structure montre que les contacts de van der Waals les plus courts (223 pm) impliquent ici comme dans le cas du bitricyclane un groupement méthyle d'un pont acétate et un groupement méthyle d'un ligand isopropoxy terminal (figure III.10).

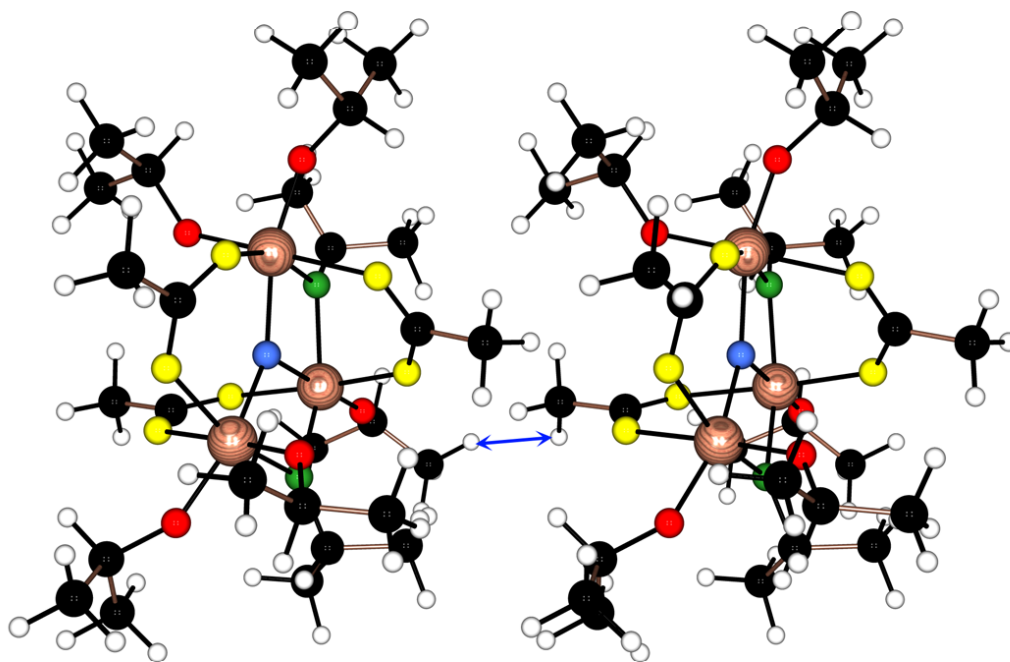


Figure III.10: Chaîne de trimères $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$ caractérisée par une compression stérique assez forte ($+220,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique très légèrement stabilisante ($\Delta E = -0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminale et d'un pont acétate (distance de 223 pm entre les deux extrémités de la flèche bleue).

L'isolement d'une telle chaîne de trimères se fait comme dans le cas du bitricyclane en générant une super maille à partir du sous-groupe spatial P-1 telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$, et en ne considérant dans cette nouvelle maille que deux unités trimériques liées par le contact de van der Waals à 223 pm. L'énergie stérique correspondant à une telle chaîne isolée

est $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +3250,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -23382,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart très légèrement stabilisant $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = -0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}$	-0.93	$\text{OPr}_L^1[\text{OAc}]$	-0.539	$\text{TiO}(\text{OPr}^1)_3$	+2.39
		$\text{OPr}_S^1[\text{OAc}]$	-0.549	$\text{Ti}_L\text{O}(\text{OPr}^1)_3$	+2.58
				$\text{Ti}_S\text{O}(\text{OPr}^1)_3$	+2.59
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
$\mu\text{-OPr}_S^1[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$	-0.732	$\text{OPr}_S^1[\mu_3\text{-O}]$	-0.502	$\text{OAc}[\mu\text{-OR},\mu\text{-OR}]$	-0.870
$\mu\text{-OPr}_L^1[\mu\text{-O},\mu\text{-OR}]$	-0.722	$\text{OPr}_L^1[\mu_3\text{-O}]$	-0.501	$\text{OAc}_L[\text{OAc},\text{OPr}^1]$	-0.862
		$\text{OPr}^1[\mu_3\text{-O}]$	-0.500	$\text{OAc}_S[\text{OAc},\text{OPr}^1]$	-0.849

Tableau III.5 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{OAc})_3$ à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.63 \text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 5,66 \text{ eV}$, $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -11690,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 22.2\%$ et $\langle ES \rangle = +1405,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Il nous faut maintenant proposer une nomenclature pour les différents ligands de cette forme anatasane afin de pouvoir discuter de sa répartition de charges. Pour cela on considère le pont acétate $\text{OAc}[\mu\text{-OR},\mu\text{-OR}]$ possédant en position *trans* deux ponts isopropoxy. La légère asymétrie de ce pont nous permet d'introduire comme précédemment deux indices, L et S, la lettre « L » faisant référence à l'atome de titane $\text{Ti}_L\text{O}(\text{OR})_3$ présentant la distance $\text{Ti}-\mu\text{-OAc}$ la plus longue (207 pm) et la lettre « S » faisant référence à l'atome de titane $\text{Ti}_S\text{O}(\text{OR})_3$ où cette même liaison est légèrement plus courte (205 pm). Le troisième atome de titane de cette structure anatasane est quant à lui noté $\text{TiO}(\text{OR})_3$, sans indice. Comme toujours, le nombre de ponts acétate se déduit aisément de ces notations du fait que tous les atomes de titane se trouvent hexacoordinés. Toujours selon cette nomenclature les deux autres types de ponts acétate seront notés $\text{OAc}_L[\text{OAc},\text{OR}]$ et $\text{OAc}_S[\text{OAc},\text{OR}]$, tandis que les deux types de ponts isopropoxy seront notés $\mu\text{-OPr}_L^1[\text{OAc},\mu\text{-OR}]$ et $\mu\text{-OPr}_S^1[\text{OAc},\mu\text{-OR}]$. Enfin, les cinq types de groupements isopropoxy terminaux seront notés $\text{OR}[\mu_3\text{-O}]$, $\text{OR}_L[\mu_3\text{-O}]$, $\text{OR}_S[\mu_3\text{-O}]$, $\text{OR}_L[\text{OAc}]$ et $\text{OR}_S[\text{OAc}]$. À l'aide de ces conventions, le tableau III.5 indique comment se répartit la densité électronique entre les différents partenaires.

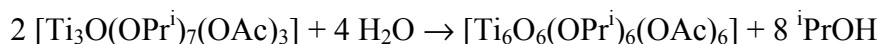
Au niveau des paramètres globaux on notera la quasi-invariance de l'électronégativité moyenne par rapport au dérivé bitricyclane qui contraste avec un gap HOMO-LUMO nettement plus large associé à un caractère ionique globalement plus bas. Les contrastes de charges amènent quant à eux plusieurs commentaires. Tout d'abord au niveau du pont $\mu_3\text{-oxo}$

on remarquera que sa charge négative se rapproche plus de la forme birutilane que de la forme bitricyclane. Ensuite au niveau des atomes de titane, on remarque l'effet électro-donneur très net des ponts isopropoxy par opposition à l'effet électro-attracteur du pont acétate. Cet effet existait en fait déjà dans les autres structures de forme birutilane ou bitricyclane, mais il était masqué par le fait que l'un des atomes de titane ne présentait pas la même sphère de coordination que les deux autres. Ici, les trois atomes de titane partagent le même environnement chimique (un pont μ_3 -oxo, deux ponts acétate et trois groupements isopropoxy) et donc l'effet peut être mieux mis en évidence. Comme dans les deux autres structures, on retrouve que les ligands situés en position *trans* par rapport aux ponts acétate possèdent systématiquement une densité de charge négative plus importante. Ceci signifie donc que le pont acétate fonctionne comme un groupe électro-attracteur uniquement lorsqu'il est directement lié à un atome donné. Il devient manifestement plutôt électro-donneur lorsque deux liaisons chimiques séparent les sites en interaction. Les ponts acétate et les groupements alcoxy terminaux semblent quant à eux assez peu affectés par le mode de liaison entre les octaèdres TiO_6 restant toujours à la limite de l'ionicité totale pour les premiers et au voisinage d'une ionicité de 50% pour les seconds. Un moyen très efficace d'augmenter la densité électronique sur ces groupes est de les mettre soit en position pontante, soit en position *trans* par rapport aux ponts acétate. Réciproquement on minimisera leur densité en électrons en les plaçant plutôt en position *trans* par rapport aux ponts oxo. Enfin, au niveau des charges globales sur les groupements méthyle elles sont toutes trouvées positives entre +0.022 ($\text{OAc}[\mu\text{-OPr}^i, \mu\text{-OPr}^i]$) et +0,026 pour les ponts acétate et négatives de -0,034 à -0,017 pour les ponts isopropoxy. Six groupes méthyle des ligands terminaux présentent une polarité mixte allant de -0,013 à +0,014, tandis que quatre autres ($\text{OPr}_S^i[\mu_3\text{-O}]$ et $\text{OPr}_L^i[\mu_3\text{-O}]$) sont portent une faible charge positive allant de +0,004 à +0,010. Ces faibles contrastes de charge positifs et négatifs en différents points de la molécule sont la raison pour laquelle le réseau apparaît très légèrement déstabilisé par rapport à la molécule isolée.

5. Signature électronique de la structure $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OAc})]_6$

Toujours au cours de ce travail, nous avons eu la chance de pouvoir isoler un autre complexe présentant le même rapport acétate sur titane que dans la forme anatasane ($R = 1$) mais enrichi en ponts μ_3 -oxo ($H = 1$ au lieu de $H = 1/3$). La figure III.11 montre cette structure appelée « hexaprismane » au laboratoire en raison de sa configuration très caractéristique de prisme droit à base hexagonale formée lorsque l'on se limite aux six atomes

de titane et les six ponts μ_3 -oxo. On remarquera aussi que cette structure peut être considérée comme un dimère de condensation par arête de la forme anatasane puisqu'elle dérive de cette dernière par remplacement des deux ponts isopropoxy et de deux ligands isopropoxy terminaux par deux ponts μ_3 -oxo :



La plausibilité de ce schéma de condensation est corroborée par le fait que le mode d'enchaînement des octaèdres TiO_6 ne change pas au cours de l'hydrolyse et par le fait que les ponts isopropoxy doivent être sélectivement protonés au vu de leur forte densité de charge négative (tableau III.5).

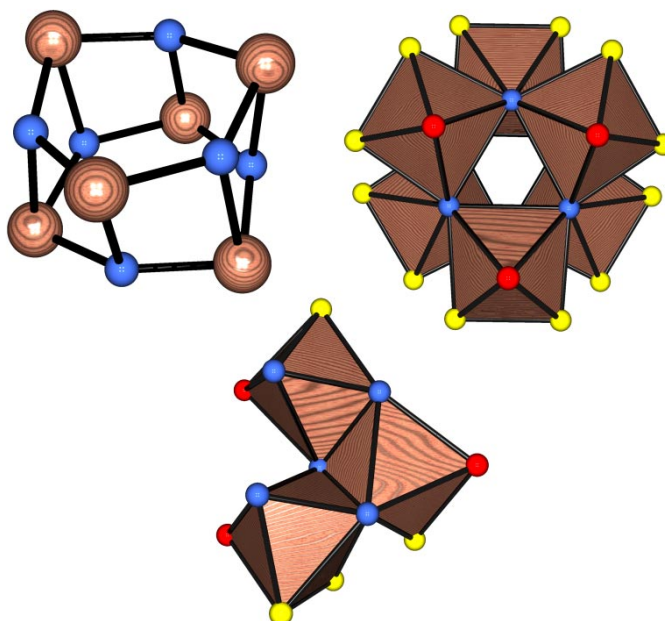


Figure III.11 : Haut : analyse polyédrique de la forme « hexaprismane » $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_6$ montrant le prisme droit à base hexagonale généré en se limitant aux atomes de titane et aux ponts μ_3 -oxo représentés en bleu à gauche et la figure complète à droite. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux groupes μ -OAc et en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes terminaux OR. Bas : mise en évidence d'un trimère Ti_3O_{14} de même topologie que celui de la forme anatasane obtenu en ne considérant que la moitié de la structure et présentant le même mode d'enchaînement des octaèdres TiO_6 que dans le polymorphe TiO_2 « anatase ».

Pour la modélisation de la densité électronique dans cette nouvelle structure, on notera que cette structure qui cristallise avec le groupe spatial P-1 et affinée à $T = 173 \text{ K}$ jusqu'à $R = 5.5\%$ possède deux hexamères non-équivalents par symétrie dans la maille. Si le premier hexamère est trouvé parfaitement ordonné, le deuxième présente quant à lui un désordre positionnel au niveau de quatre chaînes isopropoxy terminales qui nous a obligé à ne retenir

qu'une conformation sur les quatre possibles. Les atomes d'hydrogène ayant été ici tous localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å. L'analyse énergétique de ce réseau a finalement conduit à une énergie stérique $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +4362,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -37681,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction des deux motifs non-équivalents $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_6$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}}(\text{W}) \rangle = +1347,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}}(\text{W}) \rangle = -18801,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le premier basé sur les atomes Ti1 à Ti3 et $\langle ES_{\text{mol}}(\text{S}) \rangle = +1489,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}}(\text{S}) \rangle = -18863,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le second basé sur les atomes Ti4 à Ti6. Les labels W et S sont utilisés ici pour indiquer que l'hexamère « S » est significativement plus stable que l'hexamère « W ». Puisque $Z = 2$ dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = [\langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}}(\text{W}) \rangle - \langle EB_{\text{mol}}(\text{S}) \rangle] / 2 = -8,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le fait que l'on récupère une énergie de réseau négative alors qu'elle était toujours trouvée faiblement positive dans les autres structures est ici remarquable. L'état condensé est donc enthalpiquement plus stable que l'état isolé. Une première explication pourrait être que cette structure présente un rapport oxo sur titane H égal au rapport acétate sur titane R, alors que dans tous les autres cas de figure, on avait $H < R$. Une deuxième explication pourrait être que contrairement aux autres structures, il y a ici deux motifs indépendants dans la maille. Une analyse plus fine de la structure est donc indispensable pour élucider ce point.

Une première approche du problème consiste à ne retenir dans la maille que l'un des deux hexamères. La figure III.12 montre la chaîne qui persiste dans le cristal si l'on ne conserve que l'hexamère de type « W ». Le plus court contact de van der Waals (226 pm) est ici observé entre un groupement méthyle d'un pont acétate et un groupe méthyle d'un ligand isopropoxy. L'énergie stérique correspondant à une telle chaîne est $\langle ES_{\text{net}}(\text{W}) \rangle = +1768,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}}(\text{W}) \rangle = -18810,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart très nettement stabilisant $\Delta E = \langle EB_{\text{net}}(\text{W}) \rangle - \langle EB_{\text{mol}}(\text{W}) \rangle = -9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La figure III.13 montre l'autre chaîne présentant un contact de van der Waals similaire mais légèrement plus long (229 pm) obtenue en ne retenant que l'hexamère de type « S » dans la maille.

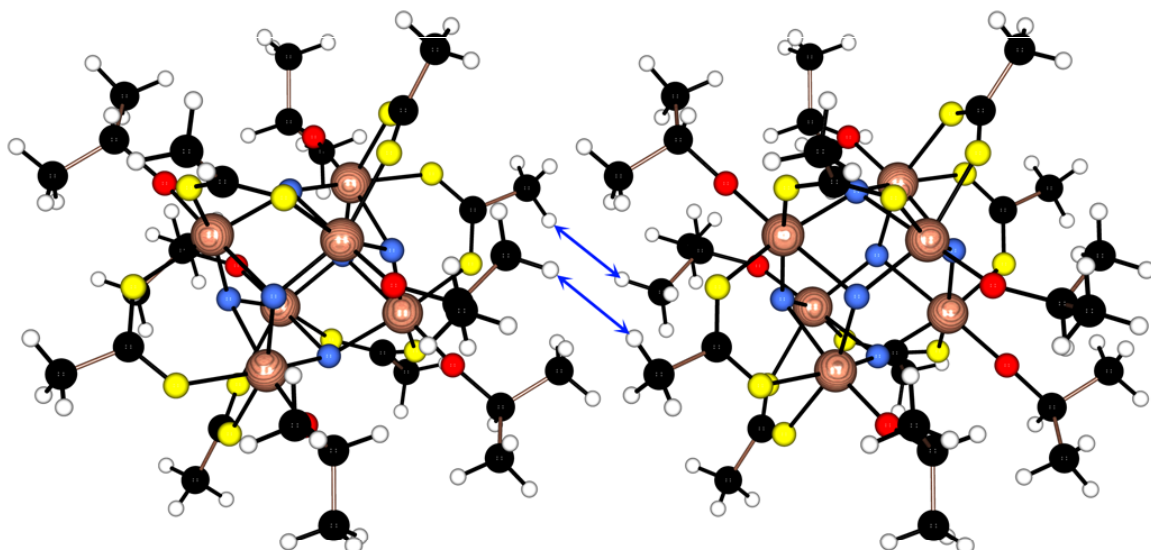


Figure III.12: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_6(OPr^i)_6(OAc)_6$ de type « W » caractérisée par une compression stérique assez forte ($+210,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique très nettement stabilisante ($\Delta E = -9,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminale et d'un pont acétate (distance de 226 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

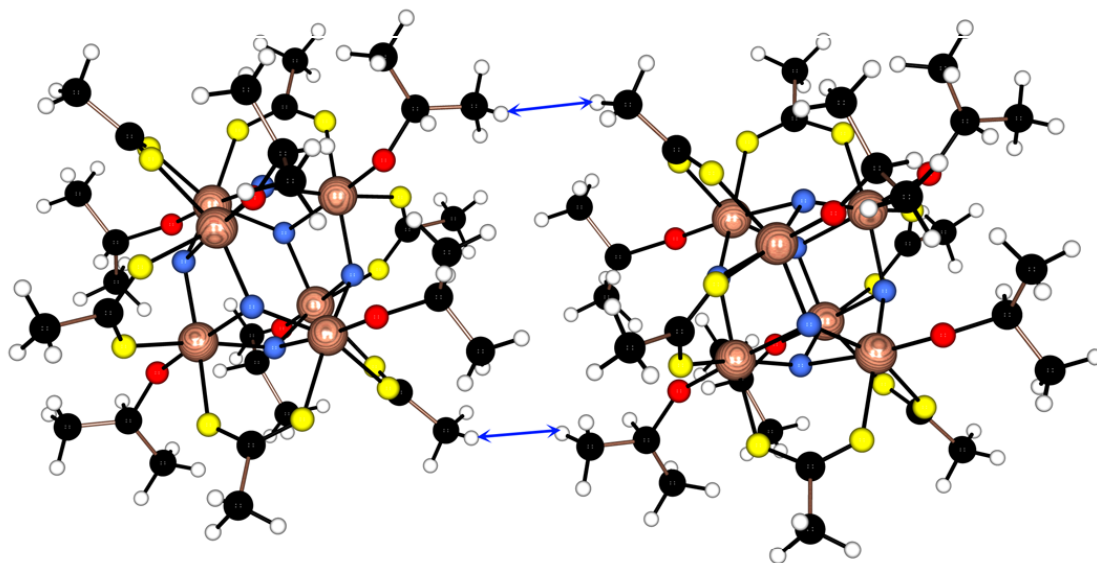


Figure III.13: Chaîne d'hexamères $Ti_6O_6(OPr^i)_6(OAc)_6$ de type « S » caractérisée par une compression stérique assez forte ($+154,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique très nettement stabilisante ($\Delta E = -13,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminale et d'un pont acétate (distance de 229 pm entre les deux extrémités des flèches bleues).

L'énergie stérique correspondant à cette nouvelle chaîne est $\langle ES_{\text{net}}(S) \rangle = +1798,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, associée à une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}}(S) \rangle = -18876,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ correspondant à un écart encore plus stabilisant que le précédent $\Delta E = \langle EB_{\text{net}}(S) \rangle - \langle EB_{\text{mol}}(S) \rangle = -13,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ces deux types de chaînes coexistant dans le cristal, on peut se demander si elles interagissent entre elles de manière stabilisante ou déstabilisante. Pour cela nous avons généré une super maille de la structure contenant les deux hexamères de type S et W telle que $a' = 2a$, $b' = 2b$ et $c' = 2c$, et nous n'avons considéré dans cette nouvelle maille que deux unités hexamériques de type S et W liées par un contact de van der Waals à 242 pm (figure III.14).

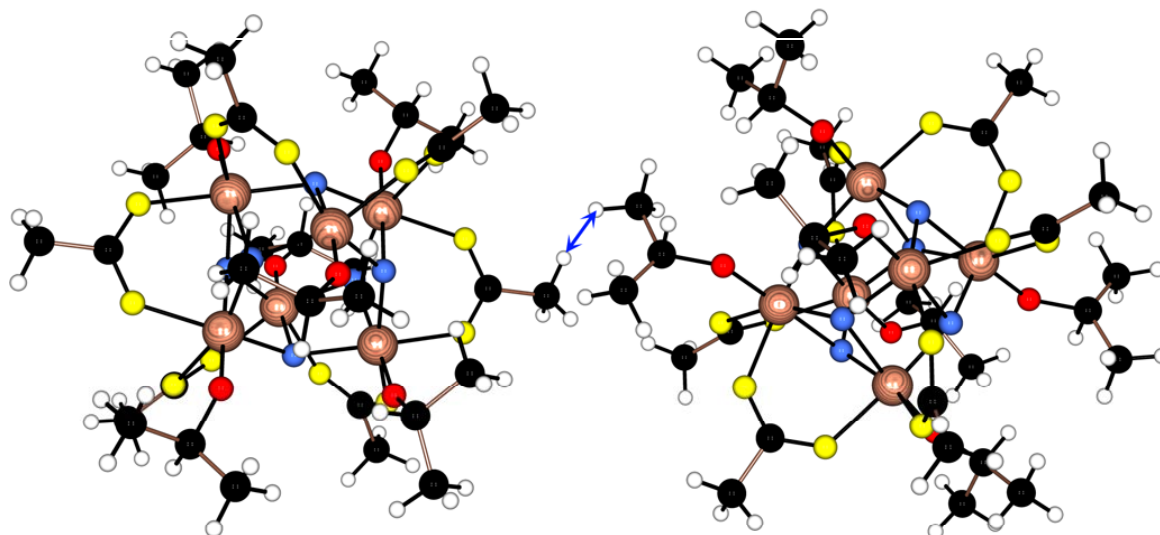


Figure III.14: Chaîne d'hexamères mixtes $Ti_6O_6(OPr^i)_6(OAc)_6$ de type « S » et « W » caractérisée par une faible compression stérique ($+41,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et une interaction électrostatique faiblement déstabilisante ($\Delta E = +2,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre groupements méthyle d'une chaîne isopropoxy terminale et d'un pont acétate (distance de 242 pm entre les deux extrémités de la flèche bleue).

Afin de mieux comprendre ces différences d'énergie au niveau des empilements dans le réseau nous avons calculé la signature électronique de chacun des deux hexamères. Vu qu'ici les environnements chimiques sont très proches ne différant que sur le plan métrique nous avons identifié chaque atome de titane en considérant au niveau des ponts μ_3 -oxo la distance Ti-O la plus longue. Des labels L, M et S ont été ensuite appliqués pour signifier une longueur de liaison Ti-O respectivement courte (S = 214,7 pm), moyenne (M = 215,2 pm) ou longue (L = 215,8 pm) dans le cas de l'hexamère de type « W ». Comme dans les autres structures, les crochets indiquent le type de ligand trouvé en position *trans* par rapport au ligand considéré. Le tableau III.6 montre la répartition des charges entre les différents ligands dans l'hexamère de type « W ».

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_M$	-0.868			$\text{Ti}_M\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.155
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.864			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.154
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.864			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.144
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_L]$	-0.526	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_S, \mu_3\text{-O}_S]$	-0.781
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_M]$	-0.511	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_L, \mu_3\text{-O}_L]$	-0.779
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_S]$	-0.481	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_M, \mu_3\text{-O}_M]$	-0.778

Tableau III.6 : Signature électronique de l'hexamère $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_6$ de type « W » à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.63\text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 5,18\text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -18801,0\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 23.6\%$ et $\langle ES \rangle = +1347,9\text{ kJ.mol}^{-1}$.

Comme attendu on observe une grande homogénéité au vu de la forte similarité des environnements chimiques. Au niveau des atomes de titane, on notera la forte réduction de charge par rapport aux autres structures. Le même phénomène est observé au niveau des ponts acétate et des ponts μ_3 -oxo tandis que les ligands isopropoxy terminaux restent vissés à leurs caractères ioniques proches de 50%. Au niveau des groupements méthyles des ponts acétate, ils sont tous trouvés globalement positifs à +0.04, ainsi que les deux groupes méthyles du ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_S]$ à +0.01. En revanche on observe une polarité mixte à peu près identique à (+0.02, -0.02) pour les deux autres ligands isopropoxy. Le contact court à 226 pm observé sur la figure III.12 correspond ici à une interaction de van der Waals entre le groupe méthyle négativement chargé (-0.018) du ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_M]$ et le groupe méthyle positivement chargé (+0.039) du pont acétate $\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_M, \mu_3\text{-O}_M]$, ce qui explique parfaitement l'aspect stabilisant observé.

Pour ce qui concerne l'autre hexamère de type « S » dont la distribution de charges est donnée dans le tableau III.7, les labels L, M et S correspondent ici aux distances (S = 214,7 pm), moyenne (M = 214,9 pm) et longue (L = 217,0 pm). Une comparaison avec le tableau III.6 montre la très grande similarité des charges avec cependant certaines inversions au niveau des labels S, M et L indiquant que d'autres facteurs que les distances influent sur ces distributions de charge. Comme précédemment les groupements méthyles des ponts acétate sont trouvés tous globalement positifs à +0.04, ainsi que les deux groupes méthyles du ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_S]$ à (+0.004, +0,017). En revanche les deux autres ligands isopropoxy se différencient ici avec le ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_L]$ à (-0.000, +0.010) et le ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{-O}_M]$ à (-0.008, +0.009). De manière surprenante, le contact court à 229 pm observé sur la figure III.13

correspond ici à une interaction de van der Waals entre le groupe méthyle positivement chargé (+0.009) du ligand $\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_M]$ et le groupe méthyle positivement chargé (+0.038) du pont acétate $\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_M, \mu_3\text{-O}_M]$. La raison d'un tel état de fait est l'existence d'un autre contact assez court à 234 pm impliquant l'autre groupe méthyle négativement chargé (-0.008) du ligand $\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_M]$ et le groupement méthine positivement chargé à +0.034 du ligand $\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_L]$. Ce même groupe méthyle du ligand $\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_M]$ de l'hexamère de type « S » est d'ailleurs aussi responsable du contact à 242 pm plutôt déstabilisant observé figure III.14 avec le groupe méthyle positivement chargé (+0.039) du pont acétate $\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_M, \mu_3\text{-O}_M]$ de l'hexamère de type « W ».

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.868			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^{\text{i}})$	+2.159
$\mu_3\text{-O}_M$	-0.867			$\text{Ti}_M\text{O}_3(\text{OPr}^{\text{i}})$	+2.156
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.865			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^{\text{i}})$	+2.144
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_S]$	-0.522	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_M, \mu_3\text{-O}_M]$	-0.781
		$\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_L]$	-0.514	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_L, \mu_3\text{-O}_L]$	-0.780
		$\text{OPr}^{\text{i}}[\mu_3\text{-O}_M]$	-0.481	$\text{OAc}[\mu_3\text{-O}_S, \mu_3\text{-O}_S]$	-0.778

Tableau III.7 : Signature électronique de l'hexamère $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^{\text{i}})_6(\text{OAc})_6$ de type « S » à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.63 \text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 5,18 \text{ eV}$, $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -18863,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 23.6\%$ et $\langle ES \rangle = +1489,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Ceci montre le danger qu'il y a à analyser des interactions de van der Waals en utilisant uniquement des critères de distance. Ces interactions étant de nature multicentriques il vaut mieux se baser sur les chiffres produits par le logiciel PACHA qui eux prennent en compte toutes les interactions jusqu'à l'infini et ne se limitent donc pas à considérer le contact de van der Waals le plus court.

6. Discussion et conclusion:

Ce chapitre nous a permis via l'étude électronique de cinq structures d'oxo-alcoxy-acétates de titane $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^{\text{i}})_8(\text{OAc})_8$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu})_8(\text{OAc})_8$, $[\text{TiO}(\text{OPr}^{\text{i}})(\text{OAc})]_6$ et $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^{\text{i}})_7(\text{OAc})_3$ de mieux comprendre les mécanismes de condensation à l'oeuvre dans ce type de chimie. Sur le plan structural, nous avons montré que

les 4 types structuraux majeurs (birutilane, bitricyclane, anatasane et hexaprismane) pouvaient tous être déduits du trimère représenté à gauche de la figure III.1 via des rotations ou des basculements de l'octaèdre TiO_6 isolé vers le dimère Ti_2O_{10} . Ainsi une rotation de 45° sans basculement produit le trimère détecté dans la forme birutilane (figure III.1). Une rotation de 45° avec basculement vers une arête produit le trimère détecté dans les formes anatasane et hexaprismane (figure III.9). Enfin un basculement vers deux arêtes non coplanaires sans rotation produit le trimère détecté dans la forme bitricyclane (figure III.7). De par sa nature bidentate et pontante, le ligand acétate permet d'éviter le partage excessif d'arêtes qui est lui favorisé par la présence de ponts alcoxy. On conçoit donc que la structure du motif final soit fortement conditionnée par le rapport acétate sur titane puisque toutes les substitutions se font apparemment entre ponts acétate et ponts alcoxy. Ce point est parfaitement corroboré par les calculs de densité électronique qui nous ont appris que ces deux types de ponts se distinguaient systématiquement par une densité de charge négative plus élevée par rapport aux groupements alcoxy terminaux et étaient donc les plus aptes à attirer le proton catalyseur de toutes ces transformations en solution. On notera aussi que ces deux ligands ont dans le pont μ_3 -oxo un compétiteur puissant pour la capture du proton. Toutefois avec sa caractéristique géométrique formée de deux liaisons Ti-O courtes et une plus longue, il y a fort à parier que celle qui cède lors de la protonation soit la Ti-O longue, les deux autres étant peu affectées. Le pont μ_3 -oxo agit donc plus comme réservoir à proton que comme moteur du mode de partage entre arêtes et sommets induits par les ponts acétate ou alcoxy.

Un autre point intéressant est que toutes les formes trimères invoquées peuvent aussi être identifiées dans les différents polymorphes de l'oxyde de titane TiO_2 . On notera que dans la brookite non mentionnée ci-dessus on trouve la moitié des ponts μ_3 -oxo en configuration rutilite et l'autre moitié en configuration anatase. De même dans le polymorphe TiO_2 -B lui aussi non mentionné on notera la présence de ponts μ -oxo également identifiables dans les structures birutilane et bitricyclane ainsi que des ponts μ_3 -oxo de même topologie que dans l'anatase. En revanche le pont μ_4 -oxo présent dans cette structure TiO_2 -B ne semble pas apparaître avec ces oxo-alcoxyacétates de titane bien qu'il puisse être formellement dérivé du trimère de l'anatase par ajout d'un octaèdre TiO_6 supplémentaire. On notera ainsi sa présence dans un oxo-alcoxyformate de titane $Ti_4O_2(OPr^i)_{10}(HCOO)_2$ (Boyle et al., 1998) [18], ce qui montre que cet oxyde n'échappe finalement pas à la règle. Ces considérations donnent une excellente cohérence à notre approche car que l'on soit à l'état moléculaire d'oxo-alcoxyacétate ou en réseau réticulé TiO_2 nous avons toujours affaire localement à des octaèdres TiO_6 devant partager des arêtes ou de sommets.

Un autre aspect marquant des oxo-alcoxyacétate de titane est l'aspect déstabilisant associé aux interactions de van der Waals entre groupes méthyle nécessaire à l'établissement d'un réseau moléculaire. Comme nous l'avons clairement montré l'origine de cette déstabilisation lors du passage du motif isolé au réseau est lié à la charge globalement positive des groupes méthyle appartenant aux ponts acétate. Sur le plan chimique cette charge positive est évidemment liée à l'effet électro-attracteur bien connu du groupe carboxylate sur tout groupement auquel il se trouve directement lié. Ce qui est vrai pour les groupes méthyle est également vrai pour les atomes de titane qui subissent eux aussi de plein fouet cet appauvrissement de la densité électronique, beaucoup plus marqué chez eux en raison de leur bien plus grande polarisabilité. Un groupement alcoxy linéaire a très peu de possibilités, surtout lorsqu'il est de type éthoxy, pour aligner des zones à densité de charge négative face à cet aspirateur à électrons qu'est le groupement carboxylate. Le groupement *n*-butoxy avec sa chaîne à charge alternée est déjà mieux équipé, mais il lui manque cette puissance stérique nécessaire pour lutter efficacement contre les forces de compaction à l'œuvre dans un réseau. De ce point de vue, le groupement isopropoxy est de loin le partenaire idéal car il possède un fort encombrement stérique lié à la présence de ces groupements méthyle géminés et qui empêchent donc des contacts de van der Waals trop courts qui augmentent le caractère déstabilisant de l'empilement en réseau. Ce groupe a aussi contrairement aux groupes éthoxy la possibilité de présenter une bipolarité intéressante au niveau de ses deux groupements méthyle. En effet si la disposition spatiale est favorable l'un des deux méthyle géminés peut s'appauvrir en électrons alors que l'autre au contraire s'enrichit. On obtient ainsi un petit dipôle électrique qui permet de satisfaire aux exigences polaires positives des groupes méthyle liés aux ponts carboxylate. La structure hexaprismane est celle qui se prête de loin le mieux à ce petit jeu grâce probablement à un rapport stoechiométrique extrêmement harmonieux entre atomes de titane, ponts μ_3 -oxo, ponts acétate et ligands alcoxy terminaux. On comprend aussi probablement mieux la raison pour laquelle de nombreuses structures d'oxo-alcoxy-carboxylates de titane sont obtenues dans la version isopropoxy, les formes éthoxy ou *n*-butoxy étant nettement plus rares.

Toujours à propos des mouvements de densité électronique, une autre règle générale a pu être identifiée, à savoir que l'effet électro-attracteur des groupes carboxylate est limité aux atomes et groupes directement liés à ces derniers. Dès qu'une autre liaison s'interpose, on observe plutôt une accumulation de la densité électronique et non plus une déplétion (effet électro-donneur). Ceci se produit particulièrement lorsque c'est l'atome de titane qui joue le rôle de séparateur et plus particulièrement pour des positions situées en *trans* l'une de l'autre.

On notera toutefois que l'amplitude de ces mouvements d'électrons est cependant nettement plus faible que celle provoquée par le déplacement d'un ligand d'une position terminale à une position pontante et qui aboutit toujours à une nette accumulation de charge négative pour les sites pontants.

Un autre point important de comparaison entre ces structures consiste à les classer par ordre d'énergie croissante en ramenant toutes les valeurs calculées à un atome de titane. On trouve ainsi le classement suivant : anatasane (+468 kJ.mol⁻¹) > bitricyclane (+452 kJ.mol⁻¹) > butoxy-birutilane (+442 kJ.mol⁻¹) > isopropoxy-birutilane (+331 kJ.mol⁻¹) > hexaprismane (+237 kJ.mol⁻¹) > éthoxy-rutilane (+218 kJ.mol⁻¹). S'il n'est guère surprenant de constater que l'énergie stérique augmente avec le nombre d'arêtes partagées on remarque néanmoins que la forme hexaprismane tire très bien son épingle du jeu au vu qu'elle conjugue le fait de ne pas avoir de ponts par sommets et d'exister dans une version isopropoxy possédant un groupe alkyle réputé pour son encombrement stérique. Arriver dans ces conditions à faire presque jeu égal avec la forme éthoxy-birutilane qui possède plus de liaisons par sommets que par arêtes et qui possède en prime un ligand très peu exigeant sur le plan stérique est tout à fait remarquable. De ce point de vue on peut dès maintenant prédire que cette forme hexaprismane soit systématique privilégiée dès que l'on procédera à des substitutions au niveau du groupement méthyle des ponts acétate. Parmi les autres points de comparaison disponibles, on notera que le moins utile est l'électronégativité moyenne qui varie très faiblement de 13,63 eV pour les formes hexaprismane, bitricyclane et anatasane à 13,74 eV pour la forme éthoxy-birutilane. Les formes isopropoxy-birutilane et *n*-butoxy-birutilane ont quant à elles la même valeur intermédiaire de 13,68 eV. Par comparaison les oxydes de titane TiO₂ sont des composés présentant une électronégativité moyenne variant dans une gamme beaucoup plus large : baddeleyite (4,8 eV) < TiO₂-B (5,6 eV) < TiO₂-II (5,7 eV) < rutil (5,8 eV) < brookite (5,9 eV) < anatase (6,0 eV) < ramsdellite (6,7 eV) < hollandite (7,1 eV). Il n'est donc pas exagéré de dire que dans les oxo-alcoxyacétate de titane la partie organique domine complètement le potentiel chimique des électrons. Comme nous avons déjà eu l'occasion de le noter des valeurs élevées de l'électronégativité moyenne sont caractéristiques de molécules formant des liaisons plutôt covalentes. Ceci est confirmé par l'indice d'ionicté globale <GI> qui donne le classement suivant : anatasane (22,2%) < bitricyclane (23,1%) < hexaprismane (23,6%) < isopropoxy-birutilane (24,1%) < *n*-butoxy-birutilane (24,5%) < éthoxy-birutilane (26,1%). Comme attendu, l'ionicté est nettement plus forte dans les oxydes de titane TiO₂ et varie dans l'ordre : ramsdellite (39,0%) < hollandite

(39,1%) < brookite \approx rutile (40,7%) < anatase (40,9%) < TiO₂-II (41,0%) < TiO₂-B (42,2%) < baddeleyite (43,7%).

Notre dernier point de comparaison concernera la dureté chimique globale $\langle GH \rangle$ qui varie dans l'ordre n-butoxy-birutilane (4,3 eV) < isopropoxy-birutilane \approx bitricyclane (4,7 eV) < éthoxy-birutilane (4,9 eV) < hexaprismane (5,2 eV) < anatasane (5,7 eV). Il est clair ici que ce paramètre corrélable au gap HOMO-LUMO est gouverné par le mode de liaison des octaèdres TiO₆ entre eux, les liens par sommets favorisant un bas gap HOMO-LUMO tandis que les liens par arêtes favorisent au contraire un gap HOMO-LUMO plus large. On retrouve ici nettement amplifié par l'aspect moléculaire des composés le même effet que dans les oxydes de titane où le gap de bande passe de 3,0 eV pour la forme rutile (arêtes et sommets partagés) à 3,2 eV pour l'anatase (partage exclusif d'arêtes).

CHAPITRE IV

REACTION DE L'ACIDE PHENYLACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction

Dans les trois chapitres précédents, nous avons vu que la réaction des alcoxydes de titane avec l'acide acétique a conduit à six structures dont, une de forme bitricyclane, trois de forme birutilane, une de forme anatasane et une de forme hexaprismane. Si l'effet de la nature de l'alcoxyde de départ a été partiellement élucidé grâce aux calculs des énergies d'interaction, il nous a paru important d'étudier l'effet de l'encombrement stérique du ligand sur la forme de la structure obtenue. Ainsi, nous avons remplacé l'acide acétique par l'acide phénylacétique induisant ainsi une substitution d'un hydrogène du groupement acétate par un cycle benzénique. Nous cherchons à voir si cet acide donnerait autant de structures que l'acide acétique ou si son encombrement favorise plutôt une forme par rapport aux autres. Par ailleurs, nous cherchons aussi à confirmer nos déductions précédentes concernant le rôle de la nature de l'alcoxyde de titane dans l'obtention des cristaux via le calcul de l'énergie de réseau. Chaque structure obtenue sera caractérisée par DRX, par RMN et par le logiciel PACHA.

Pour cet acide, nous disposons d'une structure déjà obtenue dans le laboratoire $[\text{TiO}(\text{PhCH}_2\text{COO})(\text{OPr}^i)]_6$ [15] qui va être notre point de départ dans l'étude de la réaction de l'acide phénylacétique avec les alcoxydes de titane.

2. Étude du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$

La réaction de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ avec l'acide phénylacétique PhCH_2COOH pour un rapport molaire ligand / Ti ($R= 1.5$) sans présence d'eau a été réalisée par A. Rammal lors de sa thèse [17] par ajout de d'acide phénylacétique dilué dans l'acétone (0.53g/5ml) à une solution de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ diluée dans l'isopropanol (0.74g/5ml). Elle a conduit à une structure hexaprismane de formule $[\text{TiO}(\text{PhCH}_2\text{COO})(\text{OPr}^i)]_6$ [15] qui a été caractérisée par IR, DRX et par des spectres RMN en solution ^1H et ^{13}C . Bien que la structure soit centrosymétrique selon les données de DRX, l'analyse des spectres RMN, réalisée grâce à un spectromètre Bruker WP200 SY après dissolution des cristaux dans CDCl_3 a montré que tous les ligands phénylacétates et les groupements isopropoxy deviennent équivalents en liquide. En effet sur le spectre ^1H , il apparaît un seul doublet à 1.19 ppm correspondant aux méthyles (CH_3)₂CHO-Ti et un septuplet à 4.75 ppm correspondant aux méthines $(\text{CH}_3)_2\text{CHO-Ti}$ des groupements isopropoxy. Pour les groupements phénylacétate, il apparaît aussi un seul signal à savoir un singulet à 3.36 ppm des méthylènes $\text{PhCH}_2\text{COO-Ti}$. Les protons aromatiques des cycles sortent superposés entre 7.0 et 7.6 ppm.

Dans le spectre ^{13}C , A. Rammal a trouvé aussi un seul signal des isopropoxy à 24.5 ppm ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CHO-Ti}$) et à 81.9 ppm $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HO-Ti}$. Les groupements phénylacétate présentent un signal à 42.7 ppm $\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COO-Ti}$. A 126.4, 128.0, 129.5 ppm on trouve les signaux des carbones aromatiques CH en position para, ortho, méta respectivement par rapport au carbone aromatique quaternaire visible à 135.5 ppm. Enfin, le carbonyle $\text{PhCH}_2\underline{\text{C}}\text{OO-Ti}$ sort à 176.2 ppm. Il est à noter que l'apparition d'un seul signal pour les deux méthyles du groupement isopropoxy aussi bien dans le spectre ^1H que dans le spectre ^{13}C montre que les deux méthyles sont équivalents grâce à leur libre rotation autour de la liaison C-O. Par ailleurs, l'équivalence de tous les groupements isopropoxy et phénylacétate montre une augmentation de la symétrie en solution par création d'un pseudo axe C_6 .

Cette structure peut être décrite comme un prisme hexagonal formé par une alternance d'atomes d'oxygène et de titane. Ces derniers, tous hexacoordinés sont liés à six isopropoxy terminaux avec des distances Ti-O très proches comprises entre 177 et 178 pm. Les distances Ti-O des ponts phénylacétique sont aussi très proches (206-208 pm). Le cœur inorganique quant à lui présente les mêmes caractéristiques que celles de la structure précédente avec deux distances Ti- $\mu_3\text{O}$ courtes (189-191 pm) et une longue (217-218 pm) associées à un angle Ti-O-Ti ouvert (133-137°) et deux fermés (100-101°).

Les molécules s'assemblent en un réseau 1D par l'interaction entre deux hydrogènes éloignés de 219 pm. L'un appartenant à un méthyle d'un isopropoxy d'une molécule et l'autre à un carbone en position ortho d'un groupement phénylacétate d'une autre molécule. Dans la figure VI.1, nous présentons cette structure.

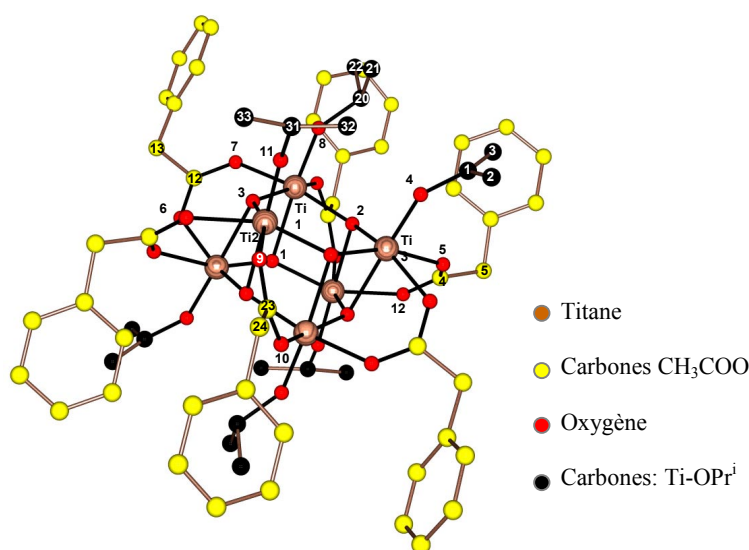


Figure IV.1 : Structure moléculaire du $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$

2.1 Signature électronique de la structure

Pour la modélisation de la densité électronique de cette nouvelle structure hexaprismane (code LUXDOX dans la banque de données Cambridge) [15], on notera qu'elle cristallise dans le groupe spatial P-1 et a été affinée à $T = 173$ K jusqu'à $R = 3.8$ %. L'un des atomes d'hydrogène (H1) d'un groupe méthine présentant des angles de valence déraisonnable, nous l'avons repositionné par minimisation de l'énergie stérique. Pour ce qui concerne les positions des autres atomes d'hydrogène, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 \AA . L'analyse énergétique de ce réseau a finalement conduit à une énergie stérique $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +3998,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -18303,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +2794,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -18279,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 1$ dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = -23,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un cycle aromatique a donc un effet extrêmement stabilisateur puisque l'on multiplie par trois l'énergie de réseau par rapport au dérivé à l'acide acétique. Le tableau IV.1 donne la signature électronique où les labels L, M et S correspondent ici aux distances ($S = 217,2 \text{ pm}$), moyenne ($M = 218,05 \text{ pm}$) et longue ($L = 218,1 \text{ pm}$). Il est intéressant de comparer ce tableau IV.1 aux tableaux III.6 et III.7 afin de noter les différences induites par la substitution $\text{H} \leftrightarrow \text{Ph}$.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.863			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.142
$\mu_3\text{-O}_M$	-0.858			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.141
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.856			$\text{Ti}_M\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.123
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_S]$	-0.492	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_L, \mu_3\text{O}_L]$	-0.813
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_M]$	-0.492	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_S, \mu_3\text{O}_S]$	-0.807
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_L]$	-0.451	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_M, \mu_3\text{O}_M]$	-0.774

Tableau IV.1 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.87 \text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 4.26 \text{ eV}$, $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -18303,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 24,0\%$ et $\langle ES \rangle = +2794,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'électronégativité moyenne et l'ionocité globale apparaissent légèrement plus élevées que pour la structure $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_6$ tandis que la dureté globale chute de près d'1 eV.

Bien évidemment à cause de la présence du cycle aromatique l'énergie stérique augmente fortement mais contrairement à ce qui avait été observé pour les oxo-alkoxyacétates, cela ne correspond pas à un éloignement des motifs puisque le plus court contact de van der Waals reste assez bas à 219 pm. Ceci est probablement au phénomène de π - π stacking des cycles aromatiques. Le tableau IV.1 montre de plus que l'augmentation d'ionicité peut être attribué entièrement aux groupements phénylacétate puisque leur charge négative augmente significativement alors qu'au niveau des autres ligands, on observe plutôt une légère diminution de la densité électronique. Les atomes de titane eux s'enrichissent légèrement en densité électronique, mais pas suffisamment pour rendre la structure moins ionique que $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OAc})_6$. Au niveau des charges des groupements méthyle des ligand isopropoxy une seul $\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_S]$ présente une polarité mixte (-0,017; +0,017), les deux autres présentant aussi un bon contraste de charge mais valeurs négatives : $\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_M] = (+0,001; +0,034)$ et $\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_L] = (+0,007; +0,019)$. En fait, ce point acquiert ici une importance mineure, puisque à la différence des groupes méthyle des ligand acétates qui étaient toujours trouvés positivement chargés, les groupes phényle des ligands phénylacétate sont trouvés eux tous négativement chargés dans l'ordre : $\text{Ph}_M (-0.005) < \text{Ph}_S (-0.029) < \text{Ph}_L (-0.039)$. Ceci explique la bonne énergie de réseau observée pour l'empilement des motifs.

3. Étude de la réaction de l'acide phénylacétique avec les alcoxydes de titane

A ce stade, nous avons obtenu la forme hexaprismane par réaction de l'acide acétique avec $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et par réaction de l'acide phénylacétique avec $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Il nous a semblé de ce fait intéressant de voir si l'on arrive à obtenir cette structure en changeant la nature de l'alcoxyde de départ en remplaçant $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ par $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ tout en gardant le même ligand (l'acide phénylacétique). Nous savons en effet d'après le chapitre III que le ligand éthoxy n'a pas la possibilité de présenter une polarité mixte contrairement au ligand isopropoxy. Or nous savons aussi que les cycles aromatiques du ligand phénylacétate sont plutôt riches en densité électronique par rapport aux groupes méthyle. On anticipe donc ici le fait qu'il soit possible de faire cristalliser un éthoxy-hexaprismane en raison d'une meilleure énergie de réseau liée à des interactions stabilisantes entre méthyles des ligands éthoxy positivement chargés et phényles des ligands phénylacétate négativement chargés.

3.1 Synthèse des complexes

Pour éviter l'hydrolyse de l'éthoxyde de titane, on a réalisé les synthèses sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 1 ml (4.82 mmol) d'éthoxyde de titane $Ti(OEt)_4$ et 0.65 g (4.82 mmol) d'acide phénylacétique dissous dans des solvants différents comme le montre le tableau IV.2. Soit $R=1$. On rajoute aux solutions transparentes obtenues 80 μ l d'eau soit $H=0.001$. Après une nuit, on obtient des cristaux incolores et transparents en petite quantité.

Exp	$Ti(OEt)_4$	$PhCH_2COOH$	R	H	Solvants	Observations après une nuit
1	1ml	0.65g	1	10^{-3}	2/10ml dioxanne/EtOH	Cristaux en petite quantité
2	1ml	0.65g	1	10^{-3}	2/10ml dioxanne/toluène	Cristaux en petite quantité
3	1ml	0.65g	1	10^{-3}	5 ml acétone	Cristaux en petite quantité

Tableau IV.2 : Différentes synthèses réalisées par réaction de $Ti(OEt)_4$ et l'acide phénylacétique en utilisant des solvants différents

Les trois expériences ne diffèrent que par les solvants utilisés, tandis que le dioxanne est utilisé dans les expériences 1 et 2 en petite quantité (2 ml) pour dissoudre l'acide phénylacétique. L'éthanol et le toluène, qui ne sont pas de bons solvants pour l'acide, sont utilisés pour favoriser la cristallisation. Les cristaux obtenus de chaque expérience ont été caractérisés par RMN et par DRX. L'analyse de ces caractérisations, nous a révélé l'obtention de la structure hexaprismane comme attendu des expériences 2 et 3 tandis que l'expérience 1 a donné lieu à une structure originale contenant 12 atomes de titane. Ceci démontre le bien fondé de notre démarche théorique puisque aucune cristallisation de forme hexaprismane n'avait pu être observée dans le cas de l'acide acétique et de l'éthoxyde de titane.

4. Étude du complexe $[TiO(OEt)(PhCH_2COO)]_6$

4.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi pour la diffraction présente un coefficient d'absorption $\mu=0.774\text{ mm}^{-1}$ (raie $MoK\alpha$, $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T=273K$, avec une gamme angulaire comprise entre 1.87° et 31.55° . Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de

maille $a = 11.7289(6) \text{ \AA}$, $b = 12.9425(6) \text{ \AA}$, $c = 13.3880(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.3840(10)^\circ$, $\beta = 108.9760(10)^\circ$ et $\gamma = 109.0820(10)^\circ$, $V = 1618.97(13) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_3\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ($Z=2$, P.M= $684.16 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.403 \text{ g.cm}^{-3}$). 19939 réflexions ont été enregistrées (10594 non équivalentes) et 8331 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (415 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0.0496$, $R_w = 0.1587$ et $\text{GOF} = 1.065$.

4.2 Description de la structure:

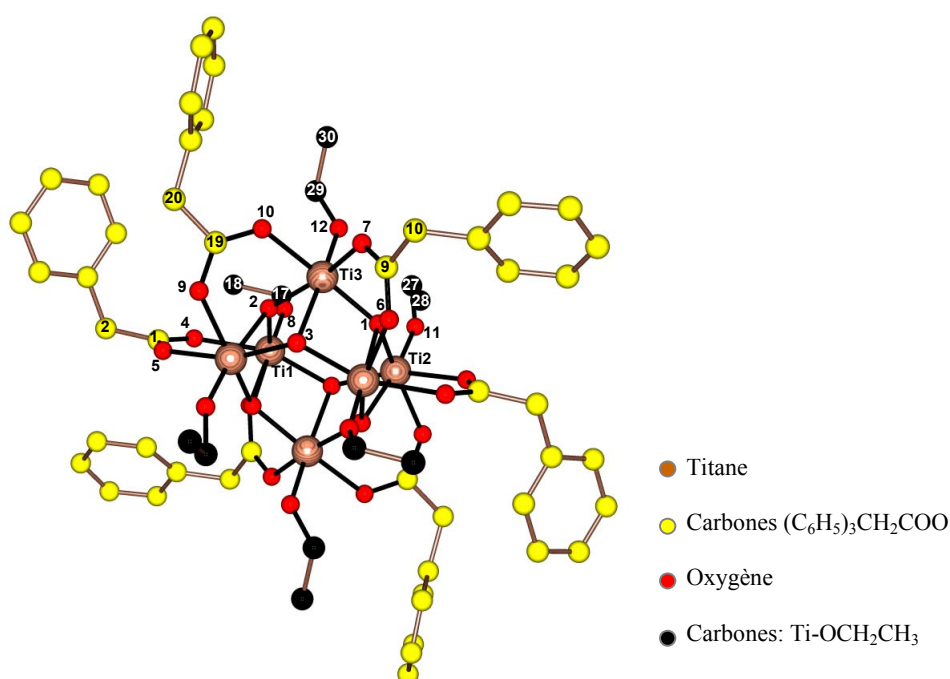


Figure IV.2 : Structure moléculaire du $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OEt})(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$

La structure représentée ci-dessous (figure IV.2) peut être formulée $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OEt})(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$. Comme précédemment, on se retrouve avec la forme hexaprismane qui se caractérise par un cœur inorganique pouvant être décrit comme un prisme hexagonal formé par une alternance d'atomes d'oxygène et de titane. Les six titanes sont tous hexacoordinés. Les six oxygènes sont des pont $\mu_3\text{-O}$ caractérisées par deux distances $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$ courtes (187-192 pm) et une longue (214-215 pm) associées à un angle Ti-O-Ti ouvert ($133\text{-}135^\circ$) et deux fermés ($100\text{-}101^\circ$). Les six isopropoxy terminaux ont des distances Ti-O très proches comprises entre 176 et 177 pm et les distances Ti-O des ponts phénylacétique sont aussi très proches (202-209 pm).

4.3 Caractérisation RMN du complexe

Les cristaux issus des expériences 2 et 3 ont été dissous dans CDCl_3 afin d'enregistrer des spectres RMN ^1H et ^{13}C . L'analyse de ces spectres révèle que les deux types de cristaux ont la même signature RMN et c'est ainsi que nous nous sommes contentés d'interpréter les spectres correspondant à l'expérience 3. Dans la figure IV.3, nous présentons le spectre RMN ^1H réalisé sur un spectromètre Bruker Avance-300.

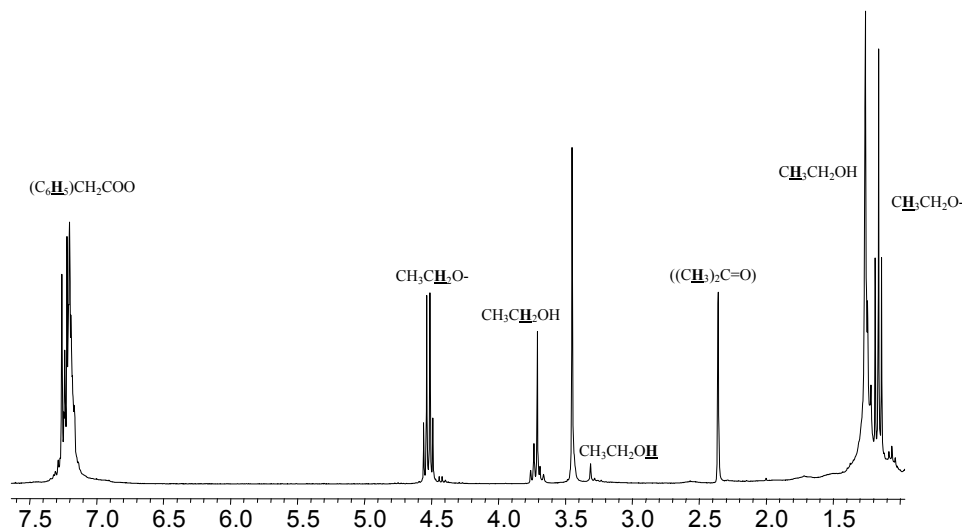


Figure IV.3: Spectre ^1H (300MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$

Les signaux des solvants sont repérables pour l'éthanol à 1.2 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), à 3.6 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) et à 3.25 ppm signal de faible intensité ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). Pour l'acétone, on trouve son signal à 2.3 ppm ($((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$). Le signal du chloroforme est masqué par les signaux des protons aromatiques. Le singulet sortant à 3.7 ppm est attribué au dioxanne.

Pour la structure, on se retrouve comme dans les spectres des structures hexaprismane précédentes avec une augmentation de la symétrie par rapport aux données des RX. Ceci se manifeste par l'équivalence des six groupements éthoxy et phénylacétate. On trouve en effet le triplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$) et le quadruplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$) des éthoxy à 1.1 ppm et 4.5 ppm respectivement. Le singulet ($\text{PhCH}_2\text{COOTi}$) est trouvé à 3.4 ppm et le massif des signaux des protons aromatiques des groupements phénylacétique ($\text{PhCH}_2\text{COOTi}$) sort entre 7.1 et 7.4 ppm.

Sur la figure IV.4, nous présentons le spectre RMN ^{13}C , réalisé toujours sur un spectromètre Bruker Avance-300. Mis à part, les signaux des solvants observables pour l'acétone à 29.71 ppm ($((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$) et 207.00 ppm ($((\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O})$), à 77.00 ppm pour le chloroforme et à 67.00 ppm pour le dioxanne. Pour la structure, on trouve les signaux des groupements éthoxy à 17.54 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$) et à 75.48 ppm ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$). Les signaux

des groupements phénylacétate sortent à 42.60 ppm ($\text{Ph}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{COOTi}$), 126.42 ppm ($\text{p-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOTi}$), 128.05 ppm ($\text{o-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOTi}$), 129.44 ppm ($\text{m-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOTi}$). Enfin, le signal du carbonyle est observable à 178.00 ppm.

Sur le spectre ^{13}C , on remarque aussi l'équivalence des six groupements éthoxy et des six groupements phénylacétate.

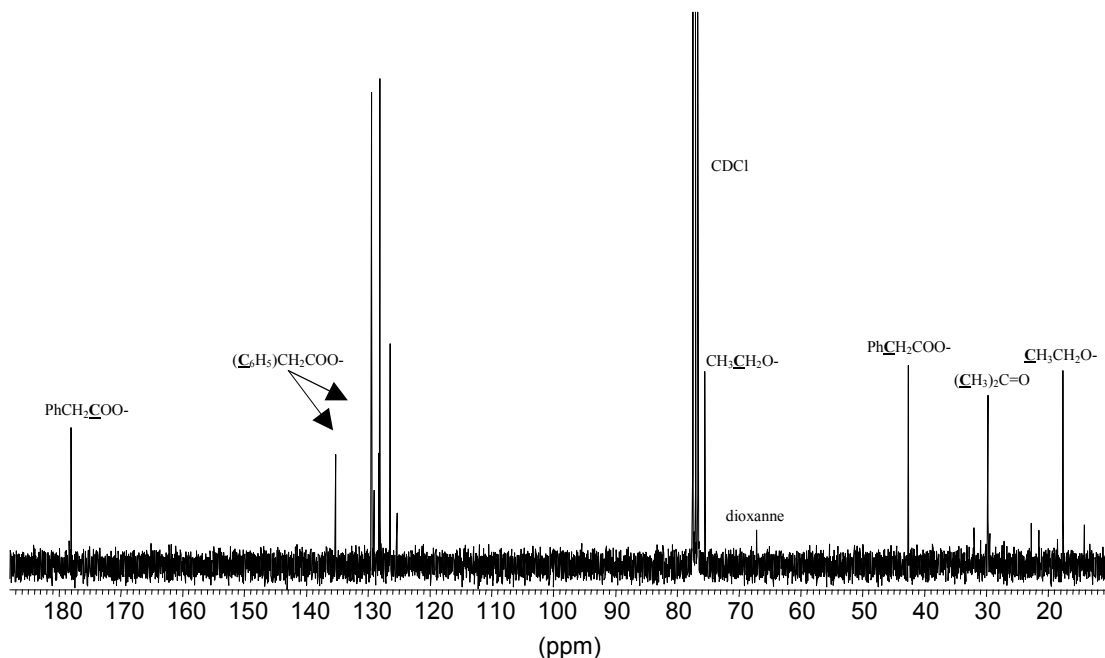


Figure IV.4 : Spectre ^{13}C du complexe $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$ dans CDCl_3

4.4 Caractérisation RMN ^{13}C CP-MAS du complexe :

En plus des caractérisations RMN en solution précédentes, nous avons enregistré un spectre RMN ^{13}C en utilisant la technique de transfert de polarisation en rotation à l'angle magique pour étudier le complexe en état solide. On cherche en particulier à vérifier si la symétrie de la structure telle qu'elle est donnée par la DRX (groupe d'espace P-1) serait confirmée par RMN à l'état solide. Ce qui n'est pas le cas sur les spectres RMN en solution qui ont reflété la pseudo-symétrie (axe C6) générée par le mouvement de la molécule dans le liquide (CDCl_3). Le spectre obtenu est représenté dans la figure IV.5 et a été enregistré avec les conditions d'acquisition suivantes :

- Spectromètre, sonde, rotor *Bruker Avance 300, H-X 4 mm, 4 mm standard*
- Fréquences de travail *^1H : 300,33 MHz ; ^{13}C : 75,52 MHz*
- Fréquence de rotation de l'échantillon *10 kHz*
- Nombre de scans *2048*
- Temps de répétition *5 s*

- Préparation 1H $\nu_{RF} : 53 \text{ kHz}, t_{90^\circ} : 4,8 \mu s$
- ν_{RF} contact ; temps de contact $^1H : 53 \text{ kHz} ; ^{13}C : 63 \text{ kHz} ; 2,5 \text{ ms}$
- Découplage (composite) *spinal64*, $\nu_{RF}(^1H) : 90 \text{ kHz}, t_{195^\circ} = 6 \mu s$

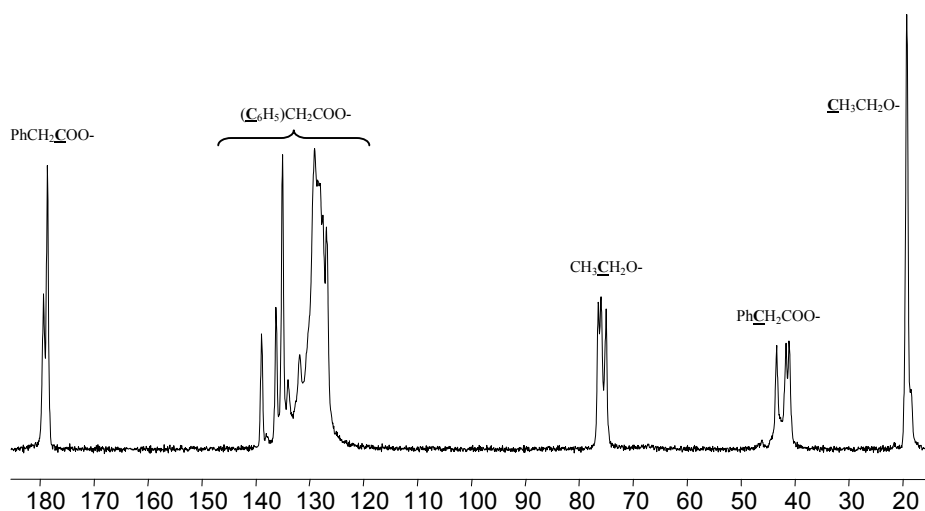


Figure IV.5 : Spectre ^{13}C CP-MAS du complexe $[TiO(OEt)(PhCH_2COO)]_6$

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS, présenté ci-dessus, reflète la symétrie de la structure telle qu'elle a été trouvée par DRX (structure centrosymétrique). Ainsi, on trouve les signaux des trois méthyles des groupements éthoxy superposés à 19.27 ppm. Les signaux des trois méthylènes des groupements phénylacétate ($Ph\text{CH}_2\text{COOTi}$) à 41.05, 41.68 et 43.39 ppm. On remarque que les deux premiers signaux sont très proches l'un de l'autre par rapport au troisième. On trouve les signaux des trois méthylènes des groupements éthoxy ($CH_3\text{CH}_2\text{OTi}$) à 75.00, 76.00, 76.40 ppm. Là aussi, on remarque deux signaux qui sortent très proches en déplacements chimiques. Entre 126 et 139 ppm, on dénombre plus de 14 signaux correspondant aux carbones aromatiques. Dans cette zone, on s'attend à 18 signaux car nous avons trois cycles et que vraisemblablement la rotation des cycles autour de la liaison $TiCH_2-CC_5H_5$ est bloquée empêchant les deux carbones en ortho et les deux en méta de chaque cycle de devenir équivalents deux à deux comme en liquide. Les signaux entre 126-129 peuvent être attribués aux 12 carbones en position ortho et méta du carbone aromatique quaternaire des cycles (**o**- $C_6H_5CH_2COOTi$) et (**m**- $C_6H_5CH_2COOTi$). Les deux signaux à 131.80, 133.90 ppm sont attribués aux carbones quaternaires en raison de leurs faibles intensités. Le signal du troisième carbone quaternaire et probablement superposé à un autre signal à 135.00 ppm. Ce dernier signal et les deux signaux à 136.20, 138.8 ppm, sont attribués aux carbones (**p**- $C_6H_5CH_2COOTi$). Enfin, on attribue les deux signaux qui se superposent à 179.25 ppm et le

signal à 179.27 ppm aux trois carbonyles. Là aussi, on remarque que deux signaux sortent très proches.

Le fait que l'on trouve aussi bien au niveau des trois signaux correspondant aux groupements éthoxy (signaux ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$)). Qu'au niveau des trois signaux correspondant aux groupements phénylacétate (signaux des (PhCH_2COTi), (PhCH_2COTi)). Qu'il y a deux signaux qui sortent toujours très proches en déplacement chimique, nous a conduit à réexaminer minutieusement les environnements de ces groupements dans la structure afin de trouver la raison de ce rapprochement. En effet, on trouve que parmi les trois groupements éthoxy, deux présentent des valeurs de distances Ti-O exactement égales (177.00 pm). Il s'agit de Ti1-O8 et Ti3-O11 alors que la troisième distance Ti2-O12 est plus courte 175.6 pm. Les valeurs des charges partielles sur les carbones méthylènes C17, C27, C29 qui sont reliés aux oxygènes O8, O11, O12 respectivement sont en parfait accord avec les distances ($q(\text{C17})=0.0243$, $q(\text{C27})=-0.0247$ et $q(\text{C29})=0.0444$) (voir le tableau des charges partielles figure VI.6). Au niveau des groupements phénylacétate, on trouve aussi deux groupements avec des distances Ti-O très proches. Il s'agit de [$d_{\text{Ti1-O6}}=205.0$ pm, $d_{\text{Ti2-O7}}=207.0$ pm] et [$d_{\text{Ti2-O9}}=205.8$ pm, $d_{\text{Ti3-O10}}=206.4$ pm] et le troisième groupement présente des distances Ti-O nettement différentes [$d_{\text{Ti2-O5}}=202.4$ pm, $d_{\text{Ti1-O4}}=209.2$ pm].

4.5 Signature électronique de la structure :

Les atomes d'hydrogène ayant tous été localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å. L'analyse énergétique de ce réseau révèle une énergie stérique $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +3405,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, nettement inférieure à la précédente en raison du remplacement de chaîne isopropoxy par la chaîne éthoxy nettement moins encombrée. L'énergie électrostatique du réseau est $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -18773,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +2145,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -18748,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 1$ dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -24,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On confirme ainsi sans problème l'effet extrêmement stabilisateur du ligand phénylacétate par rapport au ligand acétate et on observe bien une meilleure stabilisation du réseau. Le tableau IV.2 donne la signature électronique du complexe où les labels L, M et S correspondent ici aux distances (S = 214,0 pm), moyenne (M = 214,5 pm) et longue (L = 215,1 pm).

L'électronégativité moyenne et l'ionicté globale apparaissent nettement plus élevées que pour la version isopropoxy tandis que la dureté globale ne change quasiment pas. Ceci montre donc bien que c'est la substitution OAc \rightarrow OAp qui est responsable du rétrécissement

du gap HOMO-LUMO. On notera que le contact de van der Waals le plus court entre le groupement méthyle de la chaîne éthoxy de type M et le groupement phényle du ligand phénylacétate de type varie assez peu (216 pm) au vu de la forte décongestion stérique apportée par la chaîne linéaire. Ceci confirme donc l'importance du phénomène de π - π stacking des cycles aromatiques. Le tableau IV.2 montre de plus que l'augmentation d'ionicité est essentiellement liée aux atomes de titane qui s'appauvrissent en électrons associée à une augmentation de la densité de charge négative au niveau des ligands éthoxy terminaux et des ponts μ_3 -oxo. Les groupements méthyle des ligands éthoxy sont trouvés tous fortement positifs dans l'ordre : $\text{OEt}[\mu_3\text{O}_M] (+0,013) < \text{OEt}[\mu_3\text{O}_L] = (+0,022) < \text{OEt}[\mu_3\text{O}_S] = (+0,034)$ tandis que les groupes phényle des ligands phénylacétate sont trouvés eux tous négativement chargés dans l'ordre : $\text{Ph}_M (-0.017) < \text{Ph}_L (-0.023) < \text{Ph}_S (-0.024)$. Ceci est bon accord avec la diminution de l'énergie de réseau observée par rapport à la version isopropoxy de cette structure.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.873			$\text{Ti}_M\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.184
$\mu_3\text{-O}_M$	-0.869			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.157
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.869			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.154
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OEt}[\mu_3\text{O}_M]$	-0.522	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_S, \mu_3\text{O}_S]$	-0.805
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_S]$	-0.490	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_M, \mu_3\text{O}_M]$	-0.798
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_L]$	-0.473	$\text{OAp}[\mu_3\text{O}_L, \mu_3\text{O}_L]$	-0.797

Tableau IV.2 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ à $T = 293\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.91 \text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 4.28 \text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -18748,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 26,4\%$ et $\langle ES \rangle = +2145,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

5. Étude de la structure $\{\text{Ti}_{12}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_{14}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_6\}_2 \cdot 1$ dioxanne

Comme expliqué plus haut la structure éthoxy-hexaprismane est obtenue lorsque la cristallisation a lieu dans un mélange dioxanne/toluène. Si l'on remplace le toluène par l'éthanol, on n'obtient plus le dérivé hexaprismane, mais une structure plus condensée à 12 atomes de titane que nous décrivons ci-après. On notera aussi qu'une molécule de dioxanne accompagne ici l'oxo-éthoxycarboxylate lors de la cristallisation, un fait assez peu fréquent dans ce type de chimie.

5.1 Caractérisation de la structure par DRX

5.1.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi pour la diffraction présente un coefficient d'absorption $\mu = 0.460 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 273 \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise entre 1.47° et 29.07° . Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec les paramètres de maille $a = 14.4447(4) \text{ \AA}$, $b = 14.6810(4) \text{ \AA}$, $c = 28.0658(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 102.4240(10)^\circ$ et $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 5812.3(3) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_3\text{C}_{67}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ($Z = 4$, $P.M = 1128.53 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.290 \text{ g.cm}^{-3}$). 45494 réflexions ont été enregistrées (14940 non équivalentes) et 10012 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (676 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : $R = 0.0629$, $R_w = 0.1911$ et $\text{GOF} = 1.363$.

5.1.2 Description de la structure :

Avec 12 atomes de titane, cette structure représente le plus grand complexe obtenu jusqu'à présent dans notre laboratoire avant la structure décimère obtenue avec le catéchol [18] et c'est aussi le plus grand complexe obtenu avec les acides carboxyliques. Sa structure originale est centrosymétrique, comptant douze atomes de titane hexacoordinés. Elle est formée de deux ponts μ_4 -oxo légèrement dissymétriques avec des distances TiO comprises entre 196-210 pm et des angles TiOTi de 97.8, 98.5, 99.1, 101.1°. Ensuite, on trouve 10 ponts μ_3 -oxo nettement plus dissymétriques que les ponts μ_4 -oxo avec pour chaque pont deux distances courtes proches comprises entre 188 et 196 pm et une plus longue comprise entre 200 et 215 pm. La structure compte aussi quatre éthoxy pontants μ -OEt avec des distances TiO comprises entre 197 et 206 pm, 14 OEt terminaux avec des distances TiO comprises entre 177 et 180 pm. Les six ligands phénylacétate, quant à eux, sont tous pontants et caractérisés par des ponts dissymétriques avec une distance TiO courte et une plus longue, les distances trouvées se situant entre 205 et 212 pm. On remarque aussi la présence de désordre au niveau des deux groupements éthoxy terminaux $-(\text{O}8)\text{CH}_2\text{CH}_3$ et $-(\text{O}21)\text{CH}_2\text{CH}_3$ qui peuvent avoir deux positions équivalentes (voir la figure VI.6.a). Ce désordre peut être lié à la présence d'une molécule de dioxanne très proche. En effet, l'examen de la structure montre que cette molécule est à des distances $d_{\text{O}23-\text{C}4} = 375 \text{ pm}$, $d_{\text{O}23-\text{C}4^*} = 372 \text{ pm}$ de $-(\text{O}8)\text{CH}_2\text{CH}_3$ et à des distances $d_{\text{C}44-\text{C}42} = 401 \text{ pm}$, $d_{\text{O}43-\text{C}42} = 404 \text{ pm}$ de $-(\text{O}21)\text{CH}_2\text{CH}_3$. On observe aussi une proximité de la molécule de dioxanne avec un ligand phénylacétate $-\text{O}(\text{O}22-\text{C}10) = 381 \text{ pm}$. La structure peut être donc formulée : $\text{Ti}_{12}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_{10}(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_{14}(\text{O}(\text{O}(\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{H}_2)\text{Ph}))_6$. En s'appuyant sur la représentation en polyèdres (figure VI.6.b),

on peut remarquer que cette structure est formée par quatre trimères tricyclane très compacts partageant des arêtes. Pour cette raison nous avons nommé cette structure « tétratricyclane ».

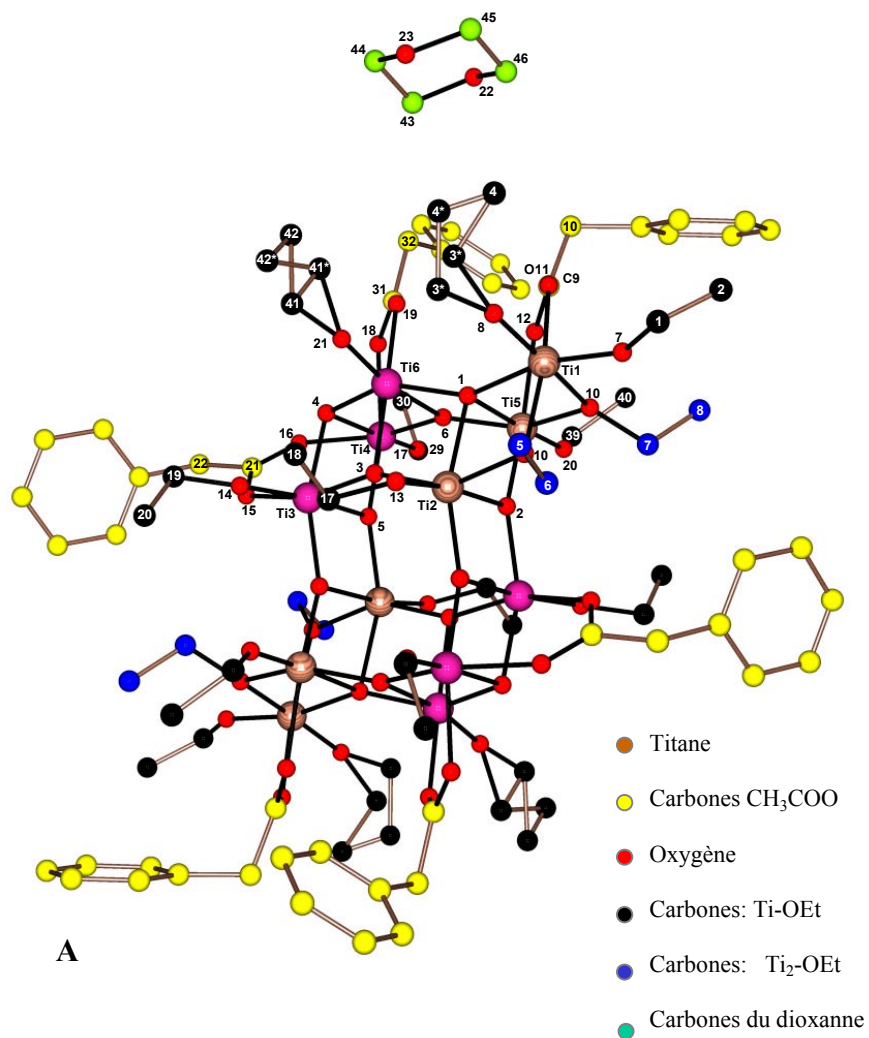


Figure VI.6: A) Structure moléculaire du complexe $Ti_{12}O_{12}(OEt)_{18}(OOCCH_2Ph)_6$
 B) Arrangement des octaèdres du complexe

Au sein des deux trimères colorés en rose qui sont équivalents par symétrie de la molécule, la cohésion est assurée par un pont μ_3 -O caractérisé par trois distances Ti-O proches 204, 188, 169 pm et trois angles proches aussi 102, 99, 99.5°. Les deux ligands OOCCH₂Ph relient Ti3–Ti6 et Ti3–Ti4. La cohésion au sein des deux trimères colorés en marron est assurée par un pont μ_4 -O symétrique caractérisé par trois distances Ti-O proches 214, 209, 209 pm la quatrième distance plus courte 196 pm réalise un pont avec le trimère rose adjacent. Les quatre angles associés à ce pont sont de 98, 98, 99, 101° avec un ligand OOCCH₂Ph reliant Ti5–Ti1, ces deux derniers sont aussi reliés par un groupement éthyloxy pontant. On remarque aussi la présence d'un autre éthyloxy pontant reliant Ti1–Ti2. La figure VI.7 compare la topologie du tétramère isolable dans notre structure (à droite) à celle que l'on trouve dans le polymorphe TiO₂-B (à gauche). On y voit clairement le même type d'enchaînement d'octaèdres TiO₆.

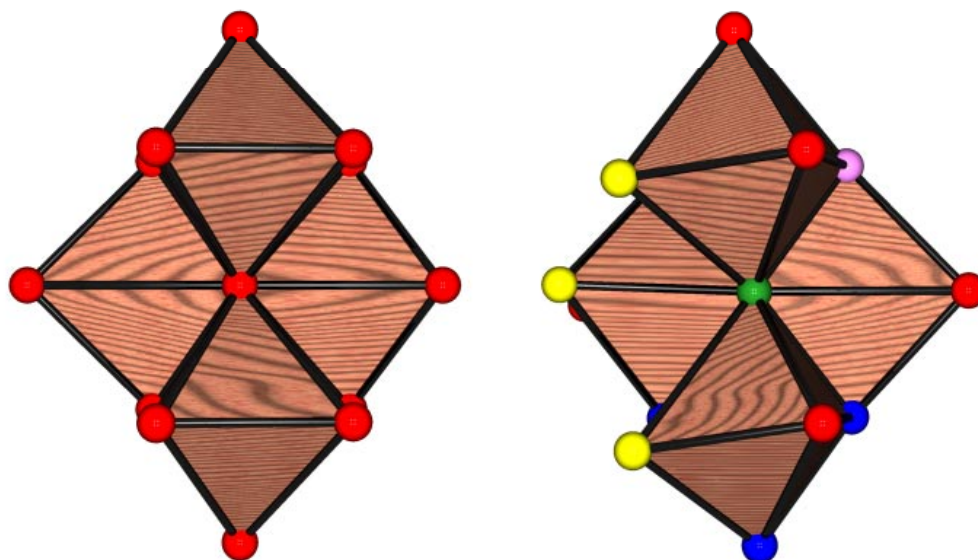


Figure IV.7 : Deux tétramères formés par mise en commun d'arêtes entre octaèdres TiO₆. À gauche, on trouve le tétramère que l'on peut isoler de la structure de TiO₂-B avec son pont μ_4 -oxo central. À droite le tétramère isolé dans la forme « tétratricyclane » Ti₁₂O₁₂(OEt)₁₈(OAp)₆ présentant le même pont μ_4 -oxo central. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux groupes μ -OAp, en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes OEt terminaux, en bleu les ponts μ_3 -oxo et en violet les ponts μ -OEt.

5.2 Signature électronique de la structure

Les atomes d'hydrogène ayant tous été localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å. Nous

avons ensuite retiré deux chaînes éthyle désordonnées sur deux positions afin de récupérer un modèle structural exempt de contacts irréalistes. L'analyse énergétique de ce réseau révèle une énergie stérique extrêmement élevée $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +12538,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, ce qui est normal vu le nombre très grands d'arêtes partagées. L'énergie électrostatique du réseau est aussi trouvée très négative $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -73432,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et correspond à deux motifs tétratricyclane par maille. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OEt})_{18}(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +3918,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -36535,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. La molécule de dioxanne isolée se caractérisant par $\langle EB_{\text{diox}} \rangle = -68,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle - \langle EB_{\text{diox}} \rangle = -94,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Afin de prendre conscience du rôle fondamental joué par le solvant lors de la cristallisation, voici l'énergie électrostatique calculée pour le même réseau sans le solvant : $\langle EB_{\text{desolv}} \rangle = -73091,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Avec cette nouvelle énergie correspondant à un empilement des motifs tétratricyclane non solvatés par le dioxanne, l'énergie de réseau chute à $\Delta E = \langle EB_{\text{desolv}} \rangle / 2 - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = -10,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Pour le report de la distribution de charge, dans cette forme tétratricyclane nous adopterons la même nomenclature que dans le chapitre III. Nous distinguerons ainsi les ponts $\mu_3\text{-oxo}$ via la notation $\mu_3\text{-O}[X,Y,Z]$, où X, Y et Z désigne les trois ligands situés en positions *trans*. Afin d'éviter des ambiguïtés au niveau des groupements ayant des environnements similaires, nous utiliserons l'exposant « 4 » pour indiquer un atome de titane lié au pont $\mu_4\text{-oxo}$. Les groupements OEt terminaux, seront ainsi notés $\text{OEt}_i^j[X]$, où X est le type de ligand situé en position *trans*, i un indice indiquant le nombre d'atomes d'oxygène de type OAp trouvé sur le titane portant ce groupement éthoxy et j l'exposant indiquant si l'atome de titane en question est lié au pont $\mu_4\text{-oxo}$. Les ponts phénylacétate seront quant à eux repérés par le même symbolisme $\text{OAp}_i^j[X,Y]$, où X et Y désigne les deux ligands trouvés en *trans* de chacun des deux atomes d'oxygène de la fonction carboxylate. Muni de ces conventions, on pourra suivre au mieux les mouvements de densité électronique (tableau IV.2) dans cette molécule relativement complexe et surtout être capable de pouvoir comparer les valeurs obtenues à celles des autres structures où l'on trouve des environnements similaires ou au contraire notablement différents.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_4\text{-O}$	-0,901	$\mu_3\text{-O}[\text{OAp},\text{OEt},\mu\text{OEt}]$	-0,875	$\text{TiO}(\text{OEt})_4$	+2,495
		$\mu_3\text{-O}[\text{OAp},\text{OEt},\mu_3\text{O}]$	-0,873	$\text{TiO}_3(\text{OEt})$	+2,312
		$\mu_3\text{-O}[\text{OAp},\text{OEt},\mu_4\text{O}]$	-0,867	$\text{TiO}_3(\text{OEt})_2$	+2,124
		$\mu_3\text{-O}[\text{OAp},\text{OAp},\mu\text{OEt}]$	-0,865	$\text{TiO}_4(\text{OEt})$	+2,020
		$\mu_3\text{-O}[\text{OEt},\mu_3\text{O},\mu_4\text{O}]$	-0,803	$\text{Ti}^4\text{O}_4(\text{OEt})$	+1,884
				$\text{TiO}_4(\text{OEt})_2$	+1,819
Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\text{OEt}_0[\mu_3\text{O}]$	-0.553	$\mu\text{OEt}_0[\text{OEt},\mu_3\text{O}]$	-0.699	$\text{OAp}[\mu\text{OEt},\mu_3\text{O}]$	-0.880
$\text{OEt}_1[\mu\text{OEt}]$	-0.548	$\mu\text{OEt}_1[\text{OAp},\mu_3\text{O}]$	-0.678	$\text{OAp}[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$	-0.845
$\text{OEt}_3[\mu_4\text{O}]$	-0.513	$\text{OEt}_2[\mu_3\text{O}]$	-0.481	$\text{OAp}^4[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$	-0.845
$\text{OEt}_1[\mu_4\text{O}]$	-0.500	$\text{OEt}_1^4[\mu_3\text{O}]$	-0.475		
		$\text{OEt}_1[\mu_3\text{O}]$	-0.467		

Tableau IV.3 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OEt})_{18}(\text{PhCH}_2\text{COO})_6$ à $T = 293\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.81\text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 3,72\text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -36535,5\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 27,5\%$ et $\langle ES \rangle = +3918,0\text{ kJ.mol}^{-1}$.

On voit ici que si l'électronégativité moyenne a légèrement diminué par rapport à l'éthoxy-hexaprismane, l'ionicité globale a quant à elle nettement augmentée. L'effet est particulièrement flagrant pour l'atome de titane $\text{TiO}(\text{OEt})_4$ et est évidemment dû à la présence de 2 ponts éthoxy beaucoup plus riches en densité électronique que les groupements éthoxy terminaux. On notera aussi un très net accroissement de la densité de charge négative au niveau des ponts phénylacétate. La charge trouvée sur le groupement $\mu_4\text{-oxo}$ n'a pour sa part rien d'extraordinaire car elle se trouve être moins négative que celle d'un pont $\mu_3\text{-oxo}$ dans la forme éthoxy-birutilane. Le fait que la dureté globale se soit encore réduite par rapport à la forme éthoxy-hexaprismane et donc que le gap HOMO-LUMO se rapproche un peu plus de la valeur caractéristique de l'oxyde de titane est parfaitement cohérent avec l'augmentation du degré de condensation. Le contact de van der Waals extrêmement court entre un groupement méthyle de la chaîne éthoxy $\text{OEt}_1[\mu_3\text{O}]$ et le groupement phényle du ligand phénylacétate de type $\text{OAp}^4[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$ (212 pm) explique quant à lui la forte valeur trouvée pour l'énergie stérique.

6. Conclusion

Au terme de ce chapitre nous avons mis en évidence l'intérêt qu'il pouvait y avoir à favoriser l'énergie de réseau via l'introduction d'un groupement capable de retenir suffisamment de densité électronique au voisinage du groupe carboxylate extrêmement électro-attracteur. Avant d'en faire une règle générale, il faudrait bien évidemment voir si cette conclusion s'applique à d'autres types de substitution raison pour laquelle des travaux sont en cours au laboratoire sur d'autres oxo-alcoyloxycarboxylates de titane. Le fait que nous ayons pu obtenir un dodécamère d'atomes de titane pose bien évidemment la question de savoir s'il existe une limite au degré de condensation ou bien si des assemblages nettement plus condensés peuvent exister en solution et être isolés sous forme cristalline. Un indice nous est fourni par le fait qu'une molécule de solvant accompagne le complexe tétrabicyclane et que cette molécule de cristallisation est responsable à elle seule d'environ 90% de l'énergie de réseau. On notera aussi que les cristaux se forment en présence d'éthanol bien que ce dernier semble exclu de la structure. Vu les très fortes densités de charges négatives présente sur de tels objets, la présence d'un solvant protique est donc sûrement un paramètre crucial pour l'obtention de nouveaux monocristaux. Tout cela augmente évidemment considérablement l'espace synthétique à balayer puisque en plus de la nature de l'alcoxyde de départ, du rapport d'hydrolyse, du rapport acide carboxylique sur titane, de la température, il faut encore penser à régler le rapport entre solvant aprotique dipolaire et solvant protique. Nous sommes aussi heureux d'avoir pu obtenir un assemblage de 4 octaèdres TiO_6 par pont μ_4 -oxo qui nous avait fait défaut au chapitre III. Cela démontre vraiment le lien structural profond qui existe entre les oxydes réticulés à haute température et les oxo-alcoyloxycarboxylates condensés à température ambiante. La suite serait bien évidemment de pouvoir contrôler sélectivement la cristallisation de tel ou tel polymorphe de TiO_2 , voire de fabriquer *de novo* de nouvelles charpentes. L'avenir nous dira si cette voie de recherche s'avérera fructueuse où conduit à une impasse en raison d'une trop grande labilité des ponts oxo dans ce type de structures.

CHAPITRE V

REACTION DE L'ACIDE DIPHENYLACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction :

La substitution de l'acide acétique par l'acide phénylacétique qui a fait l'objet du chapitre précédent a montré que la forme hexaprismane était la forme la plus fréquente parmi les quatre formes obtenues avec l'acide acétique (bitricyclane, hexaprismane, tricyclane, birutilane). L'obtention de cette forme aussi bien avec $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ que $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ montre le rôle mineur de la nature de l'alcoxyde utilisé. Par ailleurs, l'obtention de la structure $\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OEt})_{18}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_6$ qui représente le plus gros oxo-carboxylate obtenu jusqu'à maintenant, montre la grande capacité des oxo-carboxylates à adopter des formes très diverses. Pour approfondir notre étude portant sur le rôle de la substitution de l'acide acétique par des acides plus encombrés et pour mettre plus de lumière sur le rôle de la nature de l'alcoxyde de départ via la forme obtenue et les énergies de réseaux calculées, nous avons remplacé l'acide phénylacétique par l'acide diphénylacétique qui est nettement plus encombré que le premier car il présente deux cycles aromatiques. Nous avons fait réagir dans les mêmes conditions opératoires cet acide avec $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Nous cherchons à voir dans ce chapitre si la forme hexaprismane est toujours favorisée et si elle peut être obtenue en version isopropoxy aussi bien qu'éthoxy.

Toutes les structures obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur monocristal et par RMN en solution et à l'état solide. Leurs caractéristiques électroniques ont été étudiées comme précédemment grâce au logiciel PACHA.

2. Étude du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$

2.1 Synthèse du complexe

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, on a réalisé la synthèse sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 1 ml (3.38 mmol) d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et 1.42 g (6.70 mmol) d'acide diphénylacétique ($R=2$) préalablement dilué dans 10 ml de dioxanne contenant 0.09g (0.005 mol) d'eau soit $H=0.67$. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue est maintenue pendant 15 minutes. Après une nuit, des cristaux incolores apparaissent.

2.2 Caractérisation du complexe par DRX

2.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

La taille du cristal utilisé pour la diffraction était 0.14x0.10x0.06 mm³. Ce cristal présente un coefficient d'absorption $\mu=0.540$ mm⁻¹ (raie MoK α , $\lambda=0.71073$ Å avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à T=173 K, avec une gamme angulaire comprise entre 2.5° et 27.48°. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille a=12.9658(5) Å, b=14.0736(6) Å, c=15.9363(9) Å, $\alpha=79.751(5)^\circ$, $\beta=69.842(5)^\circ$ et $\gamma=63.347(5)^\circ$, V=2438.8(2) Å³. Sa formule brute est Ti₃O₁₂C₅₁H₅₄ (Z=2, P.M=1002.69 g.mol⁻¹, pcalc=1.37 g.cm⁻³). 14244 réflexions ont été enregistrées (14244 non équivalentes) et 7570 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 3\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (597 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : R=0.062, Rw=0.078 et GOF=1.23.

2.2.2 Description de la structure

Dans la figure V.1, nous représentons la structure [Ti(μ_3 -O)(OPrⁱ)(Ph₂CHCOO)]₆ qui représente une nouvelle illustration de la forme hexaprismane. On trouve, en effet, un cœur inorganique pouvant être décrit comme un prisme hexagonal formé par une alternance d'atomes d'oxygène et de titane. Les six titanes sont tous hexacoordinés. Les six oxygènes sont des ponts μ_3 -O caractérisés par deux distances Ti- μ_3 O courtes (187-192 pm) et une longue (216-217 pm) associées à un angle Ti-O-Ti ouvert (134°) et deux fermés (100-101°). Les six isopropoxy terminaux ont des distances Ti-O très proches comprises entre 175-176 pm. Enfin, les distances Ti-O des ponts phénylacétique sont symétriques avec des distances 205-208 pm.

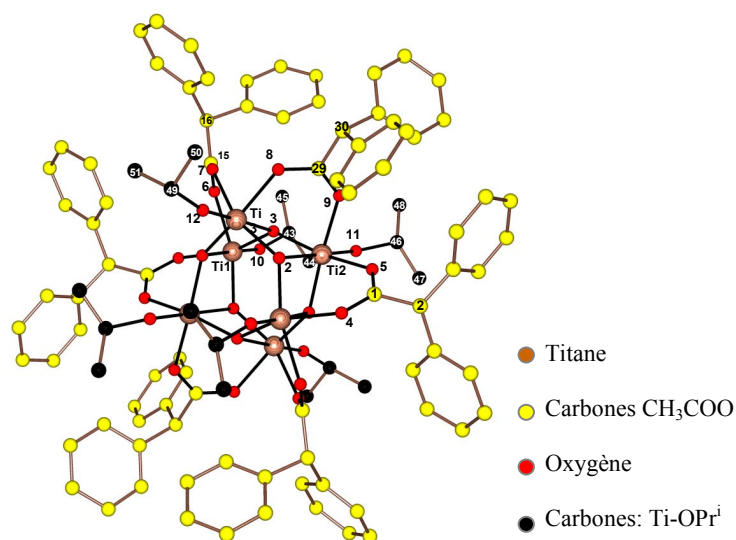


Figure V.1 : Structure moléculaire du [TiO(OPrⁱ)(PhCH₂COO)]₆

2.3 Caractérisation RMN du complexe

La figure V.2 présente le spectre RMN ^1H du complexe $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$ enregistré sur un spectromètre Bruker Avance-300 après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . Les signaux à 3.70 et 7.26 ppm sont attribuables aux dioxanne et au chloroforme respectivement. Pour la structure, on trouve à 1.02 ppm un doublet ($J = 6.2$ MHz) correspondant aux méthyles $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-Ti}$ et un septuplet à 4.63 ppm ($J = 6.2$ MHz) correspondant aux méthines $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-Ti}$ des six groupements isopropoxy. A 4.71 ppm, sort le singulet CH des groupements $\text{Ph}_2\text{CHCOO-Ti}$. Entre 7.00 et 7.18 ppm, on trouve les signaux des protons aromatiques qui sont difficiles à interpréter.

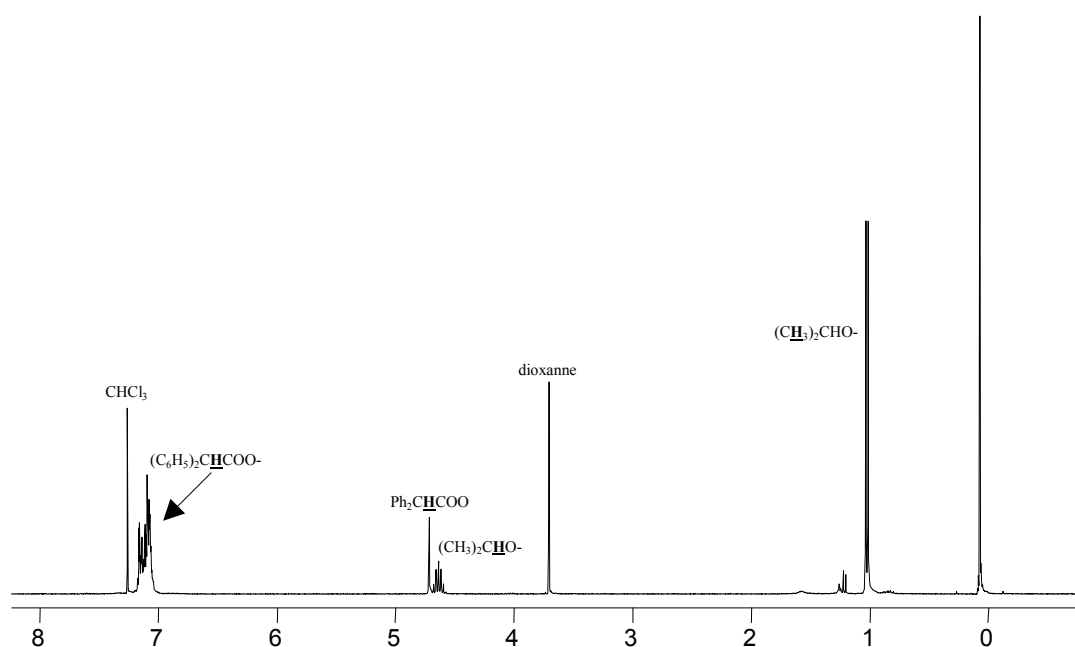


Figure V.2 : Spectre ^1H (300MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$

Le spectre RMN ^{13}C de ce complexe (figure V.3) est quant à lui obtenu sur un spectromètre Bruker Avance-300 après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . On attribue le signal à 24.41 ppm aux méthyles $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-Ti}$ et le signal à 82.18 ppm aux méthines $(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-Ti}$ des groupements isopropoxy. A 58.44 ppm, sort le signal PhCHCOO-Ti des ligands phénylacétate. Le triplet à 77.00 ppm et le pic à 67.06 ppm sont facilement attribuables au chloroforme et au dioxanne respectivement.

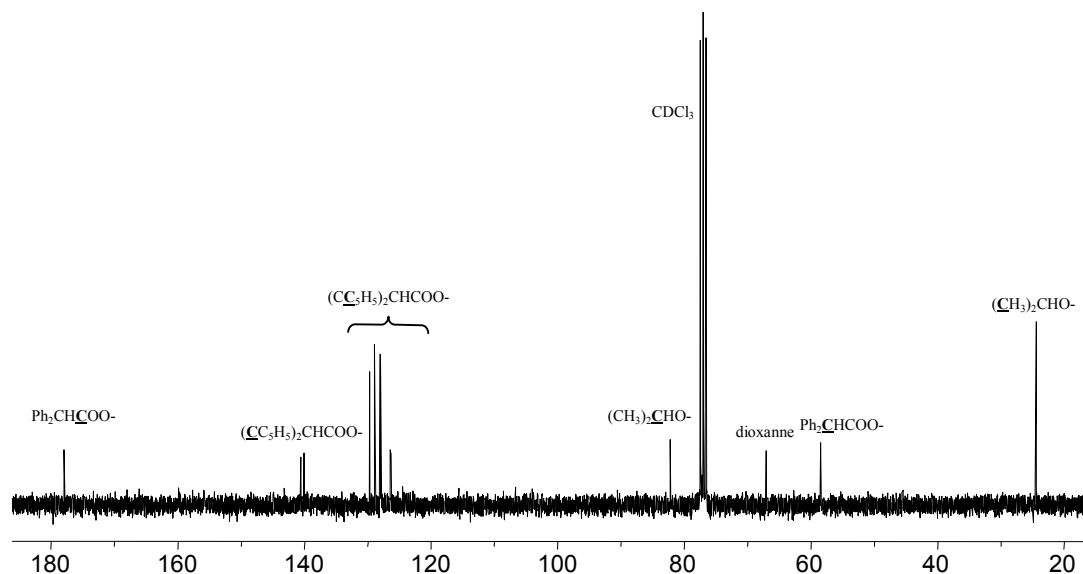


Figure V.3 : Spectre ^{13}C du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$ dans CDCl_3

Dans la zone des carbones aromatiques 125 - 150 ppm, on trouve 8 signaux, six entre 126.00 et 130 ppm et deux vers 140 ppm. Ces deux derniers qui se détachent nettement des autres, correspondent aux carbones aromatiques quaternaires ($\text{C}_5\text{H}_5\text{C}-\text{COO}-\text{Ti}$). Dans le groupe des 6 carbones restants, on attribue les deux carbones les plus blindés à 126.25 et 126.35 ppm aux carbones en position para ($[\text{p}-\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CHCOO}-\text{Ti}$) de la fonction CHCOO , et les deux signaux à 127.89 et 128.01 ppm aux deux carbones en position ortho ($[\text{o}-\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CHCOO}-\text{Ti}$). Les deux signaux restants à 140.03 et 140.49 ppm correspondent alors aux carbones en position méta ($[\text{m}-\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{CHCOO}-\text{Ti}$) de la fonction $\text{CHCOO}-\text{Ti}$.

L'apparition de huit signaux relatifs aux carbones aromatiques précédents met en évidence :

- 1- l'équivalence des six groupements ($\text{Ph}_2\text{CHCOO}-\text{Ti}$).
- 2- l'équivalence des deux cycles aromatiques pour chaque groupement.
- 3- l'existence d'une symétrie locale C_2 dans chaque cycle.

Enfin, pour le spectre ^{13}C , le signal le plus déblindé à 177.87 ppm correspond au carbonyle $\text{Ph}_2\text{CHCOO}\text{Ti}$.

Dans la figure V.4 ci-dessous, nous présentons l'agrandissement de la zone des carbones aromatiques du spectre ^{13}C .

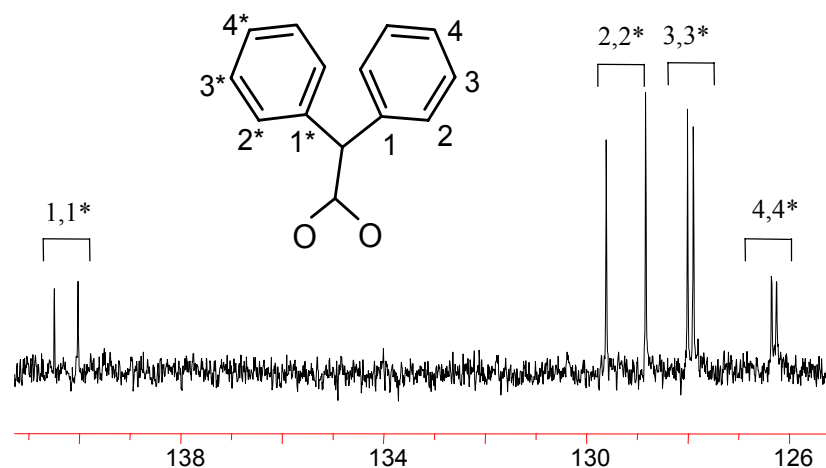


Figure V.4 : Agrandissement de la zone des carbones aromatiques du spectre RMN ^{13}C du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{COO})]_6$

L'apparition de huit signaux des carbones aromatiques de la figure met en évidence la gêne stérique qu'ont les deux cycles à tourner autour de la liaison OOC-CHPh_2 . Sachant qu'un apport d'énergie pourrait favoriser cette rotation, nous avons enregistré des spectres RMN ^{13}C à différentes températures 25° , 40° et 55°C afin de vérifier cette hypothèse. Dans la figure V.5, ci-dessous sont présentés ces spectres qui ont été tous enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-500 après dissolution des cristaux dans CDCl_3 . Dans le cas d'une rotation possible des deux cycles on s'attend à trouver 4 signaux au lieu de huit.

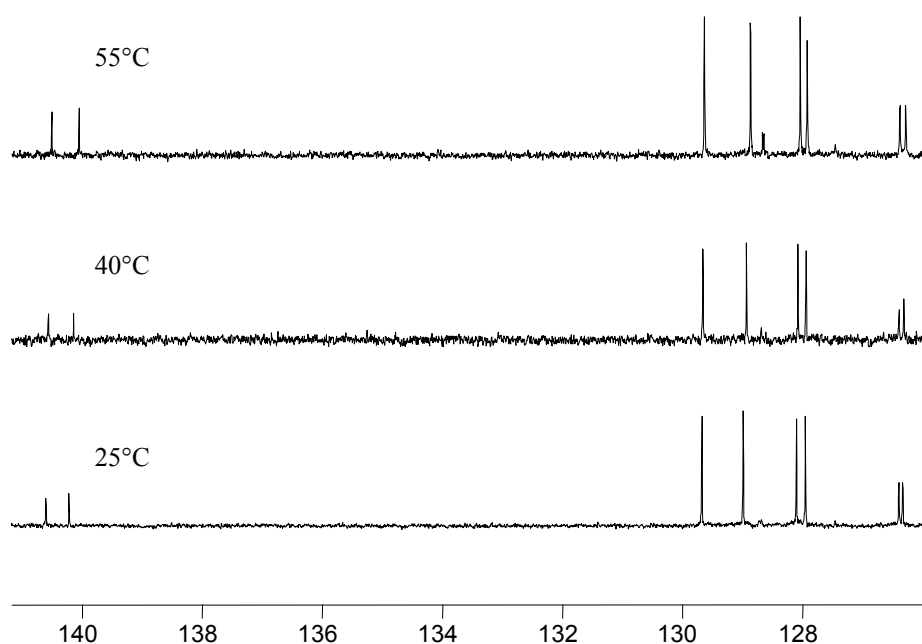


Figure V.5: Agrandissement du spectre RMN ^{13}C du complexe à différentes températures

Cependant, la figure montre la présence des huit signaux des carbones aromatiques pour toutes les températures 25, 40 et 55°C. Ceci, nous amène à conclure que la rotation n'est pas possible à ces températures. Il serait intéressant dans ce cas d'explorer d'autres températures plus élevées (>60°C) pour voir à quelle température la rotation des cycles devient possible.

2.4 Caractérisation RMN ^{13}C CP-MAS du complexe

En plus des caractérisations RMN liquide précédentes, nous avons enregistré un spectre RMN solide en utilisant la technique de transfert de polarisation à l'angle magique pour étudier le complexe en solide. Le spectre obtenu est représenté dans la figure V.6 et a été enregistré avec les conditions d'acquisition suivantes :

- | | |
|--|--|
| • Spectromètre, sonde, rotor standard | Bruker Avance 300, H-X 4 mm, 4 mm |
| • Fréquences de travail | ^1H : 500,03 MHz ; ^{13}C : 125,73 MHz |
| • Fréquence de rotation de l'échantillon | 10 kHz |
| • Nombre de scans | 5120 |
| • Temps de répétition | 3 s |
| • Préparation ^1H | ν_{RF} : 53 kHz, t_{90° : 4,8 μs |
| • ν_{RF} contact ; temps de contact | ^1H : 53 kHz ; ^{13}C : 63 kHz ; 2 ms |
| • Découplage (composite) | t_{ppm180} , $\nu_{\text{RF}}(^1\text{H})$: 90 kHz |

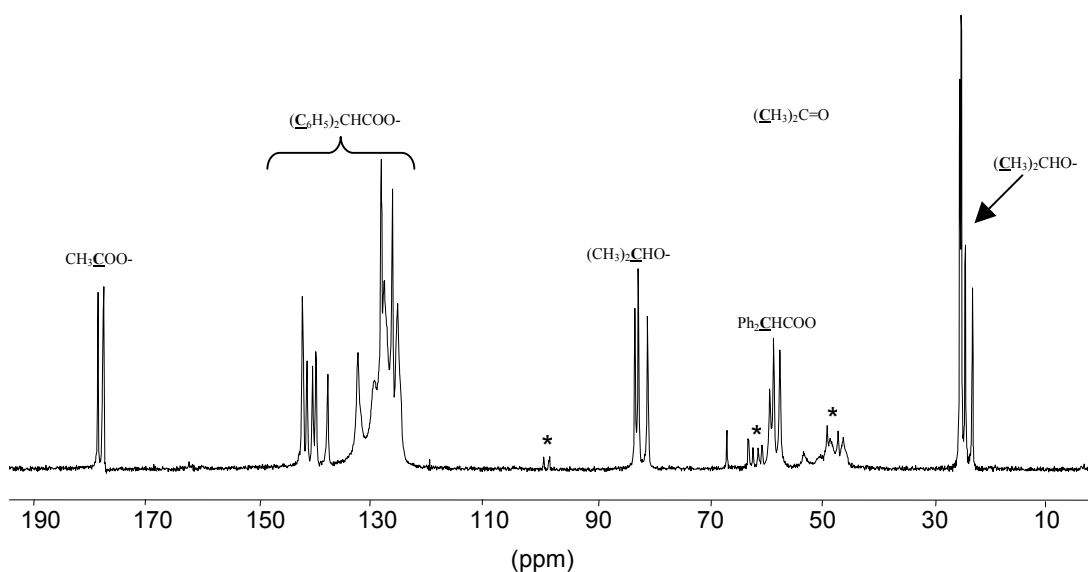


Figure V.6 : Spectre ^{13}C CP-MAS du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$
- Les astérisques désignent des bandes de rotation

Dans le spectre, on s'attend à voir la moitié des signaux des carbones de la structure en accord avec le groupe de symétrie (P-1). Dans la zone des méthyles, on trouve les six signaux ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$)₂CH-O-Ti à 22.55, 23.77, 24.53, 24.76 ppm intégrant pour 1/1/2/2. A 56.86, 58.02 ppm, on trouve les deux signaux Ph₂ $\underline{\text{C}}\text{HCOOTi}$ des ligands. A 66.35 ppm, on identifie le signal du dioxane. Les signaux des trois (CH₃)₂ $\underline{\text{C}}\text{H-O-Ti}$ sortent à 80.45, 82.13, 82.74 ppm. Entre 125-133 ppm, on trouve les signaux des carbones aromatiques protonés. On s'attend dans cette zone à 24 signaux mais leurs superpositions nous empêche de les dénombrer. Par contre, les signaux des carbones aromatiques quaternaires (six attendus) sortent bien détachés à 137.50, 139.58, 140.23, 141.23, 141.90, 142.07 ppm. Quant aux trois carbones des carbonyles Ph₂CH $\underline{\text{C}}\text{OOTi}$, ils sortent à 177.48, 177.60, 178.50 ppm. L'apparition de la moitié des signaux de la structure montre que le spectre RMN ¹³C solide reflète bien le groupe d'espace (P-1) de la structure.

2.5 Signature électronique de la structure [TiO(OPrⁱ)(Ph₂COO)]₆

Les atomes d'hydrogène ayant tous été localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å. L'analyse énergétique de ce réseau révèle comme attendu une forte augmentation de l'énergie stérique jusqu'à $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +5815,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$, par rapport à la forme hexaprismane isopropoxy-phénylacétate. L'énergie électrostatique du réseau est $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -18847,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif Ti₆O₆(OPrⁱ)₆(Ph₂CHCOO)₆ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +4564,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -18842,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque Z = 1 dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -5,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette très nette réduction par rapport au ligand phénylacétate montre que si la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement phényle est stabilisante la substitution du deuxième est plutôt déstabilisante. Le tableau V.1 donne la signature électronique du complexe où les labels L, M et S correspondent ici aux distances (S = 216,2 pm), moyenne (M = 216,6 pm) et longue (L = 216,8 pm).

Par rapport à la forme isopropoxy-phénylacétate, l'électronégativité moyenne augmente légèrement alors que l'ionicité globale reste virtuellement inchangée. En revanche cette deuxième substitution OAp → OAdp aboutit à un nouveau rétrécissement du gap HOMO-LUMO. Au niveau des contacts de van der Waals, on notera une valeur extrêmement courte (209 pm) entre deux groupements méthyle de la chaîne isopropoxy de type M. La structure est tellement congestionnée, très probablement via le π-π stacking des cycles aromatiques, que les groupes méthyle ici tous positivement chargés (charge globale variant de

+0.001 à +0.026 sans polarités mixtes) sont littéralement pressés les uns contre les autres. Malgré cela la structure arrive quand même à maintenir une énergie de réseau négative car ce sont maintenant les deux cycles aromatiques géminés qui adoptent une polarité mixte. En effet, les contrastes de charge sont ici de (+0.002;-0.022) pour les groupements phényle de type S, suivi de (+0.003;-0.041) pour ceux de type M et (+0.007;-0.026) pour ceux de type L. On voit donc comment les groupements isopropoxy si précieux pour stabiliser les oxoacétates via leur polarité mixte sont ici littéralement squeezés par leurs grands frères diphenyle qui possèdent la même propriété qu'eux et sont de plus beaucoup plus polarisables de par leur grande taille.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_M$	-0.873			$\text{Ti}_M\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.168
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.868			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.163
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.868			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.159
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_M]$	-0.499	$\text{OAdp}[\mu_3\text{O}_M, \mu_3\text{O}_M]$	-0.828
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_L]$	-0.476	$\text{OAdp}[\mu_3\text{O}_L, \mu_3\text{O}_L]$	-0.811
		$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}_S]$	-0.459	$\text{OAdp}[\mu_3\text{O}_S, \mu_3\text{O}_S]$	-0.809

Tableau V.1 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_6$ à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.93\text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 3.88\text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -18842,4\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 23,9\%$ et $\langle ES \rangle = +4564,8\text{ kJ.mol}^{-1}$.

3. Étude du complexe $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{CCOO})]_6$

Dans des travaux antérieurs, A Rammal [17] avait trouvé que la complexation du $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ par l'acide diphenylacétique conduisait à un complexe hexamère de formule $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_6$. Ce dernier a été caractérisé par DRX, IR et RMN liquide ^1H et ^{13}C . Dans ce qui suit, nous allons reprendre brièvement la description de la structure et nous complétons la caractérisation RMN par l'analyse du spectre RMN solide ^{13}C CP-MAS. Les cristaux qui ont servi à l'enregistrement de ce spectre ont été synthétisés en suivant le même mode opératoire que celui de A. Rammal.

3.1 Synthèse du complexe $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$

Pour éviter l'hydrolyse de l'éthoxyde de titane, on a réalisé la synthèse sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 1 ml (4.82 mmol) de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et 1.02g (4.82 mmol) d'acide diphenylacétique préalablement dissous dans 10 ml de dioxane contenant 80 μl d'eau (4,4 mmol) soit $R=1$ et $H=1$. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue est maintenue pendant 15 minutes. Après une nuit, des cristaux incolores apparaissent.

3.2 Description de la structure

La structure obtenue est de type hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$ (figure V.7). On trouve que les six atomes de titane sont tous hexacoordinés et les six atomes d'oxygène sont des ponts $\mu_3\text{-O}$ caractérisés par deux distances $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$ courtes (188-191 pm) et une longue (215-217 pm) associées à un angle Ti-O-Ti ouvert (134°) et deux fermés ($99.5-101^\circ$). Les six isopropoxy terminaux ont des distances Ti-O très proches comprises entre 175 et 176 pm et les distances Ti-O des ponts phénylacétique sont aussi très symétriques avec des distances se situant dans la gamme 205-207 pm.

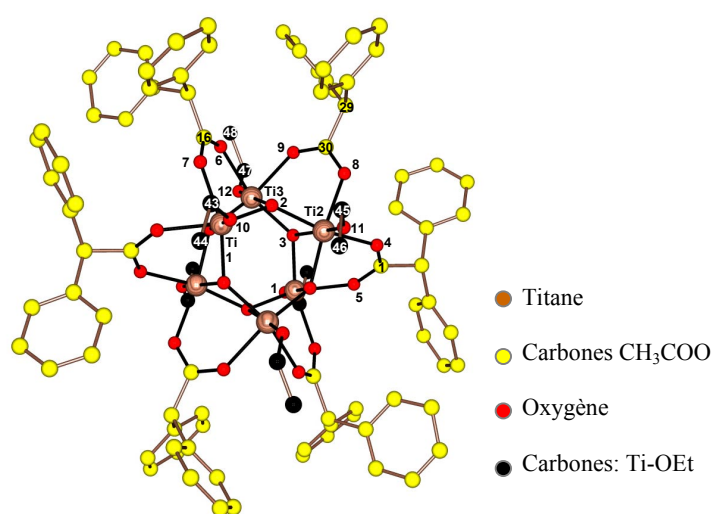


Figure V.7 : Structure moléculaire de $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{PhCH}_2\text{COO})]_6$

3.3 Caractérisation du complexe par RMN en solution ^1H et ^{13}C

Préalablement à l'enregistrement d'un spectre RMN ^{13}C à l'état solide, nous avons entrepris une caractérisation RMN en solution par dissolution des cristaux obtenus dans

CDCl_3 . Les spectres ^1H et ^{13}C obtenus (figures V.8, V.9) à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 se sont avérés similaires aux spectres correspondants réalisés par A. Rammal. Ce qui confirme la reproductibilité du mode de synthèse.

On trouve en effet les signaux des six éthoxy qui sont équivalents à 1.04 ppm triplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$) et à 4.40 ppm quadruplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$). Le signal (singulet) Ph_2CHCOO des six ligands sort à 4.72 ppm. Le massif des protons aromatiques est détecté entre 7.00-7.15 ppm.

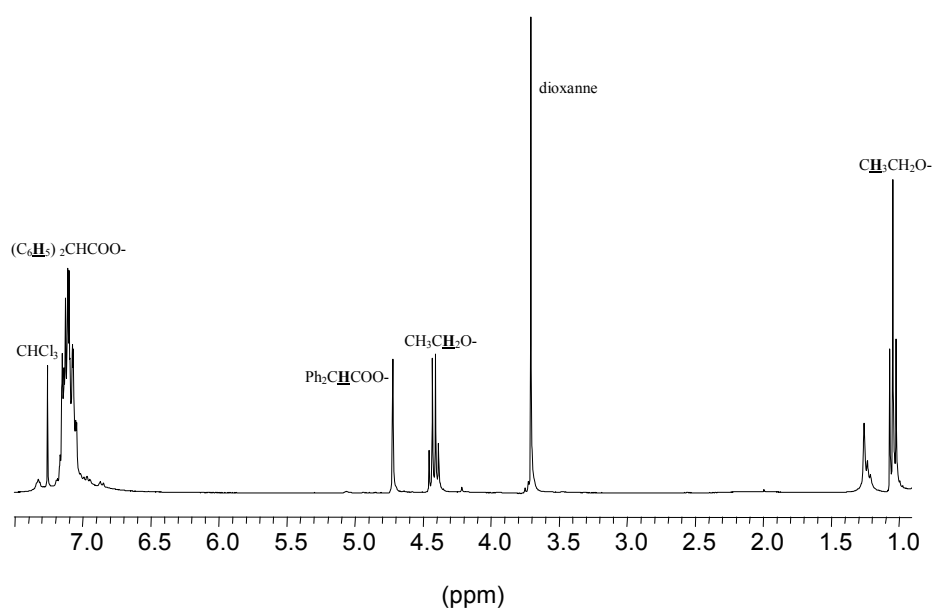


Figure V.8: Spectres RMN ^1H du $[\text{TiO}(\text{OEt})(\text{Ph}_2\text{COO})]_6$ à 300 MHz dans CDCl_3

Pour le spectre RMN ^{13}C (figure V.9), on trouve les signaux des éthoxy qui sont tous équivalents à 17.54 ppm $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$ et à 58.33 ppm $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OTi}$. Le signal du CH des groupements $\text{Ph}_2\text{CHCOOTi}$ qui sont eux aussi équivalents sort à 75.52 ppm. Entre 126 et 140 ppm, on repère les signaux des carbones aromatiques qui sont au nombre de huit. Ce qui démontre comme dans le cas de la structure précédente $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{COO})]_6$ que les deux cycles d'un même groupement $\text{Ph}_2\text{CHCOOTi}$ sont inéquivalents. On constate aussi que la rotation autour de la liaison C-C formée entre $\text{O}=\text{C}$ et le carbone aromatique quaternaire induit l'équivalence des carbones en ortho et en méta. En se basant sur l'attribution précédente, on attribue les deux carbones les plus blindés à 126.45 et 126.50 ppm aux carbones [$\text{p-C}_6\text{H}_5$] $_2\text{CHCOO-Ti}$) en position para de la fonction CHCOO . Les deux signaux à 128.00 et 128.10 ppm sont attribués aux deux carbones en position ortho, les deux signaux à 128.90 et 128.40 ppm aux deux carbones en position méta. Les deux derniers qui se détachent

nettement des autres à 139.90 et 140.10 ppm correspondent aux deux carbones aromatiques quaternaires ($C_5H_5C-COO-Ti$ -) des deux cycles.

Entre 125 et 140 ppm, on trouve les douze signaux des carbones aromatiques ce qui met en évidence l'inéquivalence des deux cycles du même groupement $Ph_2CHCOOTi$. Enfin, on trouve le signal du carbonyle $Ph_2CHCOOTi$ à 178.00 ppm. Par ailleurs, l'absence d'autres signaux en dehors des signaux correspondants à la structure et aux solvants indique que cette synthèse ne donne pas de mélange et qu'elle donne exclusivement la structure $[TiO(OEt)(Ph_2COO)]_6$.

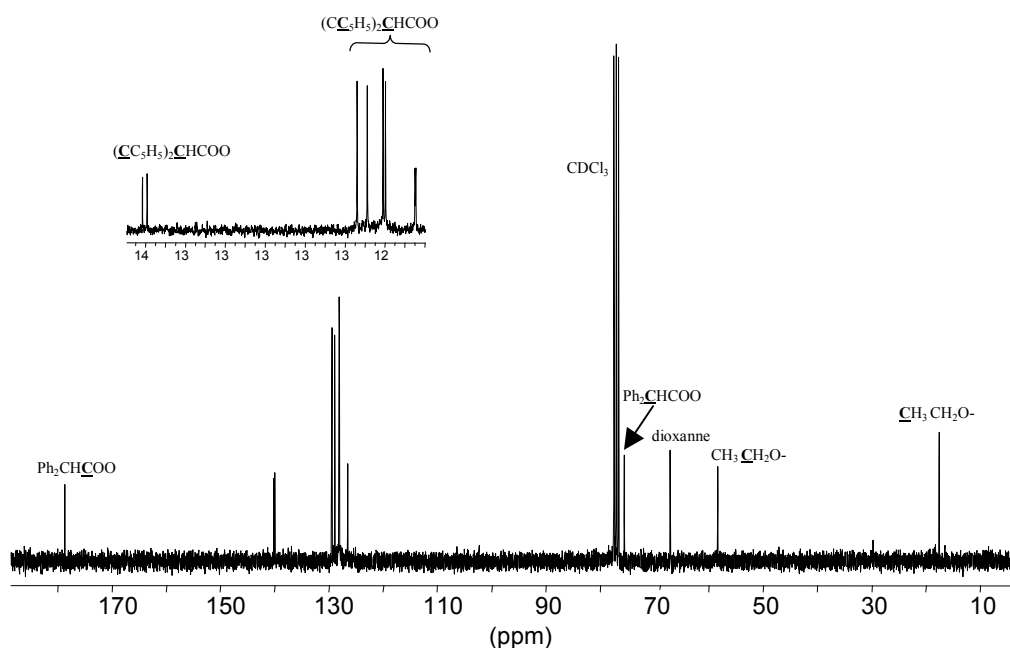


Figure V.9 : Spectre RMN ^{13}C du $[TiO(OEt)(Ph_2COO)]_6$ dans $CDCl_3$

3.4 Caractérisation RMN ^{13}C CP-MAS du complexe

Sur la figure V.10, nous présentons le spectre RMN du ^{13}C CP-MAS du complexe qui a été enregistré sur un spectromètre Bruker Avance 300 avec les conditions d'acquisition suivantes :

- Spectromètre, sonde, rotor *Bruker Avance 300, H-X 4 mm, 4 mm standard*
- Fréquences de travail *1H : 300,33 MHz ; ^{13}C : 75,52 MHz*
- Fréquence de rotation de l'échantillon *10 kHz*
- Nombre de scans *2048*
- Temps de répétition *5 s*
- Préparation 1H *ν_{RF} : 53 kHz, t_{90° : 4,8 μs*

- ν_{RF} contact ; temps de contact
- Découplage (composite)

1H : 53 kHz ; ^{13}C : 63 kHz ; 2,5 ms
 spinal64, $\nu_{RF}(^1H)$: 90 kHz, $t_{195^\circ} = 6 \mu s$

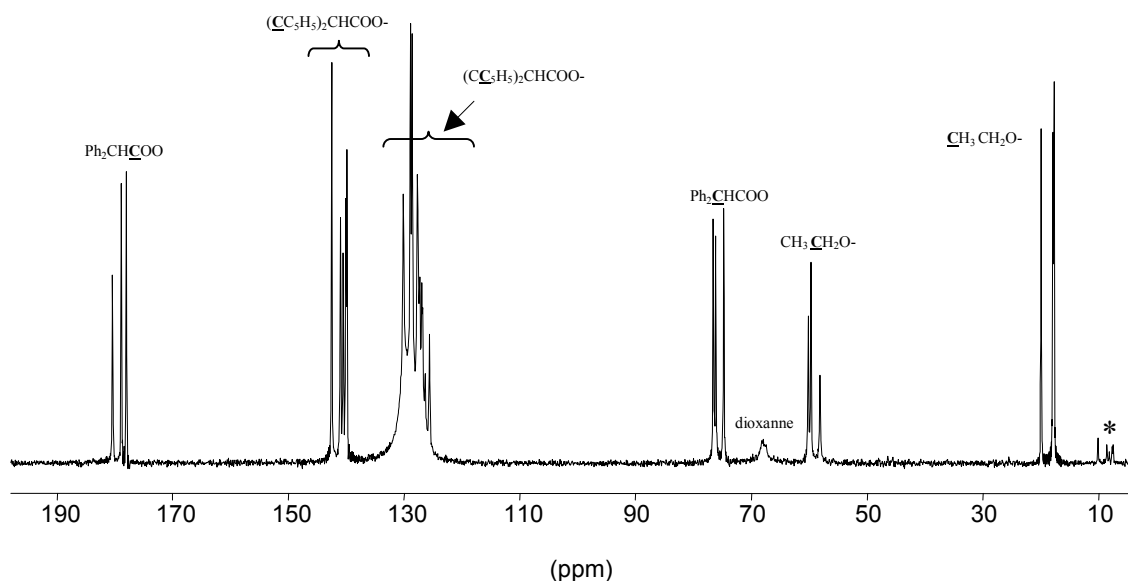


Figure V.10 : Spectre ^{13}C CP-MAS du complexe $[TiO(OEt)(Ph_2CHCOO)]_6$
 - Les astérisques désignent des bandes de rotation

Sur le spectre, on s'attend comme pour le spectre précédent à voir la moitié des signaux des carbones de la structure en accord avec le groupe de symétrie (P-1) obtenu des données de la DRX. On trouve en effet, les signaux des trois éthoxy à 17.67, 17.86, 19.92 ppm $\underline{C}H_3CH_2OTi$ et à 74.77, 76.14, 76.57 ppm $CH_3\underline{C}H_2OTi$. Les signaux des trois ligands sont observables à 58.11, 59.70, 60.15 ppm ($Ph_2\underline{C}HCOOTi$). Entre 125 et 131 ppm, on trouve les signaux des carbones aromatiques protonés. Dans cette zone, les signaux sont très superposés néanmoins on peut, en s'appuyant sur le spectre ^{13}C liquide attribuer les cinq premiers signaux à 125.62, 126.34, 126.78, 126.95, 127.30 ppm aux carbones en para ($\underline{p}-C_5H_5$) $CHCOOTi$). Le sixième signal manquant pourrait bien être superposé au signal à 127.70 ppm. Les autres signaux intenses à 127.70, 1287.56, 128.88, 130.13 ppm sont attribuables aux carbones en meta et en ortho du carbone quaternaire. Les cinq groupements carbonyles sont repérables à 139.90, 140.06, 140.53, 141.00, 142.52 ppm. Le dernier signal, vu son intensité, compte pour deux, ce qui nous permet d'obtenir les six signaux attendus.

3.5 Signature électronique du composé

Les atomes d'hydrogène ayant tous été localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å.

L'analyse énergétique de ce réseau révèle comme attendu une forte décompression stérique $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +5277,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$, par rapport à la forme hexaprismane isopropoxy-diphénylacétate et bien évidemment une forte congestion stérique par rapport à la forme hexaprismane éthoxy-phénylacétate. L'énergie électrostatique du réseau est $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -18799,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{Ph}_2\text{CHCOO})_6$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +3865,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -18782,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 1$ dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = -17,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. On observe donc comme attendu une réduction significative par rapport au ligand phénylacétate mais bien plus faible que celle observée avec le ligand isopropoxy. Le tableau V.2 donne pour sa part la signature électronique du complexe où les labels L, M et S correspondent ici aux distances (S = 215,44 pm), moyenne (M = 215,46 pm) et longue (L = 216,7 pm). De manière assez logique, cette bonne énergie de réseau est liée à une meilleure séparation des motifs entre eux puisque le contact de van der Waals le plus court est maintenant de 219 pm entre deux groupements méthine du pont diphénylacétate de type M. Visiblement, les groupements éthoxy résistent beaucoup mieux à la pression stérique exercée par les cycles aromatiques en refusant toute mise en contact direct. Ils arrivent même à forcer les ponts diphénylacétate à se toucher via leur groupement méthine, la présence des deux cycles aromatiques empêchant d'aller en dessous de 219 pm. Une analyse des charges globales sur les groupements méthyle des ligands éthoxy et sur les groupements phényle des ponts diphénylacétate montre que les deux partenaires luttent à peu près à égalité pour l'accaparement des électrons. Par exemple le groupement méthyle du ligand éthoxy de type S arrive à être très légèrement négatif (-0.001) alors que leurs homologues de type M ou L sont eux franchement positifs à +0.012 et +0.038 respectivement. Du côté des ponts diphénylacétate, un seul de type S arrive à maintenir une bipolarité entre ses deux groupements phényle géminés à (+0.012;-0.011), les deux autres de type M ou L préférant une homopolarité négative de (-0.002;-0.022) et (-0.005;-0.025) respectivement. Le résultat de cette lutte finalement assez équilibrée est une énergie de réseau satisfaisante qui faisait cruellement défaut chez le dérivé isopropoxy.

Par rapport à la forme éthoxy-phénylacétate on notera une électronégativité moyenne quasiment stable associée à une ionicité globale plus faible et bien évidemment à un rétrécissement du gap HOMO-LUMO. Par rapport à la forme isopropoxy-diphénylacétate, c'est comme attendu l'ionicité globale qui change les plus, les autres paramètres gardant sensiblement la même valeur.

Site	Charge	Site	Charge	Site	Charge
μ_3 -O _S	-0.874			Ti _M O ₃ (OEt)	+2.169
μ_3 -O _M	-0.873			Ti _S O ₃ (OEt)	+2.167
μ_3 -O _L	-0.866			Ti _L O ₃ (OEt)	+2.161
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		OEt[μ_3 O _S]	-0.521	OAdp[μ_3 O _M , μ_3 O _M]	-0.822
		OEt[μ_3 O _M]	-0.478	OAdp[μ_3 O _L , μ_3 O _L]	-0.814
		OEt[μ_3 O _L]	-0.459	OAdp[μ_3 O _S , μ_3 O _S]	-0.790

Tableau V.2 : Signature électronique de la structure $Ti_6O_6(OEt)_6(Ph_2CHCOO)_6$ à $T = 173K$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.96$ eV, $e^2\langle GH \rangle = 3.91$ eV, $\langle EB_{mol} \rangle = -18782,1$ kJ.mol⁻¹, $\langle GI \rangle = 26,0\%$ et $\langle ES \rangle = +3865,4$ kJ.mol⁻¹.

4. Conclusion et discussion générale sur la forme hexaprismane

La forme hexaprismane a été obtenue jusqu'à présent avec l'acide acétique, l'acide phénylacétique [15], l'acide diphénylacétique [16], l'acide formique [18], l'acide 2-phénoxybenzoïque [7], l'acide dichloroacétique [20], l'acide isobutyrique [21] et l'acide tert-butylacétique [22] et l'acide benzoïque [23].

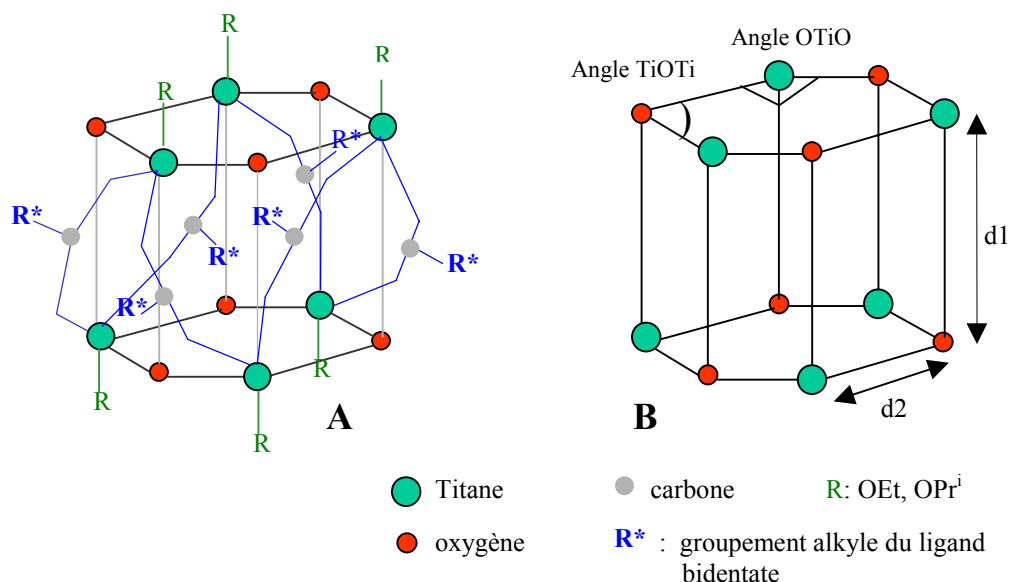
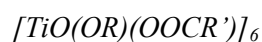


Figure V.11 : A) Structure des complexes hexaprismane $[TiO(OR)(OOCR')]_6$
B) Cœur inorganique des Structures montrant les distances et angles mesurés

Structures	d1 _(Ti-O)	d2 _(Ti-O)	OTiO	TiOTi	références
[TiO(OAc)(OPr ⁱ)] ₆	215-216	188-191	102	135-134	*
[TiO(PhCH ₂ COO)(OPr ⁱ)] ₆	218-217	190-191	100-103	133-137	15
[TiO(PhCH ₂ COO)(OEt)] ₆	214-215	190-191	102-103	133-135	*
[TiO(Ph ₂ CHCOO)(OEt)] ₆	215-216	188-191	102	134	17
[TiO(Ph ₂ CHCOO)(OPr ⁱ)] ₆	216-217	187-192	102-103	134	*
[TiO(OOCH)(OPr ⁱ)] ₆	213-217	187-192	102-103	133-135	19
[TiO(OOCHCl ₂)(OPr ⁱ)] ₆	216-218	187-190	102-103	133-134	20
[Ti ₆ O(O ₂ CC ₆ H ₄ OPh)(OEt)] ₆	215	188-191	101-103	133-135	7
[TiO(OOCHMe ₂)(OBu ^t)] ₆	214-215	186-191	101	136-137	21
[TiO(OOCCBu ^t)(OPr ⁱ)] ₆	214	188-189	102	134	22
[TiO(OOCPh)(OCH ₂ CM ₃)] ₆	214-215	188-191	102-103	134-135	23

Tableau V.3 : Caractéristiques des cœurs inorganiques de quelques structures de forme hexaprismane



d1_{Ti-O} : distance (pm) entre atomes de titane et d'oxygène se trouvant sur le même plan

d2_{Ti-O} : distance (pm) entre atomes de titane et d'oxygène se trouvant entre les deux plans parallèles

OTiO , TiOTi : Angles (°) entre atomes de titane et d'oxygène au sein du même cycle

* : Structures obtenues lors de ce travail de thèse

Toutes les structures correspondantes ont été caractérisées par DRX, On trouve que leur dénominateur commun est sans doute le cœur inorganique qui s'apparente à un prisme droit formé par la superposition de deux cycles formés par l'alternance de trois atomes de titane, tous en coordination six, et de trois atomes d'oxygène μ_3 -oxo. Les deux cycles sont identiques et sont liés par six liaisons Ti- μ_3 O et par six ligands bidentates. Chaque atome de titane est aussi coordonné avec un groupement alcoxy terminal. Dans la figure V.11.A, nous présentons la structure moléculaire générale de ces structures.

Afin, d'avoir une idée sur les caractéristiques métriques des cœurs inorganique, nous avons dressé le tableau V.3, qui donne quelques valeurs de distances et d'angles (voir figure V.11.B). Ce tableau montre que la forme hexaprismane est obtenue seulement avec des ligands bidentates (exclusivement des acides) et avec Ti(OEt)₄ ou Ti(OPrⁱ)₄ seulement. En ce qui concerne les valeurs de distances et d'angles relevées, on remarque une grande similitude entre ces structures car on trouve les distances Ti-O au sein de chaque cycle variant très peu (distance d2_(Ti-O) comprises entre 187 et 192 pm) et des distances Ti-O entre les deux cycles : d1_(Ti-O), comprises entre 213 et 218 pm. Les angles mesurés au sein du même cycle sont aussi

quasi-identiques avec des angles OTiO comprises entre 100 et 103° et des angles TiOTi comprises entre 133 et 137°. Il aurait été évidemment intéressant de considérer chacun de ces cas de figure de manière individuelle grâce au logiciel PACHA, mais cela nous aurait demandé un travail considérable qui sort du cadre de cette thèse. En revanche comme nous avons l'occasion de le montrer à plusieurs reprises dans ce travail, nous savons que cette structure hexaprismane correspond à un minimum d'énergie stérique et conduit à une bonne énergie de réseau. Il y a donc de fortes chances que ce résultat soit général et cela fournirait une bonne explication à cette multiplication de la forme hexaprismane parmi les oxo-alkoxycarboxylates. On notera aussi qu'historiquement parlant, la première forme mise en évidence dans ce type de chimie était la forme birutilane et non la forme hexaprismane. Certains auteurs ont ainsi pris cette forme birutilane comme hypothèse de travail pour imaginer des mécanismes de condensation expliquant la formation de polymères linéaires responsables de la gélification observée lorsque l'on ajoute un acide carboxylique à une solution contenant un alcoxyde de titane. Rappelons en effet, qu'en l'absence d'acide carboxylique le système évolue systématiquement lors de l'hydrolyse vers un précipité blanc et amorphe et non vers un gel transparent et jaunâtre. Un simple coup d'œil à la figure V.11.A devrait suffire pour voir que c'est bien la forme hexaprismane et non la forme birutilane qui dispose de tous les atouts pour conduire à un composé fibreux lors de l'hydrolyse et de la condensation. Ceci tient au fait que tous les groupements OR terminaux de la forme hexaprismane qui seront retirés après hydrolyse et condensation se trouvent déjà alignés et en bonne disposition pour fournir un véritable tube moléculaire imposant sans ambiguïté l'axe de croissance préférentiel d'un éventuel oxo-carboxylate de titane. Un tel axe de croissance linéaire est beaucoup moins évident dans la forme birutilane qui apparaît de ce fait plus comme une impasse réactionnelle stable en elle-même que comme un précurseur d'une phase plus condensée voire infinie. Ceci expliquerait d'ailleurs très bien la raison pour laquelle la forme birutilane est apparue la première dans les béchers des chimistes sol-gel. Étant peu apte à propager la condensation vers des polymères de masse moléculaire élevée, la forme birutilane est par contre tout à fait équipée pour conduire à de gros monocristaux de bonne qualité, objets recherchés avec avidité par tous les cristallographes soucieux d'enregistrer des données RX de grande qualité. Étant plus apte à assurer la propagation d'une polymérisation inorganique, la forme hexaprismane conduit pour sa part à des monocristaux de très petite taille ou présentant de nombreux défauts. En conséquence, bien qu'elle soit la forme majoritaire en solution, elle passera quasiment inaperçue à l'état monocristallin. Ceci illustre bien l'importance qu'il y a à faire une triple étude par diffraction des rayons X, RMN du

liquide et RMN du solide afin de vérifier que l'espèce vue en diffraction est bien la seule présente en solution ou dans le dépôt cristallin qui se dépose en une nuit après mélange des réactifs. Sans cette triple étude, on risque fort de tirer des conclusions hâtives concernant la structure des espèces en solution. Pour notre part nous recommandons aussi d'ajouter à cette triple étude de nature essentiellement expérimentale une étude de nature théorique afin d'aller au-delà de la simple analyse métrique en matière de distances interatomiques et d'angles de liaison. Nous pensons avoir démontré que le logiciel PACHA est particulièrement bien adapté pour mener à bien une telle étude théorique. Il est en effet très simple d'utilisation et possède de nombreuses fonctionnalités qui permettent non seulement l'analyse métrique et la représentation graphique des structures mais aussi leur analyse énergétique complète soit au niveau purement moléculaire, soit au niveau du réseau supramoléculaire. Dans ce dernier cas, il constitue un outil d'analyse irremplaçable lorsque le réseau fait intervenir de nombreuses interactions multicentriques qui ne peuvent être comprises dans le cadre d'une simple analyse métrique très locale.

CHAPITRE VI

REACTION DE L'ACIDE TRIPHENYLACETIQUE AVEC LES ALCOXYDES DE TITANE (IV)

1. Introduction

La forme hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{RCOO})]_6$ semble de loin la forme la plus favorisée car on l'obtient systématiquement en augmentant la pression stérique (acide acétique \rightarrow acide phénylacétique \rightarrow acide diphénylacétique). On le voit très bien par exemple sur le spectre RMN effectuée sur la structure $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_2\text{CHCOO})]_6$ à différentes températures et qui montre clairement la difficulté qu'ont les deux cycles à tourner. C'est ainsi qu'il nous a semblé très intéressant de voir ce qui se passe avec un acide plus encombré à savoir l'acide triphénylacétique qui présente trois cycles aromatiques. On cherche ici à voir si la forme hexaprismane résistera à une nouvelle augmentation de la congestion stérique ou bien si d'autres modes d'enchaînement des octaèdres TiO_6 seront obtenus. Dans ce dernier chapitre, nous nous limiterons aux synthèses réalisées avec l'acide triphénylacétique et $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Les structures obtenues ont été caractérisées par DRX sur monocristal, RMN en solution, RMN sur poudre et étudiées à la lumière du logiciel PACHA.

2. Étude du complexe $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$

2.1 Synthèse du complexe

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, la synthèse a été réalisée sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 1 ml (3.38 mmol) d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et 0.4g (1.69 mmol) d'acide triphénylacétique ($R=2$, $H=0$) préalablement dissous dans un mélange acétone/isopropanol 5ml/5ml. L'agitation vigoureuse de la solution transparente obtenue est maintenue pendant 15 minutes. Après une nuit, des cristaux incolores apparaissent.

2.2 Caractérisation de la structure par DRX

2.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

Le cristal choisi présente un coefficient d'absorption $\mu=0.423 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T=293(2) \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise entre 2.04° et 30.00° . Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille $a=$

11.8950(2) Å, b=12.9300(3) Å, c=22.4330(4) Å, $\alpha=89.2040(16)^\circ$, $\beta=86.2390(15)^\circ$ et $\gamma=72.2170(16)^\circ$, $V=3278.25(11) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est $\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{C}_{75}\text{H}_{67}$ ($Z=2$, P.M=1335.99 g.mol^{-1} , $\rho_{\text{calc}}=1.37 \text{ g.cm}^{-3}$). 18995 réflexions ont été enregistrées (18995 non équivalentes) et 14451 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 3\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (721 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : $R=0.0720$, $R_w=0.2374$ et $\text{GOF}=1.819$.

2.2.2 Description de la structure

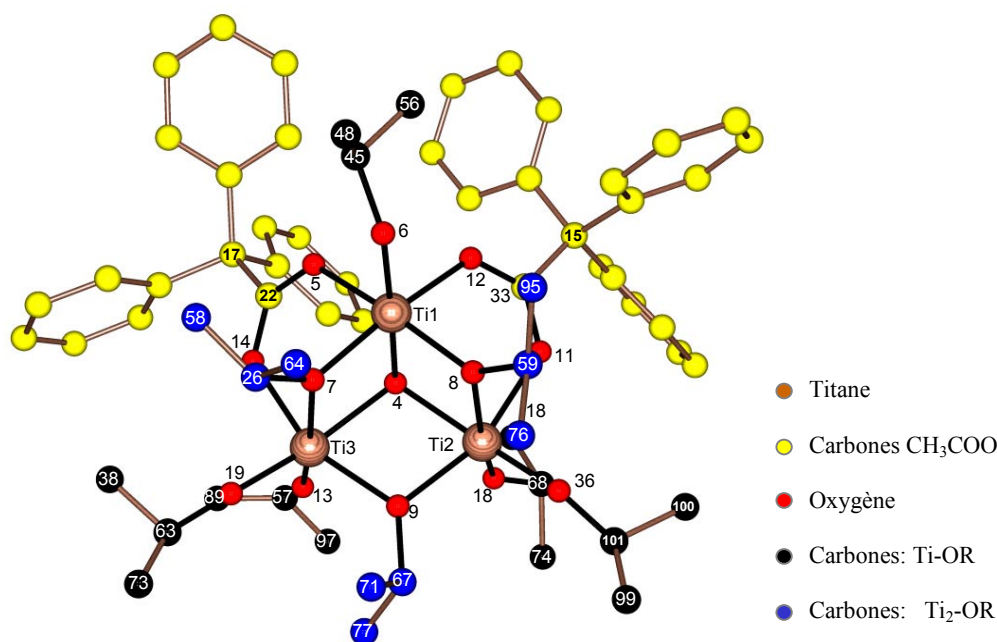


Figure IV.1 : Structure moléculaire du complexe $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$

La structure présentée ci-dessus (figure IV.1) est un trimère qui peut être formulé $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$. Il comporte un seul pont μ_3 -oxo déformé avec des distances Ti-O : 193.0 pm, 195.8 pm, 199.5 pm, associées à des angles TiOTi proches de 103.8, 105.6, 104.2°. Si on place les trois atomes de titane, qui sont tous hexacoordinés, sur un plan horizontal, on trouve au dessus de ce plan le pont oxo au centre entouré des deux ligands (Ph_3CCOO) et deux (OPr^i) terminaux avec des distances TiO égales de 177 pm. Dans l'autre plan (au-dessous du plan horizontal (Ti1,Ti2,Ti3)) on peut distinguer clairement une cavité formée par l'alternance de trois groupements isopropoxy terminaux avec des distances TiO de 178, 181, 182 pm et trois isopropoxy pontants dissymétriques avec des distances TiO

se situant entre 192 et 220 pm associées à des angles TiOTi de 98.2, 96.0, 102.5°. Les trois octaèdres TiO₆ de cette structure partagent les arêtes, donnant naissance à la forme tricyclane déjà étudiée au chapitre 3 (voir figure III.7) que l'on retrouve aussi dans les formes hollandite et ramsdellite de l'oxyde de titane TiO₂.

2.3 Caractérisation du complexe RMN en solution

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance-500 après dissolution des cristaux dans CDCl₃.

Dans le spectre ¹H (figure IV.2), on repère les signaux des solvants à savoir :

- L'isopropanol par un septuplet de très faible intensité à 4.00 ppm (CH₃)₂CHOH), le doublet du méthyle (CH₃)₂CHOH correspondant devant sortir à 1.22 ppm est masqué par les signaux du produit ;
- L'acétone par un singulet à 2.16 ppm
- Le dioxanne par son singulet à 3.71 ppm.
- Le chloroforme par son singulet à 7.25 ppm.

Les signaux de l'isopropoxyde de titane sont repérés pour la première fois dans nos travaux par un doublet fin à 1.23 ppm et un septuplet fin à 4.45 ppm que nous attribuons respectivement aux méthyles et aux méthines des groupements isopropoxy. Cette attribution est faite en se basant sur les déplacements chimiques connus de ce dernier dans le même solvant (CDCl₃).

Pour le produit, on trouve entre 0.6-1.2 ppm, huit doublets (³J = 6.2 Hz) à 0.83, 0.94, 0.96, 0.97, 1.02, 1.19, 1.30 ppm intégrant chacun pour 6H correspondants aux 16 CH₃ de la structure (les deux méthyles de chaque isopropoxyde sont équivalents). Dans la zone des CH des isopropoxydes (4.30- 4.90 ppm), on trouve cinq septuplets à 4.36, 4.65, 4.74, 4.77, 4.84 ppm intégrant pour 1/2/2/1/2 correspondant aux huit groupements CH. Enfin, dans la zone 6.99-7.24 ppm, on trouve les multiplets des protons aromatiques.

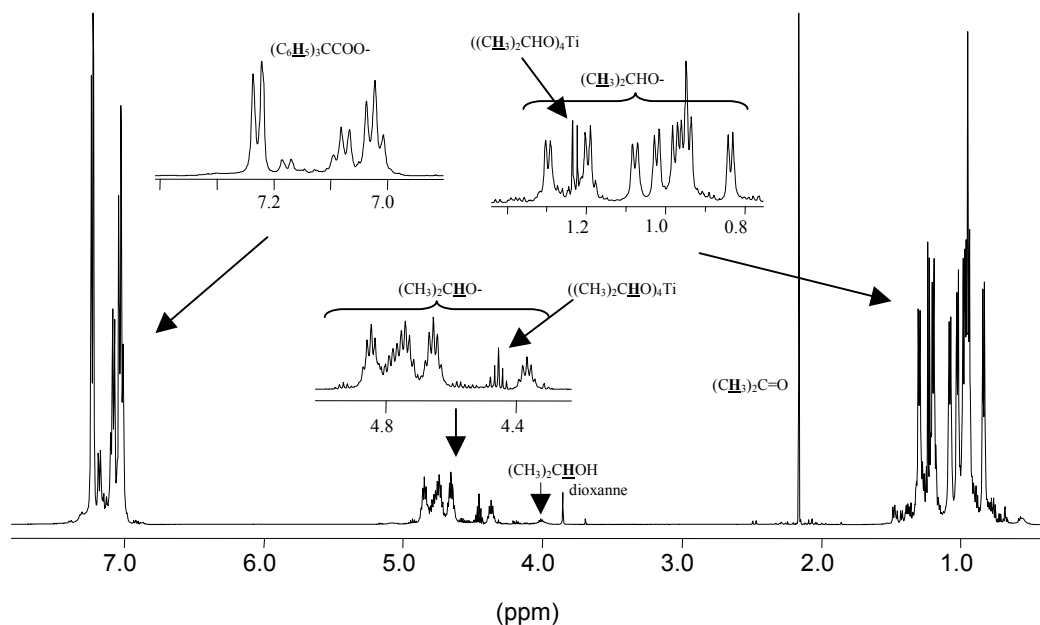


Figure IV.2 : Spectre ^1H (500MHz, CDCl_3) du complexe $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr})_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$

Dans le spectre ^{13}C (figure IV.3), on commence aussi par repérer les signaux des solvants, ainsi on trouve les signaux de l'isopropanol à 25.31 ppm ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) et à 64.46 ppm ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$). Les signaux de l'acétone sortent à 31.12 ppm ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$) et 207.75 ppm ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$). Le signal du dioxanne sort à 67.00 ppm. Enfin, le signal du chloroforme est repérable à 77.00 ppm. La présence de l'isopropoxyde de titane est confirmée par la présence du signal de son méthyle à 26.54 ppm ($(\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ et le signal du méthine $(\text{CH}_3)_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ à 77.24 ppm.

En ce qui concerne le complexe, on trouve dans la zone des méthyles (23-27 ppm), huit signaux correspondants aux 16 CH_3 des groupements isopropoxy. A 68.7 ppm sortent les signaux des carbones quaternaires des deux ligands ($\text{Ph}_3\text{CCOO-Ti}$) qui se superposent. Entre 76 et 80, on s'attend à huit signaux correspondant aux huit carbones CH des isopropoxy. Or, on trouve cinq signaux à 76.23, 76.63, 76.88, 77.89, 79.32 ppm intégrant pour 2/1/1/2/2 respectivement. Vu les déplacements chimiques, les deux premiers signaux peuvent être attribués aux carbones CH des trois chaînes isopropoxy pontantes car les signaux $(\text{CH}_3)_2\text{CHO-Ti}$ des chaînes pontantes sortent aux champs forts par rapport aux chaînes terminales. Le premier signal peut être attribué à C59, C26 des deux chaînes pontantes car

elles ont des environnements similaires au vu de la structure. Par conséquent, le deuxième signal à 76.63 ppm pourrait être attribué à la chaîne portant C67.

L'apparition d'un seul signal ($\text{Ph}_3\text{C}\underline{\text{C}}\text{OO-Ti}$) et des cinq signaux précédents avec leurs intégrations, nous font penser qu'il y a présence d'une pseudo opération de symétrie de type plan miroir divisant la structure en deux en passant par : le pont $\mu_3\text{-O}$, Ti1 et les deux isopropoxy portant O6, O9 (voir figure IV.1). Selon cette pseudo-symétrie, les quatre isopropoxy terminaux deviennent équivalents deux à deux, les deux isopropoxy pontants deviennent équivalents et aussi les deux groupements ($\text{Ph}_3\text{C}\underline{\text{C}}\text{OO-Ti}$). En ce qui concerne les carbones aromatiques des trois cycles du ligand, on observe les signaux d'un seul cycle à savoir quatre signaux à 125.82, 127.00, 131.10, 144.51 ppm attribuables respectivement aux carbones: ($\underline{\text{p-C}}_5\text{H}_5\text{C}$) $_3\text{CCOO-Ti}$, ($\underline{\text{m-C}}_5\text{H}_5\text{C}$) $_3\text{CCOO-Ti}$, ($\underline{\text{o-C}}_5\text{H}_5\text{C}$) $_3\text{CCOO-Ti}$ et ($\underline{\text{C}}_5\text{H}_5\text{C}$) $_3\text{CCOO-Ti}$). L'apparition des signaux d'un seul cycle montre que la rotation autour de la liaison ($\text{Ph}_3\text{C-COO-Ti}$) est libre rendant ainsi les trois cycles équivalents. Enfin, le seul signal isolé à 179.18 ppm est facilement attribuable au carbone de la fonction carbonyle ($\text{Ph}_3\text{C}\underline{\text{C}}\text{OO-Ti}$).

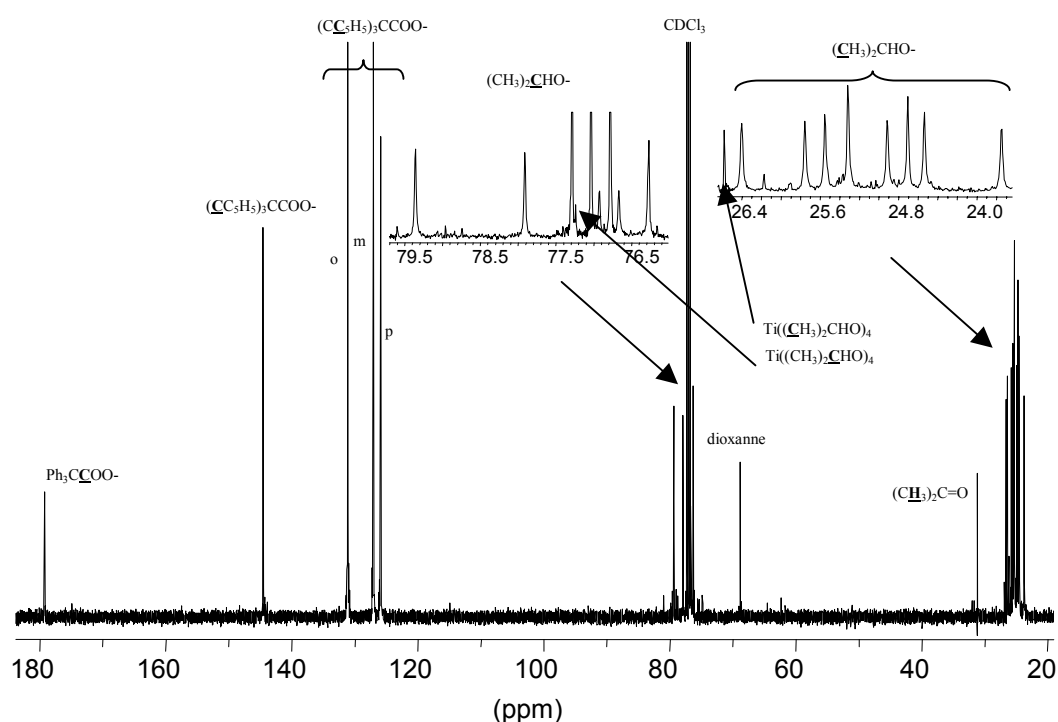


Figure IV.3 : Spectre RMN ^{13}C du complexe $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$ après dissolution des cristaux dans CDCl_3

2.4 Caractérisation du complexe RMN ^{13}C CP-MAS

Après analyse du spectre RMN ^{13}C liquide, nous avons tenté d'analyser le spectre ^{13}C à l'état solide (figure IV.4) toujours par la technique de transfert de polarisation à l'angle magique pour étudier le complexe en solide. Le spectre obtenu a été enregistré avec les conditions d'acquisition suivantes :

- Spectromètre, sonde, rotor *Bruker Avance 300, H-X 4 mm, 4 mm standard*
- Fréquences de travail ^1H : 500,03 MHz ; ^{13}C : 125,73 MHz
- Fréquence de rotation de l'échantillon 10 kHz
- Nombre de scans 160
- Temps de répétition 10 s
- Préparation ^1H ν_{RF} : 53 kHz, t_{90° : 4,8 μs
- ν_{RF} contact ; temps de contact ^1H : 53 kHz ; ^{13}C : 63 kHz ; 4 ms
- Découplage (composite) $t_{\text{ppm}180}$, $\nu_{\text{RF}}(^1\text{H})$: 90 kHz
-

Au début de l'interprétation de ce spectre, nous étions très curieux de vérifier si la pseudo-symétrie observée lors de l'analyse du spectre ^{13}C en solution précédent persisterait aussi au niveau du spectre ^{13}C solide. On s'attend en principe à ce que cette pseudo-symétrie disparaisse en solide puisque la RMN ^{13}C solide concorde généralement avec les données fournies par la DRX. Pratiquement, on s'attend à voir tous les signaux des carbones de la structure.

Mis à part, les signaux de l'acétone sortant à 30.07 ppm ($(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{C}=\text{O}$) et 207.00 ppm ($(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}=\text{O}$), on trouve entre 23 et 36 ppm les signaux des méthyles de la structure. On observe un massif large dans lequel on distingue trois pics à 23.17, 24.44, 25.65 ppm. Les deux premiers signaux ont des intensités semblables mais le troisième signal est très large et présente un épaulement vers 26.10 ppm. La largeur du massif précédent ne nous permet pas d'avoir une idée sur le nombre de signaux méthyles pouvant être superposés. Par contre, les deux signaux correspondent aux carbones $(\text{Ph})_3\underline{\text{C}}\text{COO-Ti}$ qui sortent bien distincts à 68.18 et 69.26 ppm permettent de constater que les deux ligands ne sont pas équivalents. Dans la zone des carbones méthines des groupements isopropoxy $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HO-Ti}$, on compte cinq signaux à 74.23, 75.74, 77.19, 77.73, 78.94 ppm intégrant pour 1/1/3/1/2. Entre 124 et 136 ppm, on trouve un massif de signaux superposés correspondant aux carbones aromatiques protonés, tandis que les carbones aromatiques quaternaires sortent détachés entre 142-145

ppm. Dans cette zone, on compte deux signaux à 142.60, 142.95 ppm, deux se superposant à 143.85 ppm et deux autres se superposant aussi à 144.76 ppm. La présence de ces six signaux montre que les trois cycles d'un même ligand sont bien inéquivalents en raison de la gêne stérique empêchant la libre rotation autour de la liaison C-C ($\text{Ph}_3\text{C-COOTi}$) comme en liquide. Et enfin, on trouve les signaux des carbonyles des deux ligands à 179.78, 180.45 ppm.

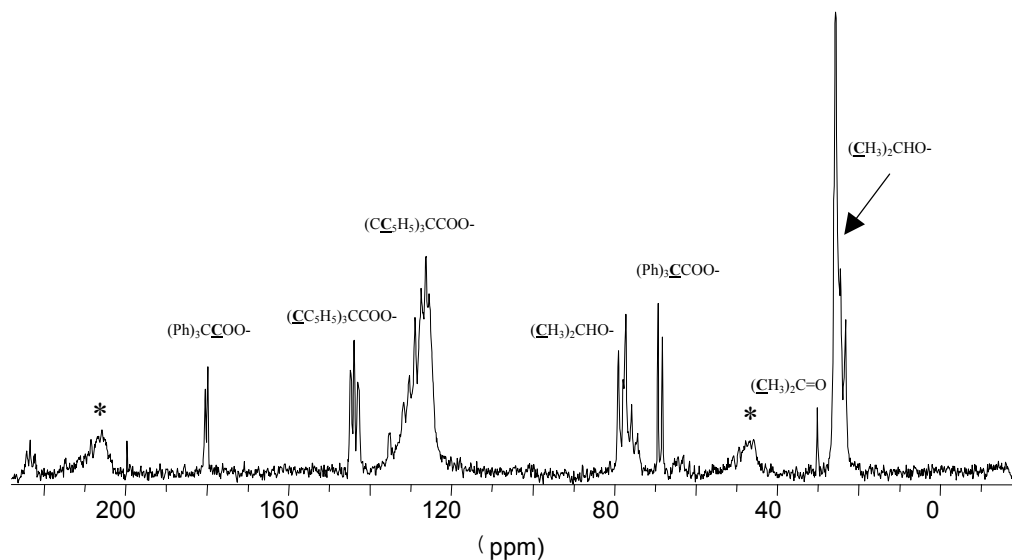


Figure IV.4 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du complexe $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$

- Les astérisques désignent des bandes de rotation

2.5 Signature électronique de la structure

Les atomes d'hydrogène n'ayant pas été tous localisés, nous avons rajouté ceux qui manquaient au moyen de la commande «**Structure**→**Edit**→**Full protonation**» suivie d'une minimisation de l'énergie stérique portant sur les 10 angles de torsion des groupements méthyle. L'énergie stérique obtenue pour ce réseau après minimisation est $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +9612,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, pour une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -21466,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{OAtp})_2$ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +3705,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -10733,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 2$ dans le cristal, on peut comparer cette valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle$ à la moitié de la valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle$, conduisant à une énergie de réseau très faiblement négative $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une analyse structurale fine montre que cette valeur est le résultat d'une compression stérique dont le contact de van de Waals le plus court se trouve à 223 pm et impliquant comme attendu deux ligand isopropoxy $\text{OPr}^i_{\text{L}}[\mu\text{OPr}^i] \dots \text{OPr}^i_{\text{S}}[\mu\text{OPr}^i]$. La nomenclature employée ici est basée sur le même principe que celle utilisée lors de la description de la forme bitricyclane en prenant ici comme pseudo-

axe de symétrie, la ligne passant par l'atome de titane $\text{TiO}(\text{OR})_3$ portant le seul ligand $\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}]$ terminal, le pont μ_3 -oxo et le pont $\mu\text{-OPr}^i[\text{OAtp},\text{OAtp}]$. Par rapport à cet axe de référence contenant la distance $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$ la plus courte (193 pm) on utilise pour les autres ligands deux indices, L et S, la lettre « L » faisant référence à l'atome de titane présentant la distance $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$ la plus longue (200 pm) et la lettre « S » faisant référence à l'atome de titane où cette même liaison est légèrement plus courte (196 pm). Les trois atomes de titane non équivalents de cette structure bitricyclane seront donc notés $\text{TiO}(\text{OR})_3$, $\text{Ti}_L\text{O}(\text{OR})_4$ et $\text{Ti}_S\text{O}(\text{OR})_4$, le nombre de ponts triphénylacétate se déduisant du fait que tous les atomes de titane se trouvent hexacoordinés. Toujours selon cette nomenclature les deux types de ponts triphénylacétate seront notés $\text{OAtp}_L[\mu\text{OR},\mu\text{OR}]$ et $\text{OAtp}_S[\mu\text{OR},\mu\text{OR}]$, tandis que les deux autres types de ponts isopropoxy seront notés $\mu\text{OR}_L[\mu\text{OAtp},\mu\text{OR}]$ et $\mu\text{OR}_S[\mu\text{OAtp},\mu\text{OR}]$. Enfin, les quatre autres types de groupements isopropoxy terminaux seront notés $\text{OR}_L[\mu_3\text{O}]$, $\text{OR}_S[\mu_3\text{O}]$, $\text{OR}_L[\mu\text{OR}]$ et $\text{OR}_S[\mu\text{OR}]$. A l'aide de ces conventions, le tableau VI.1 montre comment se répartit la densité électronique entre les différents partenaires.

Site	Charge	Fragment	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}$	-0.880	$\text{OPr}_S^i[\mu\text{OPr}^i]$	-0.494	$\text{TiO}(\text{OPr}^i)_3$	+2.417
		$\text{OPr}_L^i[\mu\text{OPr}^i]$	-0.485	$\text{Ti}_L\text{O}(\text{OPr}^i)_4$	+2.398
				$\text{Ti}_S\text{O}(\text{OPr}^i)_4$	+2.386
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
$\mu\text{OPr}^i[\text{OAtp},\text{OAtp}]$	-0.762	$\text{OPr}_S^i[\mu_3\text{O}]$	-0.480	$\text{OAtp}_L[\mu\text{OPr}^i,\mu\text{OPr}^i]$	-0.929
$\mu\text{OPr}_L^i[\text{OAtp},\mu\text{OPr}^i]$	-0.685	$\text{OPr}_L^i[\mu_3\text{O}]$	-0.472	$\text{OAtp}_S[\mu\text{OPr}^i,\mu\text{OPr}^i]$	-0.880
$\mu\text{OPr}_S^i[\text{OAtp},\mu\text{OPr}^i]$	-0.671	$\text{OPr}^i[\mu_3\text{O}]$	-0.456		

Tableau VI.1 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{OAtp})_2$ à $T = 293\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle\text{EN}\rangle = 13.79\text{ eV}$, $e^2\langle\text{GH}\rangle = 4.71\text{ eV}$, $\langle\text{EB}_{\text{mol}}\rangle = -10733,0\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle\text{GI}\rangle = 20.9\%$ et $\langle\text{ES}\rangle = +3705,8\text{ kJ.mol}^{-1}$.

Deux points importants se dégagent de cette répartition de la densité de charge. Le premier est qu'il s'agit par rapport aux autres oxo-alkoxycarboxylates de la structure globalement la moins ionique. Le second est que les ponts triphénylacétate sont ici presque à la limite de l'ionicité totale puisque leurs charges partielles sont proches de leur charge formelle de -1 . Les autres paramètres sont dans la norme attendue par rapport aux autres structures.

3. Étude du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_3\text{CCOO})]_4$

3.1 Synthèse du complexe

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, la synthèse a été réalisée sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 0.52 ml (1.83 mmol) d'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et 0.527g (1.83 mmol) d'acide triphénylacétique ($R=1$, $H=0$) préalablement dissous dans 18 ml d'acétone. L'agitation vigoureuse de la solution jaune obtenue est maintenue pendant 45 minutes. Après une semaine, des cristaux incolores apparaissent.

3.2 Caractérisation de la structure par DRX

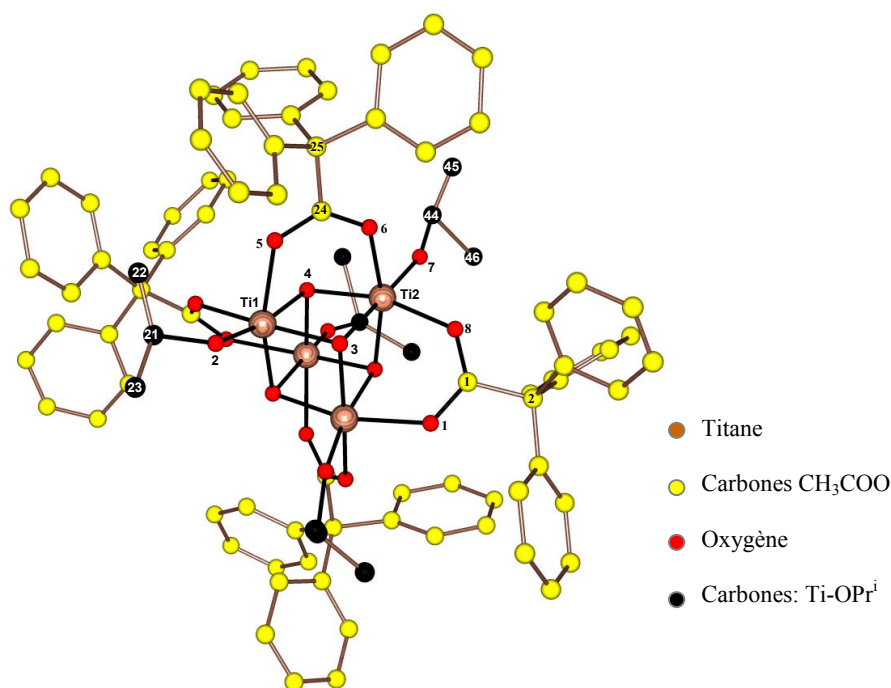


Figure IV.5 : Structure moléculaire du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_3\text{CCOO})]_4$

3.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

La taille du cristal utilisé pour la diffraction était $0.33 \times 0.30 \times 0.29 \text{ mm}^3$. Ce cristal (prisme, incolore) présente un coefficient d'absorption $\mu = 0.441 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 173 \text{ K}$, avec une

gamme angulaire comprise entre 1.58° et 30.06°. Le composé cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Fdd2) avec les paramètres de maille $a=33.4213(11)$ Å, $b=15.5840(4)$ Å, $c=31.5430(13)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$ et $\gamma=90^\circ$, $V=16428.8(10)$ Å³. Sa formule brute est Ti₄O₁₆C₉₂H₆₀ ($Z=8$, P.M=12419.52 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}}=1.304$ g.cm⁻³). 70860 réflexions ont été enregistrées (11807 non équivalentes) et 10047 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (495 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : $R=0.0484$, $R_w=0.1316$ et $\text{GOF}=1.068$.

3.2.2 Description de la structure :

Pour ce ligand, nous étions très curieux de ce qu'allait révéler la DRX. En effet, d'une part, l'acide triphénylacétique est le plus encombré parmi les acides que nous avons utilisés, d'autre part, les deux structures obtenues avec l'acide diphénylacétique étaient déjà très contraintes (Les deux cycles ne pouvaient comme cité précédemment tourner autour de la liaison Ti-O-CHPh₂ selon l'analyse RMN). on s'attend donc l'encombrement dû à trois cycles produise plus de contraintes et conduise le système à adopter une structure moins contrainte.

La structure du complexe représentée sur la figure IV.5, peut être formulée : [Ti(μ_3 -O)(OPrⁱ)(Ph₃CCOO)]₄. Le cœur de la molécule a une forme cubane Ti₄O₄ très similaire aux structures obtenues avec l'acide (CO)₉Co₃(μ_3 -CCO₂H) [24] [25] [26]. Les atomes de titane et d'oxygène se disposent d'une manière tétraédrique. On note toutefois que les quatre oxygènes qui pontent tous trois titanes (μ_3 -O) sont caractérisés par deux distances O-Ti égales (193 pm) et une distance plus grande (212 pm), les angles O-Ti-O sont entre (81.5-82.5°) et les angles Ti-O-Ti sont compris entre (97-98°). Dans ce cube, les titanes de deux faces parallèles l'une à l'autre portent deux isopropoxy terminaux tandis que sur les autres faces les deux titanes en diagonale pontent le ligand bidentate (Ph₃CCOO). Bien que cette structure cubane ait déjà été identifiée dans d'autres oxo-alcoyloxycarboxylates de titane, on notera qu'elle ne se retrouve à notre connaissance dans aucun des polymorphes connus de l'oxyde de titane TiO₂. Il pourrait donc être particulièrement intéressant d'étudier la chimie sol-gel de ce précurseur moléculaire.

3.3 Caractérisation du complexe par RMN en solution

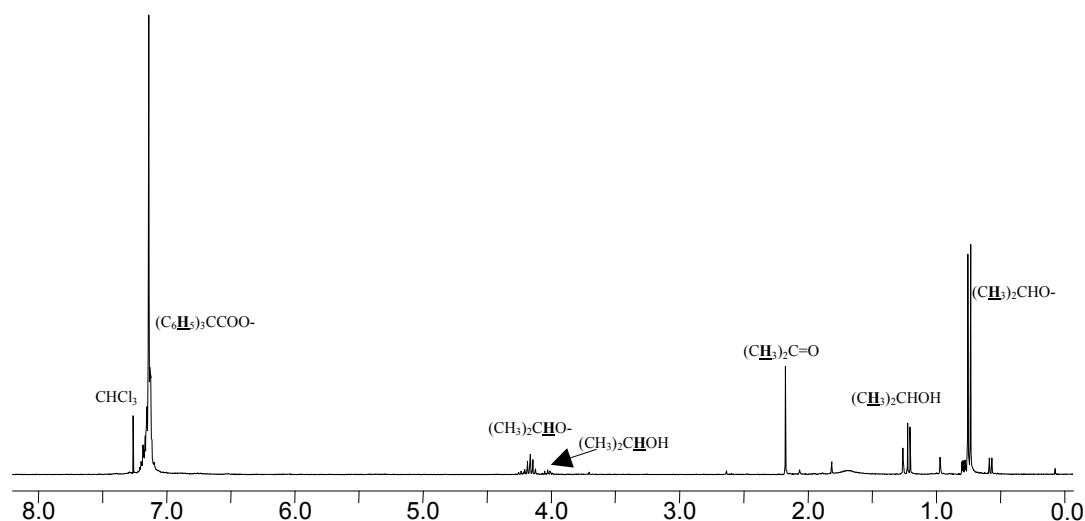


Figure IV.6 : Spectre ^1H (300MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_3\text{CCOO})]_4$

Sur le spectre RMN ^1H (figure IV.6), on trouve les signaux des solvants, acétone (singulet à 2.17 ppm), chloroforme (singulet à 7.26 ppm) et isopropanol (doublet à de CH_3 à 1.2 ppm et septuplet à 4.12 ppm).

Pour le complexe, on trouve un spectre très simple car on observe un seul doublet à 0.76 ppm ($J = 6.2$ Hz) correspondant à $(\underline{\text{CH}}_3)_2\text{CHO-Ti}$ et un seul septuplet à 4.16 ppm ($J = 6.2$ Hz) correspondant à $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HO-Ti}$. Enfin, entre 7.0 et 7.2 ppm, on trouve un singulet large correspondant aux protons aromatiques des trois cycles.

Cette simplicité est aussi observée au niveau du spectre ^{13}C , représenté dans la figure IV.7. On attribue le signal à 24.30 ppm au $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\text{CHO-Ti}$, le signal à 68.6 ppm au $(\text{Ph})_3\underline{\text{C}}\text{COO-Ti}$, le signal à 80.7 ppm au $(\text{CH}_3)_2\underline{\text{C}}\text{HO-Ti}$. Les quatre signaux à 126.36, 127.21, 130.77 et 143.61 ppm sont attribuables respectivement aux carbones du cycle aromatique : $(\underline{\text{p-C}}_5\text{H}_5\text{C})\text{CCOO-Ti}$, $(\underline{\text{m-C}}_5\text{H}_5\text{C})_3\text{CCOO-Ti}$, $(\underline{\text{o-C}}_5\text{H}_5\text{C})_3\text{CCOO-Ti}$, $(\text{C}_5\text{H}_5\underline{\text{C}})_3\text{CCOO-Ti}$. Il est à noter ici que l'apparition des signaux correspondants à un seul cycle mettent en évidence l'équivalence des trois cycles du ligand. Enfin, le signal à 182.45 ppm correspond au carbonyle du ligand $(\text{Ph})_3\underline{\text{C}}\text{COO-Ti}$.

Les signaux des solvants sortent à 77.00 ppm (triplet du CDCl_3) alors que les signaux de l'acétone ne sont pas visibles à cause de sa très faible concentration.

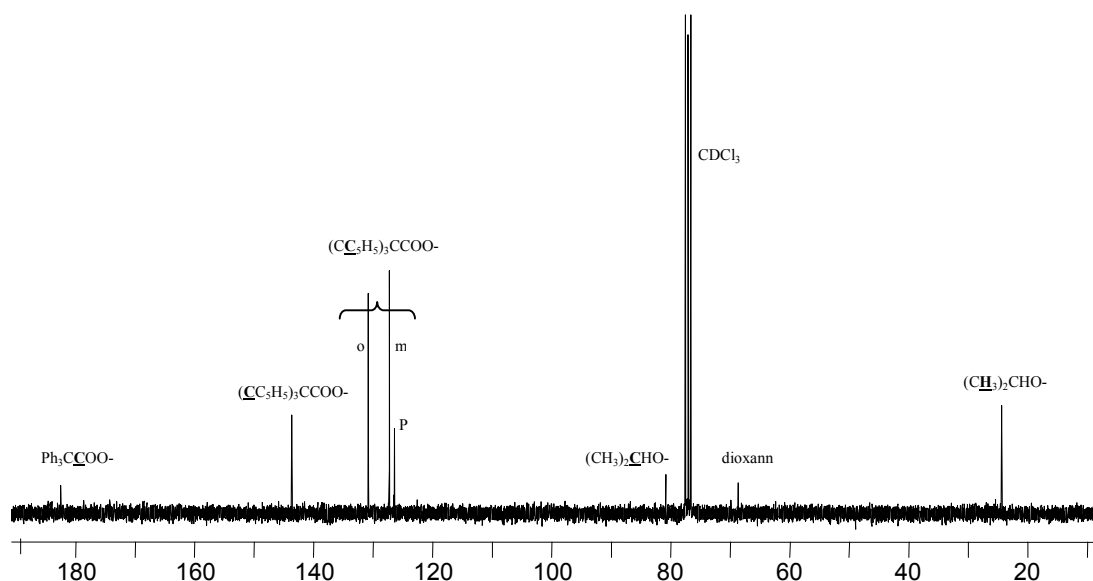


Figure IV.7 : Spectre ^{13}C (300MHz, CDCl_3) du complexe $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{Ph}_3\text{CCOO})]_4$

3.4 Signature électronique de la structure

Pour la modélisation de la densité électronique, plusieurs modifications ont dû être apportées aux données de la diffraction. Tout d'abord au lieu d'utiliser la maille toutes faces centrées du groupe Fdd_2 , nous avons plutôt utilisé une maille primitive. Ensuite les distances C-H ont toutes été ajustées à la valeur standard de 1.08 Å. Deux chaînes isopropoxy étant désordonnées sur deux positions nous avons retenu qu'une seule possibilité pour chaque chaîne. Enfin les protons sur ces chaînes désordonnées n'ayant pas été localisés nous les avons rajoutés et procédé ensuite à la minimisation de l'énergie stérique de réseau en faisant varier les 4 angles de torsion des groupements méthyle. La convergence a été obtenue pour $\langle \text{ES}_{\text{net}} \rangle = +10415,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$, correspondant à une énergie électrostatique $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle = -23339,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{OAtp})_4$ on trouve $\langle \text{ES}_{\text{mol}} \rangle = +4065,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -11638,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 2$ dans le cristal, on peut comparer cette valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle$ à la moitié de la valeur trouvée pour $\langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle$, conduisant à une énergie de réseau très fortement négative $\Delta E = \langle \text{EB}_{\text{net}} \rangle / 2 - \langle \text{EB}_{\text{mol}} \rangle = -31,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Une analyse structurale à la recherche du plus court contact de van der Waals montre que cette valeur est remarquable compte tenu de la forte congestion stérique (217 pm entre un méthyle et un cycle aromatique) imposée par l'empilement des ligands triphénylacétate.

Site	Charge	Fragment	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}_L$	-0.817			$\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.114
$\mu_3\text{-O}_S$	-0.815			$\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OPr}^i)$	+2.103
Fragment	Charge	Fragment	Charge	Fragment	Charge
		$\text{OPr}_S^i[\mu_3\text{O}]$	-0.444	$\text{OAtp}_L[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$	-0.853
		$\text{OPr}_L^i[\mu_3\text{O}]$	-0.442	$\text{OAtp}_S[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$	-0.846

Tableau VI.2 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OPr}^i)_4(\text{OAtp})_4$ à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.93\text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 4.09\text{ eV}$, $\langle EB_{mol} \rangle = -11638,7\text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 22.4\%$ et $\langle ES \rangle = +4065,8\text{ kJ.mol}^{-1}$.

Pour la nomenclature des ligands appartenant à cette structure de type cubane extrêmement symétrique nous avons choisi d'affecter les indices L et S aux deux types de groupements isopropoxy terminaux présentant des distances de 177 pm et 176 pm respectivement. Les ponts μ_3 -oxo ayant ces OR terminaux en position *trans* seront donc notés $\mu_3\text{-O}_S$ et $\mu_3\text{-O}_L$, tandis que les atomes de titane qui les portent seront notés $\text{Ti}_S\text{O}_3(\text{OR})$ et $\text{Ti}_L\text{O}_3(\text{OR})$. Enfin nous noterons $\text{OAtp}_L[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$ et $\text{OAtp}_S[\mu_3\text{O},\mu_3\text{O}]$ les deux ponts triphénylacétates ayant en position *trans* une distance $\text{Ti}-\mu_3\text{O}$ longue (193 pm) ou courte (192 pm) respectivement. Muni de ces conventions, le tableau VI.2 montre la répartition de la densité électronique entre les différents ligands. On notera principalement la forte réduction de charge négative au niveau des ponts triphénylacétate et surtout au niveau des ligands isopropoxy terminaux associée à une ionicité globale relativement basse. Les ponts μ_3 -oxo ne se distinguent ici pas particulièrement par rapport aux valeurs trouvées pour les autres structures. Au niveau des densités de charge globale sur les groupements méthyle des ligands isopropoxy, on ne trouve aucune polarité mixte puisqu'ils sont tous positivement chargés avec une charge comprise entre +0.015 et +0.034. Le phénomène d'absence de polarités mixtes se retrouve au niveau des groupements phényle des ponts phénylacétates puisqu'ils sont tous négativement chargés avec une charge comprise entre -0.000 et -0.021. Cette répartition de la polarité entre groupements méthyle positifs d'une part et les groupements phényle négatifs d'autre part est finalement assez logique puisque le système choisit, probablement pour des problèmes de minimisation de l'énergie stérique, d'empiler les motifs en favorisant les contacts de van der Waals de type méthyle...phényle. On assure ainsi une bonne alternance dipolaire dans le cristal ce qui se traduit par une énergie de réseau tout à fait remarquable.

4. Étude du complexe $Ti_4O_2(OPr^i)_4(Me_2C(O)CH=C(O)CH_2C(O)Me_2)_2(OOCPh_3)_2$

Nous avons remarqué dans l'un des piluliers qui ont donné les cristaux correspondant à la structure cubane précédente $[TiO(OPr^i)(Ph_3CCOO)]_4$, après plusieurs semaines de vieillissement, l'apparition de nouveaux cristaux de couleur rouge. L'un de ces cristaux a été caractérisé par DRX sur monocristal. L'affinement des données a révélé l'obtention d'une structure nouvelle caractérisée par la présence de deux ligands énolate. Ces derniers sont le fruit de la condensation de molécules d'acétone. L'acétone était présent dans le pilulier comme solvant de l'acide triphénylacétique.

Le ligand énolate n'est pas nouveau dans les complexes de titane car il a déjà été trouvé dans le trimère $Ti_3O(OPr^i)_7(Me_2C(O)CH=C(O)CH_2C(O)Me_2)_2$ synthétisé par Whyman et al. [27]. La réaction qui a donné lieu à ce trimère consistait à mélanger $Ti(OPr^i)_4$ avec l'acétone dans une atmosphère d'azote pendant une nuit. Bien qu'aucune caractérisation n'ait été effectuée sur cette structure mis à part la détermination de la structure par RX, les caractérisations de la solution mère du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse ont révélé la présence des produits de condensation de l'acétone à savoir 4-méthylpent-3-en-2-one (l'oxyde mesityl) et 2.6-diméthylhepta-2,5-diène-4-one (phorone). Au niveau du spectre RMN 1H , cette présence se traduit par l'apparition de signaux à 1.87 et 6.09 ppm. Le signal trouvé à 3.56 ppm a été attribué à des protons hydroxyles pouvant provenir de 4-Hydroxy-4-méthyl-2-pentanone (diacétone-alcool).

D'un point de vue structural, ce complexe présente un grand désordre statistique à cause de la possibilité du ligand énolate d'occuper trois positions équivalentes.

Le ligand énolate a été trouvé aussi dans le même trimère mais cette fois-ci par réaction de $Ti(OPr^i)_4$ et l'acétylacétone [13]. Le mélange réactionnel équimolaire a été porté à reflux pendant 48h ou chauffé en bombe hydrothermale à 150°C pendant 5 jours. Dans les deux cas précédents, le trimère a été obtenu avec un dédodecamère $Ti_{11}O_{13}(OPr^i)_{18}$.

4.1 Synthèse du complexe

Pour éviter l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane, la synthèse a été réalisée sous atmosphère d'azote en utilisant un sac à gants. A la température ambiante, on mélange 0.52 ml (1.83 mmol) d'isopropoxyde de titane $Ti(OPr^i)_4$ et 0.527g (1.83 mmol) d'acide triphénylacétique (R=1, H=0) préalablement dilué dans 18 ml d'acétone. L'agitation vigoureuse de la solution jaune obtenue est maintenue pendant 45 minutes. Après une semaine, des cristaux transparents apparaissent, correspondant à la structure $[Ti(\mu_3-$

O)(OPrⁱ)(Ph₃CCOO)]₄ et après un mois on observe l'apparition de cristaux de couleur rouge de taille convenable pour être monté dans le diffractomètre des RX pour analyse.

4.2 Caractérisation de la structure par DRX

4.2.1 Enregistrement des données et affinement de la structure

La taille du cristal utilisé pour la diffraction était 0.20x0.20x0.18 mm³. Ce cristal (prisme, Jaune) présente un coefficient d'absorption $\mu = 0.513 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à T=173(2) K, avec une gamme angulaire comprise entre 1.77° et 30.20°. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille $a = 12.157(2) \text{ \AA}$, $b = 13.300(3) \text{ \AA}$, $c = 13.527(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 118.65^\circ$, $\beta = 90.41(3)^\circ$ et $\gamma = 112.76(3)^\circ$, $V = 1719.1(10) \text{ \AA}^3$. Sa formule brute est Ti₄C₇₀O₁₆H₈₈ (Z=1, P.M=1377.00 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1.330 \text{ g.cm}^{-3}$). 44244 réflexions ont été enregistrées (9912 non équivalentes) et 6454 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\delta(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (396 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants : R=0.0648, Rw=0.1903 et GOF=1.102.

4.2.2 Description de la structure

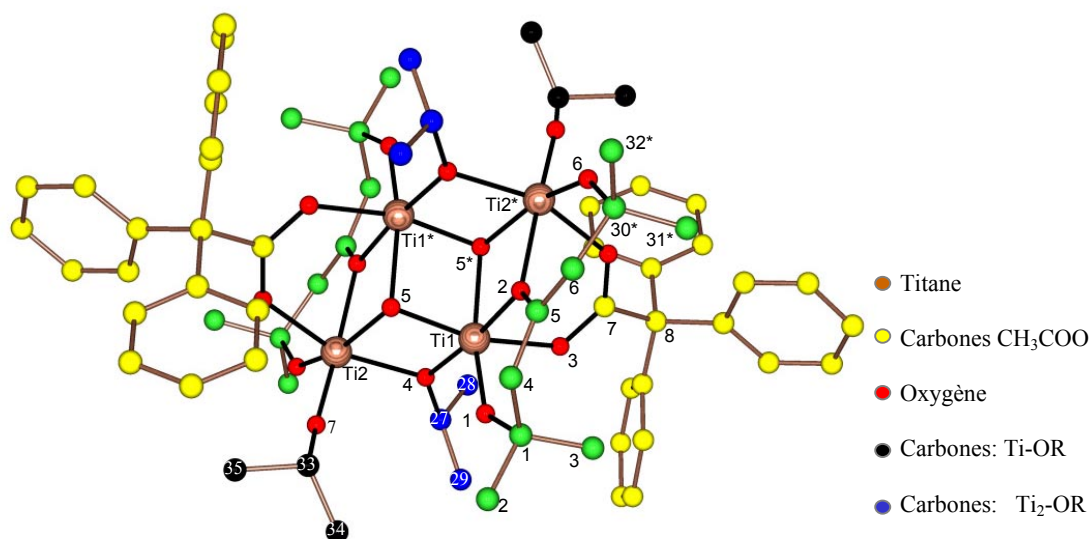
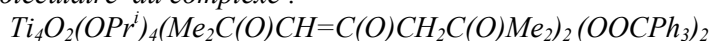


Figure IV.8: Structure moléculaire du complexe :



- Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté

La figure IV.8 présente la structure moléculaire d'un complexe inattendu de formule Ti₄O₂(OPrⁱ)₄(Me₂C(O)CH=C(O)CH₂C(O)Me₂)₂. On remarque que les quatre titanes de cette structure (Ti1, Ti2, Ti1*, Ti2*) se situent parfaitement sur le même plan (l'angle dièdre

mesuré étant égal à zéro). Ils sont reliés par deux ponts μ_3 -O équivalents caractérisés par deux distances Ti-O longues : 200, 204 pm et une plus courte 188 pm associées à deux angles ouverts TiOTi de 104.5°, 104.0° et un légèrement fermé 100.7°. Les deux titanes Ti1, Ti2* ou Ti1*, Ti2 sont reliés par le ligand pontant OOCPh_3 , les distances TiO sont de 210, 208 pm et par un ligand tridentate : $(\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2$. Ce dernier se lie par ses trois oxygènes O1, O2 et O6. Le mode de coordination de O1 et O6 est monodentate : O1 ponte Ti1 et O6 ponte Ti2, tandis que l'oxygène central O2 ponte les deux titanes Ti1 et Ti2. Les distances C-C de ce ligand sont : C1-C4=152, C4-C5=145, C5-C6=137 et C6-C30*=147 pm. La distance C5-C6 courte en comparaison avec C4-C5 nous permet de localiser la double liaison sur cette liaison. La coordinence octaédrique des titanes Ti2, Ti2* est complétée par deux isopropoxy terminaux dont la distance Ti-O relevée est de 141 pm. Sur le plan de l'enchaînement des octaèdres TiO_6 on retrouve ici la forme tétracyclane Ti_4O_{16} (figure VI.9) bien connue dans la chimie des alcoxydes de titane pour qu'on la retrouve dans la structure cristalline de $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ [28] ou $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ [29] ainsi que dans les dérivés des ligands bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol [30] ou tris(hydroxyméthyl)-(nitro)-méthane [31]. Cette forme est aussi aisément identifiable dans les polymorphes hollandite et ramsdellite de l'oxyde de titane TiO_2 l'on peut y voir aussi deux unités de type tricyclane en position tête-bêche.

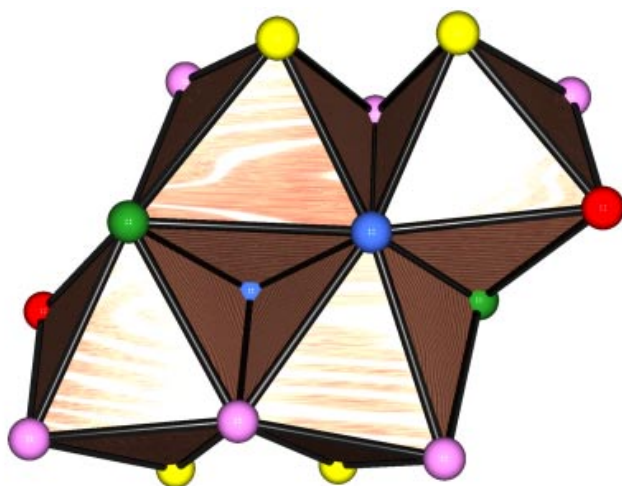


Figure VI.9 : Enchaînement des octaèdres TiO_6 de type « tétracyclane » dans le composé $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2(\text{OOCPh}_3)_2$. On a représenté en jaune les atomes d'oxygène appartenant aux ponts triphénylacétate μ -OAtp, en rouge les atomes d'oxygène appartenant aux groupes OPr^i terminaux, en verts les atomes d'oxygène appartenant aux groupes pontants, en bleu les ponts μ_3 -oxo et en violet les atomes d'oxygène du ligand énolate.

4.3 Signature électronique de la structure

Les atomes d'hydrogène ayant tous été localisés par diffraction, nous avons juste procédé à la normalisation de toutes les distances C-H à la valeur standard de 1.08 Å. L'analyse énergétique de ce réseau révèle que cette forme est stériquement moins contrainte que la forme cubane avec $\langle ES_{\text{net}} \rangle = +4715,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$. L'énergie électrostatique du réseau est $\langle EB_{\text{net}} \rangle = -13294,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Après extraction d'un motif $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2(\text{enol})_2$ on trouve $\langle ES_{\text{mol}} \rangle = +3722,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -13283,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Puisque $Z = 1$ dans le cristal, l'énergie de réseau par motif est évaluée à $\Delta E = \langle EB_{\text{net}} \rangle - \langle EB_{\text{mol}} \rangle = -10,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette nette réduction par rapport au cas de la forme cubane montre que la décompression stérique est probablement le moteur de la transformation cubane \rightarrow tétracyclane. Le tableau VI.3 donne la signature électronique de ce complexe où la nomenclature parle d'elle-même vu la simplicité et le nombre de ligands impliqués.

Site	Charge	Site	Charge
$\mu_3\text{-O}$	-0.853	$\text{TiO}(\text{OPr}^i)_2$	+2.436
		$\text{TiO}_2(\text{OPr}^i)$	+2.145
Fragment	Charge	Fragment	Charge
$\mu\text{-OPr}^i[\mu\text{-enol}, \text{OAtp}]$	-0.677	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$	-1.599
$\text{OPr}^i[\mu\text{-enol}]$	-0.506		
$\text{OCCPh}_3[\mu_3\text{O}, \mu\text{OPri}]$	-0.946		

Tableau VI.3 : Signature électronique de la structure $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{OAtp})_2(\text{enol})_2$ à $T = 173\text{K}$. Paramètres globaux : $e\langle EN \rangle = 13.80 \text{ eV}$, $e^2\langle GH \rangle = 4.46 \text{ eV}$, $\langle EB_{\text{mol}} \rangle = -13283,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\langle GI \rangle = 21.6\%$ et $\langle ES \rangle = +3722,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Le point remarquable est bien évidemment la très forte densité de charge négative présente sur le ligand énolate. Toutefois, si l'on considère que sa charge formelle est de -3 son caractère ionique est de 53%, ce qui le met au même niveau que les ligands isopropoxy terminaux qui sont eux à 51% d'ionicité. Par contre, comme dans la structure tricyclane on trouve un pont triphénylacétate à la limite de l'ionicité totale (95% ici contre 93% pour la forme tricyclane), valeur la plus haute observée pour tous les oxo-alkoxycarboxylates étudiés dans ce travail. Pour ce qui concerne l'ionicité globale elle se trouve être intermédiaire entre le dérivé tricyclane et le dérivé à structure cubane. On notera aussi que le plus court contact

de van der Waals impliquant un groupement méthyle du ligand isopropoxy terminal le plus positivement chargé (+0.029) et un groupement méthyle du ligand énolate (charge globale de +0.017) est relativement long à 230 pm. Ce contact répulsif est probablement la raison pour laquelle l'énergie de réseau se trouve affaiblie par rapport au dérivé de structure cubane puisque l'on retrouve toujours une bonne densité de charge négative non seulement au niveau des groupements phényle avec une charge allant de -0.022 à -0.064 mais aussi au niveau des groupes méthyle du pont isopropoxy (-0.000; -0.018).

5. Discussion et conclusion :

Trois nouvelles structures ont été rapportées dans ce chapitre: une forme tricyclane $Ti_3(\mu_3-O)(OPr^i)_8(Ph_3CCOO)_2$, une forme cubane $[Ti(\mu_3-O)(OPr^i)(Ph_3CCOO)]_4$ et une forme tétracyclane $Ti_4O_2(OPr^i)_4(Me_2C(O)CH=C(O)CH_2C(O)Me_2)_2$. L'analyse par RMN que nous avons menée dans le chapitre IV, consacrée aux deux structures hexamères obtenues avec l'acide diphenylacétique, a montré que la structure $[Ti(\mu_3-O)(OPr^i)(Ph_2CHCOO)]_6$ était très contrainte avec une énergie stérique de $+760 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par atome de titane. On s'attendait de ce fait à ce que l'utilisation d'un acide plus encombré comme l'acide triphenylacétique oblige le système à cristalliser dans une autre forme moins contrainte. C'est effectivement ce qui s'est produit avec l'obtention de la forme cubane $[Ti(\mu_3-O)(OPr^i)(Ph_3CCOO)]_4$ qui est nettement plus labile puisque l'analyse RMN a démontré l'équivalence des trois cycles du ligand triphenylacétate induite par leur libre rotation. Ce résultat est assez surprenant puisque l'énergie stérique de la forme cubane est de $+1016,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par atome de titane et donc nettement supérieure à la valeur caractérisant la forme hexaprismane. Toutefois, il est important de réaliser que l'énergie stérique calculée au moyen du logiciel PACHA est un paramètre statique fonction de la position des atomes dans l'espace alors que la RMN nous renseigne plutôt sur la dynamique du système, c'est-à-dire sur l'aptitude d'un système à adopter plusieurs conformations ayant des énergies statiques du même ordre de grandeur. De ce point de vue, il est clair que de par sa haute symétrie, on s'attend à ce qu'il existe au moins 3 configurations spatiales ayant à peu près la même énergie stérique pour le ligand triphenylacétate. La situation est complètement différente pour le ligand diphenylacétate en raison de la rupture de symétrie induite par la présence de l'atome d'hydrogène. Ici, il y a de fortes chances pour que le système ne présente qu'un seul minimum assez profond pour empêcher toute rotation.

Ce point est également bien illustré par le cas de la structure tricyclane $Ti_3(\mu_3-O)(OPr^i)_8(Ph_3CCOO)_2$ qui est encore plus encombrée stériquement que la structure cubane puisque son énergie stérique par atome de titane est de $+1235,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ici aussi, la RMN nous apprend que malgré cette très forte congestion stérique il y a libre rotation des trois cycles au sein d'un même ligand.

La structure $Ti_4O_2(OPr^i)_4[Me_2C(O)CH=C(O)CH_2C(O)Me_2]_2(Ph_3CCOO)_2$ est quant à elle le fruit d'une réaction secondaire produite par la condensation des molécules d'acétone autour du titane. Ceci montre l'affinité de l'acétone à réagir avec $Ti(OPr^i)_4$ au lieu de jouer le rôle de solvant. Par conséquent il est important d'éviter d'utiliser l'acétone comme solvant lors des expériences réalisées avec $Ti(OPr^i)_4$.

Avec une énergie stérique de $+930,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par atome de titane, cette structure apparaît nettement moins congestionnée que la forme cubane. Toutefois si l'on normalise l'énergie stérique par rapport à un ligand triphénylacétate, c'est comme attendu intuitivement la forme cubane qui apparaît beaucoup moins congestionnée ($+1016,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) que la forme tétracyclane ($+1861,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans ces conditions une double normalisation par rapport au titane et au ligand triphénylacétate donne l'ordre suivant de congestion stérique croissante : cubane ($254,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < tétracyclane ($465,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < tricyclane ($617,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La comparaison cubane \leftrightarrow tétracyclane est ici particulièrement pertinente puisque l'on trouve le même nombre de ligands isopropoxy, source eux aussi d'encombrement stérique, dans les deux structures. La comparaison tétracyclane \leftrightarrow tricyclane est quant à elle moins pertinente car elles ne possèdent pas le même nombre de groupements méthyle géminés. Comme elles possèdent en revanche le même nombre de ponts diphénylacétate, il suffit de normaliser par rapport au nombre d'atomes de titane et de groupements méthyle ce qui a pour effet de les rendre à peu près équivalentes sur le plan stérique : tricyclane ($231,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) \approx tétracyclane ($232,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Une dernière normalisation par rapport au nombre de ponts phénylacétate aboutit finalement à l'ordre somme toute assez logique : cubane ($63,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) < tricyclane ($115,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) \approx tétracyclane ($116,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ceci montre qu'avant de tirer des conclusions des énergies stériques fournies par le logiciel, il faut analyser soigneusement les structures afin de trouver la bon facteur de normalisation si l'on souhaite comparer entre elles des structures différant par leur degré de condensation ou par le nombre de ligands source de congestion stérique.

B i b l i o g r a p h i e

1. S. Doeuff, M. Henry, J. Livage. *J. non. Crystalline. Solids.* 89. 206-216. **1987**
2. S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez. *Mat Res Bull.* 25. 1519-1529. **1990**
3. S. Doeuff, Y. Dromzee, C. Sanchez. *C.R. Acad. Scie. Paris, 308, Série II,* 1409-1412. **1989**
4. S. Doeuff, Y. Dromzee, F Taulelle, C. Sanchez. *Inorg. Chem.* 28. 4439-4445. **1989**
5. N. Steunou, F. Ribot, F. Robert, K. Boubekeur, C. Sanchez. *Inorganica. Chemica. Acta.* 279. 144-151. **1998**
6. Gautier-Luneau, A. Mosset. J. Galy. *Z. Kristallogr.* 180. 83-95. **1987**
7. R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann. M.C. Goncalves. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans,* 2285-2287. **1998**
8. I. Laaziz, A. Larbot, C. Guizard, J. Durand, L. Cot, J. Joffre. *Acta. Cryst.* C46. 2332-2334. **1990**
9. I. Laaziz, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard, L. Cot. *J. solid state chem.* 98. 393-403. **1992**
10. K.H. Von Thiele., M.Z. Panse. *Anorg. Allg. Chem.* 441. 23. **1978**
11. Daniel Canet. La RMN. InterEdition P-243. **1991**
12. I. Laaziz. «*Étude de l'hydrolyse d'alkoxydes de titane et de zirconium par réaction d'estérification*» Thèse. Montpellier. **1990**
13. S. Doeuff. «*Élaboration de TiO₂ par voie sol-gel ; du précurseur au matériaux*» Thèse, Paris VI. **1988**
14. R. Sui, P. A. Charpentier, A. S. Rizkalla, M. C. Jennings. *Acta. Crist. E* 63. 373-375. **2006**
15. A. Rammal, F. Brisach, M. Henry. *C.R.Chim.* 5. 59-66. **2002**
16. A. Rammal «*Chimie sol-gel des alcoxydes de titane (IV) complexés par des ligands aromatiques*» Thèse. Strasbourg. **2002**
17. S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez. *Mat. Res. Bull.* 29. 1. **1994**
18. J. T. Boyle, T. M. Alam, C. J. Tafoya. *Inorg. Chem.* 37. 5588-5594. **1998**
19. K. Gigant, A. Rammal, M. Henry. *J. Am. Chem. Soc.* 123. 11632-11637. **2001**
20. A. Pendey, V.D Gupta, H. Noth. *Eur. J. Inorg. Chem.* 1351-1357. **2000**
21. T. J. Boyle, R. P. Tyner, T. M. Alam, B. L. Scott, J. W. Ziller, B. G. Potter. *J. Am. Chem. Soc.* 121. 12104-12112. **1999**
22. P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Richert, A. Wojtczak. *Inorg. Chem. Acta.* 357. 2769-2775. **2004**
23. P. S. Ammala, S. R. Batten, C. M. Kepert, L. Spiccia. A M. van den Bergen, B. O. West.

- Inorg. Chem. Acta.* 353. 75-81. **2003**
24. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*. 15. 3779. **1996**
 25. X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics*. 16. 5289. **1997**
 26. H. Shimomura, X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner. *Organometallics*. 16. 5302. **1997**
 27. J.V. Barkley, J.S. Cannadine, I. Hannaford, M.M. Harding, A. Steiner, J. Tallon, R. Whyman. *Chem. Commun.* 1653-1654. **1997**
 28. D. A. Wright, D. A. Williams, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24, 1107. **1968**
 29. J. A. Ibers. *Nature*. 197. 686. **1963**
 30. A. Rammal, F. Brisach, M. Henry. *J. Am. Chem. Soc.* 123. 5612-5613. **2001**
 31. S. Weymann-Schildknecht, M. Henry. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2425-2428. **2001**

Conclusion générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'étude spectroscopique et électronique de quelques oxo-alcoyloxycarboxylates de titane obtenus par réaction des alcoxydes de titane $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, avec l'acide acétique, l'acide phénylacétique, l'acide diphénylacétique et l'acide triphénylacétique. Cette série particulière avait été choisie car elle devait nous permettre d'étudier l'effet de l'encombrement stérique du ligand sur la forme de la structure obtenue après sa réaction avec l'alcoxyde.

L'étude bibliographique exhaustive préliminaire que nous avons menée sur la réaction des alcoxydes de titane avec l'acide acétique, nous a montré plusieurs lacunes aussi bien au niveau de la compréhension du rôle des paramètres expérimentaux tels que le rapport molaire $R = \text{acide}/\text{Ti}$ ou le rapport d'hydrolyse $H = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ qu'au niveau des caractérisations spectroscopiques des quatre oxo-clusters obtenus : $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$, $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OBu}^n)_8(\text{OAc})_8$ et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OEt})_8(\text{OAc})_8$. C'est ainsi que nous avons entrepris en premier lieu des expériences visant à étudier l'effet des rapports R et H . Le système choisi pour cette étude a été $[(\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 + \text{l'acide acétique})]$. Nous avons adopté le même mode opératoire et nous avons changé seulement R et H . Vu les stoechiométries des deux structures obtenues avec ce système : $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_{12}(\text{OAc})_4$ et $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\text{OAc})_8$, nous nous sommes attendus à ce que des rapports $R=2/3$, $H=2/3$ favorisent l'obtention de la première structure et que des rapports $R=4/3$, $H=2/3$ favorisent l'obtention de la deuxième.

Cependant l'ensemble de nos résultats a démontré ce qui suit :

- c'est plutôt le rapport H qui est déterminant dans l'obtention de l'une ou de l'autre des structures puisqu'un rapport $H \neq 0$ (quel que soit le rapport R) utilisé nous a conduit systématiquement à la structure birutilane $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OAc})_8(\text{OPr}^i)_8$.
- Dans des conditions anhydres ($H=0$), on obtient un mélange de structures selon le rapport R utilisé. Certaines structures demeurent non-identifiées jusqu'à présent.

Dans le but d'identifier ces structures, nous avons entrepris des expériences complémentaires, en changeant les modes opératoires adoptés, ce qui nous a conduit à l'obtention de deux nouvelles structures :

1. Une structure de forme hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OAc})(\text{OPr}^i)]_6$ obtenue grâce à une expérience réalisée avec reflux à 80°C pendant 6 heures, d'une solution à $R=1.2$ d'acide acétique et de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ avec $H=0$.

2. Une structure de forme tricyclane $Ti_3O(OPr^i)_7(OAc)_3$ obtenue avec $R=1$ après plusieurs semaines de vieillissement du mélange réactionnel à température ambiante suivi de sa mise au réfrigérateur à $-10^\circ C$ pendant une nuit. La comparaison de cette structure avec les trois autres structures hexamères laisse à penser qu'elle pourrait être à l'origine de leur formation.

Après l'acide acétique, nous nous sommes intéressés à la réaction des alcoxydes de titane avec l'acide phénylacétique. Avec ce système, A. Rammal avait obtenu lors de sa thèse une structure de forme hexaprismane $[TiO(OOCH_2Ph)(OPr^i)]_6$ qu'il avait caractérisé par DRX et par RMN en solution. De notre côté, nous nous sommes attachés à compléter sa caractérisation RMN. Nous avons repris son mode opératoire et nous avons réalisé sur les cristaux obtenus une caractérisation par RMN en solide en ^{13}C CP-MAS. Cette dernière a été d'une grande importance puisqu'elle nous a donné la signature RMN de la structure complète contrairement aux spectres RMN liquide qui n'ont donné que la signature du sixième de la structure à cause de la pseudosymétrie (axe C6) générée en solution.

En remplaçant $Ti(OPr^i)_4$ par $Ti(OEt)_4$, nous avons obtenu selon les conditions opératoires deux structures :

- 1) une structure hexaprismane $[TiO(OOCH_2Ph)(OEt)]_6$ pour $R=1$ et $H=10^{-3}$ dans un mélange de dioxanne/toluène (2/10 ml/ml) ou dans l'acétone (5 ml) ou ;

- 2) une structure originale comptant 12 atomes de titane ($\{Ti_{12}(\mu_4-O)_2(\mu_3-O)_{10}(\mu-OEt)_4(OEt)_{14}(OOCH_2Ph)_6\}_2$, 1 dioxanne) pour $R=1$, $H=10^{-3}$, dans un mélange dioxanne/éthanol (2/10 ml/ml).

Il est à noter que cette structure, avec 12 atomes de titane représente le plus grand complexe obtenu jusqu'à présent par réaction des alcoxydes de titane avec les acides carboxyliques. Ce résultat met aussi en évidence le rôle déterminant que peut jouer le solvant utilisé dans la forme de la structure obtenue. Ce point est en effet très peu évoqué dans la littérature et doit être étudié en détail afin de comprendre le rôle réel du solvant.

Dans les mêmes conditions opératoires, à savoir $R=1$ et $H \neq 0$, la complexation de l'acide diphenylacétique avec $Ti(OEt)_4$ ou $Ti(OPri)_4$ a conduit à des structures hexaprismane: $[TiO(OOCHPh_2)(OPr^i)]_6$, $[TiO(OOCHPh_2)(OEt)]_6$ qui ont été caractérisées par DRX et RMN liquide et solide. L'encombrement stérique du ligand dans la première structure $[TiO(OOCHPh_2)(OPr^i)]_6$ qui empêche la libre rotation des deux cycles a été mis en évidence par le spectre RMN ^{13}C liquide. Nous avons pris soin de vérifier que cette gêne stérique persistait même après augmentation de la température (25, 40, $55^\circ C$).

Pour ce qui est du quatrième acide : l'acide triphénylacétique, il n'a pas donné lieu à une structure hexaprismane, en raison de sa taille (présence de trois cycles aromatiques au lieu de deux dans l'acide diphénylacétique), mais plutôt à une structure cubane de formule $[\text{TiO}(\text{OOCPh}_3)(\text{OOPr}^i)]_4$. Ceci met clairement en évidence l'effet de l'encombrement stérique sur la forme de la structure finale.

Le vieillissement (1 mois) du mélange réactionnel initial contenant de l'acétone qui a donné lieu dans un premier temps aux cristaux de structure cubane, a ensuite conduit à un trimère de formule $\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)_2$ renfermant deux ligands énolate. Les ligands énolate proviennent de la condensation des molécules d'acétone avec des espèces en solution.

En modifiant les conditions opératoires du système ($\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ + l'acide triphénylacétique), en prenant $R=0.5$, $H=0$ et en réalisant la synthèse dans un mélange acétone isopropanol (5/5 vol), on a obtenu une structure trimère de formule $\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_8(\text{Ph}_3\text{CCOO})_2$. Durant notre travail, la quasi-totalité des structures citées précédemment ont été caractérisées par DRX, par RMN aussi bien liquide ^1H , ^{13}C que solide ^{13}C (en employant la technique CPMAS). La RMN CP-MAS ^{13}C en solide a permis d'avoir la signature RMN complète des structures (particulièrement les structures hexaprismanes). Ces signatures étaient en parfait accord avec les groupes d'espace des structures fournis par les données de DRX.

En outre, toutes les structures étaient analysées par le logiciel PACHA (créé et développé dans notre laboratoire) qui a permis de déterminer les paramètres électroniques de chaque structure, à savoir l'électronégativité moyenne, la balance électrostatique, la dureté globale, l'ionicité globale et l'énergie stérique, ainsi que les charges sur tous les atomes (Ti, O, C) et les charges portées sur les fragments de la structure.

Avec PACHA nous avons pu quantifier les énergies des motifs isolés et les énergies qui les lient à leurs réseaux. Ceci nous a permis de reconnaître les structures les plus stables en réseau, en particulier nous avons élucidé le rôle stabilisateur des chaînes portant des groupements géminés par rapport aux chaînes non ramifiées. En ce qui concerne les charges partielles, nous avons trouvé que les charges des atomes de titane sont très positives pour toutes les structures. Les charges des oxygènes $\mu_3\text{-O}$ sont plus négatives que celles des oxygènes $\mu_2\text{-O}$. Pour les fragments, nous avons trouvé généralement que les charges portées par les ligands acétate, phénylacétate, diphénylacétate ou triphénylacétate sont plus négatives que celles portées par les groupements $\mu\text{-OR}$ pontants qui eux mêmes sont plus négatifs que les groupements OR terminaux. Toutes ces informations concernant les mouvements de

densité électronique entre les atomes de titane et ses différents ligands nous semblent vitaux pour le chimiste sol-gel. Sans eux, il est très difficile de prévoir les sites réactifs qui seraient impliqués lors de réactions éventuelles de ces structures (réactions de greffage, polymérisation, hydrolyse ou substitution). La connaissance des polarités permet aussi de mieux analyser les structures cristallines des oxo-alcoyloxycarboxylates et d'aller plus loin que la simple analyse métrique beaucoup trop locale pour saisir toutes les subtilités liées à l'empilement des motifs via des interactions à plusieurs centres de type van der Waals. Ici on quitte le domaine de la chimie sol-gel proprement dite pour entrer dans le monde fascinant de l'ingénierie cristalline supramoléculaire ou de la tectonique moléculaire. En effet, les ligands portant des fonctions carboxylates sont aujourd'hui au centre d'une chimie supramoléculaire visant à former des réseaux de coordination flexibles dont la topologie et la structure peuvent être variées à l'infini par la chimie. Toute cette chimie ne pourra progresser sans une bonne compréhension des mécanismes d'auto-assemblage et surtout sans une quantification des énergies d'interaction mises en jeu dans la fabrication de ces réseaux supramoléculaires. Nous espérons avoir montré grâce aux quelques exemples traités dans cette thèse tout ce que le logiciel PACHA pouvait apporter en ce domaine.

Pour ce qui concerne les perspectives à apporter à ce travail nous citerons à titre non-exhaustif:

- L'étude des mécanismes possibles de la formation des différentes structures birutilane, bitricyclane et hexaprismane obtenues avec l'acide acétique en démontrant par exemple comment la nouvelle structure tricyclane $Ti_3O(OPr^i)_7(OAc)_3$, plus petit oxo-alcoyloxycarboxylate caractérisé à ce jour, se transforme en solution lorsque l'on fait varier le taux d'hydrolyse ou le rapport acide carboxylique/titane. En effet, dans ce travail nous avons pu rationaliser toutes les structures obtenues en supposant des rotations ou des basculements autour d'un ponts μ_3 -oxo de type rutilane pour donner les principaux trimères que l'on peut identifier dans les différents polymorphes de l'oxyde de titane TiO_2 . Nous avons proposé ensuite que ces trimères s'auto-assemblent par hydrolyse/condensation pour générer les différents tétramères, hexamères ou dodécamères que l'on observe à l'état cristallin. Toutes ces considérations bien que séduisantes sur le papier et validées par l'outil théorique PACHA, restent cependant des hypothèses qui demandent à être confirmées ou infirmées par une étude expérimentale soignée en solution. Il reste donc beaucoup de travail essentiellement de nature RMN à faire en ce domaine.

- La caractérisation des espèces non encore identifiées de la réaction de l'acide acétique avec les alcoxydes de titane. C'est là un point majeur qui pourra être résolu en utilisant de manière plus systématique la technique DOSY. Cette technique RMN donnant accès au coefficient de diffusion de translation des espèces en solution, on peut l'utiliser comme véritable chromatographe permettant de dénombrer de manière rapide et fiable les espèces présentes en solution et présentant un contraste de taille suffisant. La transformation de ces coefficients de diffusion en rayons hydrodynamiques permet ensuite de savoir si une espèce dont on connaît la structure par diffraction des rayons X est présente ou absente du milieu réactionnel. On trouvera en annexe une publication parue où nous avons eu l'occasion d'appliquer cette technique dans la chimie des poly-oxomolybdates. Nous aurions bien évidemment aimé pouvoir l'appliquer de manière systématique à nos systèmes, mais cela aurait signifié de renoncer à l'étude théorique du chapitre III qui nous a paru plus novatrice. Nous espérons donc qu'un autre thésard se chargera de ce travail nécessaire et passionnant. Pour ce qui concerne la caractérisation de ces nouvelles espèces par diffraction des rayons X sur monocristal, un des résultats majeurs de notre travail est d'avoir pu montrer que le groupement OR de l'alcoxyde de départ n'était pas simplement un élément décoratif de la structure. Sa participation dans l'élaboration du réseau est cruciale à bien des égards et les groupements possédant des substituants géminés sur un même carbone semblent être les plus aptes à fournir une bonne énergie de réseau, nécessaire à l'obtention de cristaux. Cela ne veut bien évidemment pas dire que les autres chaînes linéaires ne puissent pas donner lieu à des monocristaux, mais que ces derniers peuvent être très difficiles à obtenir car demandant une certaine habileté expérimentale, moins cruciale dans le cas des radicaux aptes à développer des polarités mixtes.
- La réalisation d'une étude RMN complète de la structure dodécamère $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OEt})_{18}(\text{OOCCH}_2\text{Ph})_6.\text{dioxanne}]$. Le logiciel PACHA nous en effet apporté l'information importante que la molécule de dioxanne était responsable à plus de 95% de l'énergie de réseau. Il serait donc intéressant de comprendre, probablement par RMN, à quel moment de la cristallisation le dioxanne joue un rôle vital pour la croissance cristalline. De manière plus générale, ce point soulève un débat qui est trop souvent occulté dans la littérature traitant des réseaux d'inclusion. La molécule de solvant est en effet considérée par beaucoup de créateurs de réseaux hybrides organique-inorganique comme un simple « bouche-trou » et leur déception est évidemment très grande quand ils s'aperçoivent que le retrait de ces molécules de « solvant » aboutit à un effondrement de la charpente cristalline. La réalité est bien évidemment tout autre et si le réseau prend soin

d'inclure telle molécule de solvant et non telle autre lors de sa croissance cristalline, c'est qu'il y trouve un intérêt énergétique évident qui doit être systématiquement recherché, identifié et étudié. Ici aussi le logiciel PACHA peut être d'une aide précieuse en distinguant sans ambiguïté entre les structures où le solvant joue un rôle prépondérant et celles où le solvant agit vraiment comme agent de remplissage, au même titre que n'importe quelle molécule de gaz inerte.

- L'étude de la corrélation entre les déplacements chimiques RMN CP-MAS ^{13}C et des charges partielles portées par les atomes de carbone. Ce dernier point a déjà fait l'objet de deux publications (l'une parue et l'autre en cours de finition) qui sont données en annexe de cette thèse. Les routines permettant de prévoir ces déplacements chimiques à partir de des charges calculées étant encore en cours de développement (dû à la complexité du problème), nous avons préféré ne pas les utiliser dans le cadre de cette thèse. Il n'y a cependant pas de doutes que lorsqu'elles seront, comme les routines de calcul d'énergies, parfaitement au point, elles apporteront une dimension nouvelle et fort utile dans l'analyse des spectres RMN aussi bien en solution qu'à l'état solide.

PUBLICATION 1

Molecular templating using titanium(IV)(oxo)alkoxides and titanium(IV)(oxo)aryloxides

Abdelhamid SENOUCI, Mfeddel YAAKOUB, Clarisse HUGUENARD and Marc HENRY

Journal of materials chemistry, 2004, Vol. 14, Pages 3215 – 3230

doi : 10.1039/b406696k

Pages 161-176 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Pour les utilisateurs ULP, il est possible de consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://www.rsc.org/publishing/journals/JM/article.asp?doi=b406696k>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

PUBLICATION 2

^1H and ^{13}C NMR studies of an hybrid organic-inorganic calix[3]arene

Abdelhamid Senouci^a, B er enice Millet^a, Christophe Volkringer^a, Clarisse Huguenard^a, Francis Taulelle^b and Marc Henry^{a*}

(a) Laboratoire de Chimie Moléculaire de l' tat Solide, Institut Le Bel, Université Louis Pasteur, UMR CNRS/ULP 7410, 4 Rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex, France

(b) Tectospin, Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 45 Avenue des  tats-Unis, 78035 Versailles Cedex

Abstract: The compound $\{[\text{Ti}_2\text{O}(\text{bhmpc})(\text{Hbhmpc})(\text{H}_2\text{bhmpc})].\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2.\text{EtOH}\}_2$ (with H_3bhmpc = 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol) has been studied by a combination of single crystal X-ray diffraction data, ^1H and ^{13}C solution NMR spectroscopy and theoretical modelling. We observed that the molecular structure found in the solid state is conserved in solution. Based on X-ray diffraction data, we also propose a complete and non-ambiguous assignment for the fully resolved ^1H and ^{13}C solution NMR spectra through the use of 2D-techniques (COSY, ROESY, HSQC, HMBC) and ^1H relaxation time measurements. The possibility of correlating partial charges derived from solid state crystal structure to NMR chemical shifts in solution is also discussed.

Keywords: NMR, ^1H , ^{13}C , COSY, ROESY, HSQC, HMBC, PACHA, Ti(IV) aryloxides.

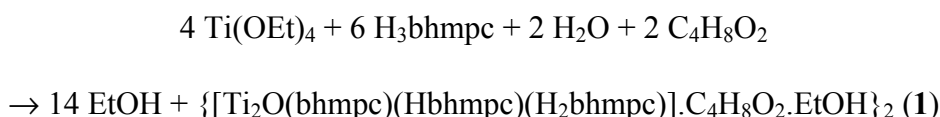
Introduction

Titanium dioxide TiO_2 is a strategic material in many fields of materials chemistry [1]. Owing to its large refractive index ($n_D = 2.7$ and 2.55 at 590 nm for rutile and anatase polymorphs respectively), it is widely used for making white pigments [2] or high-refractive-index coatings on silica glasses [3]. With its well-sized band gap ($E_g = 3.1$ - 3.2 eV) [4] it leads to economically credible photocatalysts [5], gas sensors [6] or photovoltaic devices [7]. Titanium dioxide mixed with an alkaline earth oxide (MgO, CaO, SrO, BaO) leads to a wide array of ferroelectric [8], piezoelectric [9] and pyroelectric [10] high-tech ceramics for electronic applications. Finally, if mixed with organic matter completely new organic-inorganic hybrid materials may be readily obtained combining into a single phase important properties such as high transparency (glasslike), low temperature processing (polymer-like) and sufficient thermal stability (ceramic-like) [11]. In all the above applications, the starting molecular precursors of titanium oxide are usually titanium tetra-alkoxides mixed with various chemical additives in order to finely tune the hydrolytic behaviour of these highly reactive species and the final processing of the resulting sol or gel phase [1]. A most crucial point is that the sol-gel transition may be monitored only through the use of spectroscopic techniques such as multinuclear NMR techniques and/or infrared/Raman spectroscopy. The main problem in this case is to be able to correlate observed NMR signals or IR lines to the local environments of the nuclei. This is usually done after growing single-crystals of polynuclear oxo-based complexes whose molecular structures may be accurately determined through the use of single-crystal X-ray diffraction. A survey of

the literature devoted to NMR studies of crystalline titanium(IV) oxo-alkoxides show that four types of nuclei have been studied: ^1H , ^{13}C , ^{17}O and $^{47,49}\text{Ti}$. Very few results have been reported concerning ^{47}Ti and ^{49}Ti NMR owing to the rather large quadrupolar moment of these two nuclei. This comes from the fact that TiO_6 or TiO_5 polyhedra are usually strongly distorted relative to their corresponding ideal regular geometry leading to large electrical field gradients at the titanium center and thus to very broad signals. Consequently titanium NMR is limited to symmetric tetrahedral species such as TiCl_4 (NMR reference) or $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ and $\text{Ti}(\text{OCH}_2^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$ characterized by $\delta(^{49}\text{Ti}) = -854$ ppm and $\delta(^{47}\text{Ti}) = -1120$ ppm [12]. Owing to the fast exchange between terminal and bridging positions ^{17}O NMR is not very informative for non-hydrolyzed titanium alkoxides that are just characterized by a deshielding of about 250 ppm from the parent alcohol [12-14]. This is no more true for titanium oxo-alkoxides where a very clear differentiation between oxo groups is usually observed: $\delta(\text{OTi}_2) = 650\text{-}850$ ppm, $\delta(\text{OTi}_3) = 450\text{-}650$ ppm and $\delta(\text{OTi}_4, \text{OTi}_5) = 250\text{-}450$ ppm [14,15]. These characteristic signatures may thus be used to follow the becoming of these oxo cores during the design and synthesis of hybrid organic-inorganic materials [16]. However, a severe limitation of the technique comes from the fact that only a few signals are usually observed and that natural abundance ^{17}O NMR can be performed only on non-viscous solutions. For gels or xerogels where solid state NMR is required, isotope enrichment is mandatory preventing to perform routine analysis on these compounds. ^1H NMR techniques are also not very convenient owing to the very limited chemical shift range and to large dipolar couplings in the solid state. In solution one usually get either quite deceptive spectra in the fast exchange limit (0.5-0.7 ppm deshielding relative to the parent alcohol for Ti-O-CH_x protons) or very complex spectra in the slow exchange limit owing to the numerous scalar couplings. Consequently, with its one-half spin associated to a large chemical shift range and dilute spins situation, the best nucleus should be ^{13}C owing to the easy routine access to high-resolution spectra both in solution and in the solid state. A survey of literature shows that if well resolved ^{13}C NMR spectra are very often reported for titanium oxo-alkoxides a complete attribution of the observed signals is rarely given. This comes from the fact that these polynuclear crystalline complexes are quite sensitive to moisture and usually obtained with very small yields, preventing to perform detailed NMR studies. In this contribution we describe for the first time a full attribution of both ^1H and ^{13}C NMR spectra for a titanium oxo-alkoxide, using a combination of 2D-techniques and relaxation time measurements. For this study we have selected a complex that may be routinely obtained with large yields and displaying very good hydrolytic stability [17]. As the NMR costs associated to these experiments is not negligible, the possibility of using theoretical modelling of the electronic density [18] for correlation with NMR shifts has been also investigated.

Materials and methods

Synthesis: In order to get reproducible NMR spectra, the synthesis of a previously reported [17] titanium(IV) oxo-aryloxide (**1**) has been optimized:



First, a solution made from 15 ml of 1,4-dioxane and 5 ml of ethanol and containing 0.8g (4.76 mmol) of 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol (H₃bhmpc, 4.76 mmol) and 0.021 ml (1.20 mmol) of water was prepared. After complete dissolution of the ligand, 0.5 ml (2.38 mmol) of Ti(OEt)₄ were added under nitrogen atmosphere in a plastic bag. The resulting orange solution was magnetically stirred for 10 minutes and then left overnight leading to an abundant precipitation of orange-colored rod-shaped crystals. Figure 1 (top left) shows that **(1)** is a centro-symmetric molecule built from a planar {Ti₄(μ₃-O)₂} assembly of four TiO₆ octahedra sharing edges and surrounded by three pairs of aromatic ligands. The overall shape of **(1)** may be described as a doubly fused calix[3]arene (figure 1, bottom left) where the organic joints have been replaced by Ti-atoms. Owing to the existence of these two divergent cavities and to the fact that aromatic ligands are found under three different protonation states (bhmpc, Hbhmpc and H₂bhmpc), solvent molecules (dioxane and ethanol) are found to be associated through hydrogen bonds to the complex (figure 1, right). The complete energetic characterization of both the intra- and intermolecular H-bonding scheme in this kind of complex has been studied elsewhere [1][17]. It is worth noticing that another structure may be obtained after recrystallization of **(1)** in CHCl₃, where CHCl₃ molecules are trapped instead of EtOH [17]. This structure exhibits two non-equivalent complexes per unit cell, differing essentially by their interaction with solvent molecules, but with the same molecular structure, identical to the molecular entity found in the as-synthesized compound. As explained above, the correlation between the electronic densities derived from the crystalline structure of **(1)** in the solid state and the NMR parameters measured when **(1)** is dissolved in CDCl₃ will also be studied. Thus it was assumed that the presence of the interaction between the complex and EtOH (in the solid) or its absence (when the complex is surrounded by CDCl₃ molecules in solution) does not influence too much electronic densities at C-sites, so that calculations based on solid-state structures can be reasonably correlated to ¹³C parameters of the complex in solution. As will be discussed below, this rough assumption appears to be valid for the majority of the complex C sites, as few of them are under strong influence of the solvent molecules in any case.

NMR: All NMR measurements were performed at room temperature on a solution of **(1)** (5 mg) in CDCl₃ (0,6 mL) using a Bruker Avance-500 spectrometer, operating at 500.13 MHz for ¹H and 125.7 MHz for ¹³C, equipped with a ¹H/¹³C 5 mm gradient-probe. We used a gradient selected version (gs-) for each type of 1D and 2D pulse sequence except for ROESY. The solvent signal was taken as a secondary reference for ¹H and ¹³C chemical shift (7.26 ppm for C¹HCl₃ residue and 77 ppm for ¹³CDCl₃, relative to TMS). In addition to classical 1D ¹H and ¹³C {¹H} spectra, four types of 2D spectra were collected: a ¹H-¹H scalar correlation spectrum, recorded using a gs-DQFCOSY pulse sequence, 2 scans, 2.5 s as repetition time, and 512 increments for indirect dimension ; a ¹H-¹H dipolar correlation spectrum, recorded with a ROESY pulse sequence, 16 scans, 2.5 s as repetition time, 512 increments for indirect dimension and a total mixing spin-lock duration of 300 ms suitable for the correlation time one can expect, considering the size of the molecular entity under study ; a ¹H-¹³C via ¹J_{C-H} scalar correlation spectrum, acquired with a gs-HSQC pulse sequence, 8 scans, 2 s as repetition time, 1024 increments in ¹³C dimension and a delay 1/4J = 1,56 ms corresponding to mean ¹J_{C-H} = 160 Hz ; a ¹H-¹³C long range scalar correlation spectrum, obtained with a gs-HMBC pulse sequence, 8 scans, 2 s as repetition time, 1024

increments in ^{13}C dimension and a delay $1/2J = 3,12$ ms corresponding to mean $^1J_{\text{C-H}} = 160$ Hz. ^1H and ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ T_1 measurements involved a classical inversion-recovery sequence, with ^1H decoupling in the case of ^{13}C . We adopted a 10 s repetition time with 2 scans for ^1H and 5 s with 1024 scans for ^{13}C .

Electron density modelling: All calculations were made using the homemade PACHA software [18]. This software was designed for retrieving a partial charges distribution from the molecular or crystalline structure without the introduction of empirical parameters. Briefly stated, these charges are recovered after application of the electronegativity equalization principle that is known to have a firm quantum-mechanical basis and a deep thermodynamic significance as a measure of the electronic chemical potential. The transformation of a set of atomic coordinates into a partial charges distribution is performed using an atomic parameterization resting on two non-empirical parameters per atom: an electronic chemical potential measured by a spectroscopic electronegativity (Allen's scale) and an atomic radius measured by the most diffuse principal maxima in the radial distribution function $r^2\psi^2(r)$, computed using relativistic wavefunctions solutions of the Dirac equations. Interested readers should refer to the original paper for more details [18]. In the present case, the original CIF file cannot be used as such owing to missing H-atoms coordinates and to large uncertainties in the position of H-atoms and/or solvent molecules (here dioxane and ethanol). Consequently, in order to get electronic densities that reflects the averaged topology observed in solution and not the various metrical errors coming from the crystal structure determination in the solid state, the structure have been standardized in the following way:

All bonds involving H-atoms were first scaled to some standard values (see [19] for a compilation). In this study O-H, Car-H, C-H bonds in methylene and C-H bonds in methyl groups have all been set equal to 97, 108, 109 and 106 pm respectively. Similarly all H-C-H bond angles in methylene and methyl groups have been set equal to their ideal tetrahedral value (110°). For methylene groups standard torsion angles $\pm 120^\circ$ were assumed, whereas for methyl group one torsion angle was arbitrarily varied, the two other ones being fixed at $\pm 120^\circ$. For the hydrogen bridge between H₂bhmpc and H₂bhmpc ligands (see figure 2), the H41-O3-C7-O6 torsion angle was fixed to 0° to avoid divergence in the charge distribution. For the three remaining hydrogen bonds the corresponding torsion angle was arbitrarily varied.

The atomic coordinates for dioxane and ethanol were recomputed starting from one oxygen atom (labeled O11 for dioxane and O13 for ethanol in the CIF file) using 143 and 153 pm for C-O and C-C bond lengths. Among the 10 and 4 angles needed to fix in space the dioxane and ethanol molecules respectively (3+3) were arbitrarily varied, the other ones (7 for dioxane and 1 for ethanol) being fixed at 110° (O-C-C and C-O-C bond angles) and $\pm 60^\circ$ (torsion angles). This procedure allows to conserve the overall "chair shape" identified for the dioxane molecule in the original X-ray data file and avoids the large metrical distortions observed in this CIF file.

After this parameterization there remained 13 arbitrary angles associated to the mobile part of the complex that are -CH₂-OH and -CH₃ groups or dioxane and ethanol orientation in the two divergent cavities. A reasonable structural model for describing the solution behaviour is then derived by applying a two step non-empirical energy minimization technique. In a first step involving the 13 variable angles, we have looked

for the geometry corresponding to a minimum in steric energy by using short-range repulsive potentials derived from the Gordon-Kim electron gas model [20]. These non-empirical potentials are known to correlate extremely well with experimental van der Waals or non-bonded radii and were successfully used in a previous work [21]. In a second step, all H-atoms positions (7 arbitrary angles) were deduced after minimization of the electrostatic lattice energy using the non-empirical PACHA scheme [18][22]. The resulting crystal structure is available as a supplementary material. It was found to be very close to the experimental one concerning the O-atom and C-atom coordinates and now contains all H-atoms in their most favorable position (both from a steric and electrostatic viewpoint) with ideal bond lengths and almost perfect tetrahedral bond angles.

Correlation of electron densities with NMR shifts: Previous studies have shown that the electron densities retrieved from the PACHA software were very useful for interpretation of chemical shifts variations [23-29]. Referring to an absolute scale ($\sigma_{ref} = 185.4$ ppm) [30], the chemical shift δ of a ^{13}C nucleus bearing a partial charge q and submitted to an average excitation energy ΔE with an electronic population unbalance in p-orbitals P_u may be expressed as [28-29]:

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_{dia}(q) + 966 \cdot \frac{\langle (a_0/r)^3 \rangle_{2p}}{\Delta E} \cdot P_u \quad (1)$$

$$P_u = (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) - \frac{1}{2}(P_{xx} \cdot P_{yy} + P_{yy} \cdot P_{zz} + P_{zz} \cdot P_{xx}) + \frac{1}{2}(P_{xy} \cdot P_{yx} + P_{xz} \cdot P_{zx} + P_{yz} \cdot P_{zy})$$

In this relationship, the diamagnetic contribution $\sigma_{dia}(q)$ may be evaluated from Hartree-Fock-Slater wave functions using the procedure of Saxena and Narasimhan [31] while the effect of partial charge q on the electron-nucleus distance r averaged over 2p-orbitals may be modelled as $\langle (a_0/r)^3 \rangle_{2p} = R^\circ \cdot (1 - f \cdot q)$, where $R^\circ = 1.23$ a.u. is the value applying to a free neutral carbon atom [32] and f a dimensionless factor close to unity. Molecular orbital theory is usually applied for recovering the charge distribution and bond order matrix P_{ij} ($i, j = x, y$ or z) governing the P_u -term [33-34] as well as the average excitation energy ΔE . These treatments being in any case very approximate, we prefer to assume equal sharing of the electronic density among the three p-orbitals: $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = P$, $P_{xy} = P_{yx} = P_{xz} = P_{zx} = P_{yz} = P_{zy} = 0$. With P_{ss} the population of the carbon 2s-orbital charge conservation leads to $P_{ss} + 3P = 4 - q$, i.e. $P = (1 - q/3)$ if $P_{ss} \approx 1$, leading to $P_u = 3/2(1 - q^2/9)$. The average excitation energy ΔE was evaluated by inversion of equation (1) using an average chemical shift computed from a set of NMR resonances characterised by the same first coordination sphere and from the corresponding averaged partial charges and diamagnetic shifts. Values less than 1 eV or much larger than 10 eV usually indicate wrong scaling in the charge dependence of the $\langle (a_0/r)^3 \rangle_{2p} = R^\circ \cdot (1 - f \cdot q)$ term.

Results

Full assignment of ^1H and ^{13}C NMR spectra: Three different kinds of signals coming from aromatic ligands: bhmpc, Hbhmpc and H_2bhmpc are expected if the centrosymmetric structure of the complex is conserved upon dissolution. For discussion we

have labeled each peak on ^1H and ^{13}C spectra starting from low frequencies and ignoring solvent molecules.

Figure 2 shows the ^1H spectrum of a sample of (1) dissolved in CDCl_3 , (5 mg/0.6 mL). Dioxane and ethanol are readily identified by a singlet at 3.66 ppm ($\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}$), a quadruplet at 3.61 ppm ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OH}$) and a triplet at 1.15 ppm ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$) respectively. Some free unreacted H_3bhmpc is also detected by the occurrence of 3 signals at 6.62 ppm (aromatic $\text{C}-\underline{\text{H}}$), 4.45 ppm ($\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{Ar}-$) and 2.19 ppm ($-\text{Ar}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$). Other signals may be attributed to the three different kinds of ligands. No signal is detected from any hydroxy proton, clearly due to exchange processes. The methyl groups of the cresol moiety lead to three well-resolved signals (1:1:1) between 2.1 and 2.3 ppm. Between 4 and 6 ppm, twelve doublets of equal integral are observed showing the existence of six inequivalent methylene groups, each bearing two inequivalent protons. Four measured ^2J values are significantly different (11.1, 11.8, 13.55, 14.5 Hz) and lead to pair some signals corresponding to different CH_2 readily, respectively ($H5,H6$), ($H4,H10$), ($H13,H14$) and ($H9,H12$). ^2J values measured for the doublets $H7$, $H8$, $H11$ and $H15$ are too close and distributed (13.33, 13.38, 13.31, 13.25) to show pairs unambiguously. According to the second order coupling figures, one can nevertheless pair ^1H signals the following way : ($H11,H7$ or $H8$) and ($H15, H7$ or $H8$). At last, between 6.7 and 7 ppm, six doublets ($^4\text{J}\sim 1.6$ Hz) of equal integral are observed corresponding to the two aromatic protons of the three kind of ligands. Detailed ^1H chemical shift values can be found table 1.

Figure 3 shows the ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ spectrum on the same sample. As before, dioxane and ethanol are detected by three signals at 67.1 ppm ($\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{O}$), 58.4 ppm ($\text{CH}_3-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{OH}$) and 18.3 ppm ($\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$). Signals attributed to the complex are : three signals observed at 20-21 ppm ($-\text{Ar}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), six signals at 60-75 ppm ($\text{O}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\text{Ar}-$), 14 signals at 123-131 ppm for 15 aromatic C-atoms, two signals being superimposed as demonstrated by HMBC experiment, see figure 8a and 3 signals at 152-159 ppm (phenolic $\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{Ti}$). Detailed ^{13}C chemical shift values can be found table 2. One may thus safely conclude that the structure observed in the solid state is conserved in solution and that the complex is rigid enough to keep the quite low P-1 symmetry of the crystal. These well-resolved spectra (21 ^1H and 26 ^{13}C signals) also call for an attribution linking each NMR signal to its corresponding crystallographic site in the structure. Thus a set of 2D NMR experiments was performed in order to identify on ^1H and ^{13}C spectra three groups of labels corresponding to the three ligand forms: bhmpc, Hbhmpc and H_2bhmpc .

On the COSY spectrum, correlation peaks among the methylene signals ($\underline{\text{H}}-\text{C}-\underline{\text{H}}$ correlation part, not shown) confirm and complete the pairing started relying on J values on the 1D spectrum : ($H4,H10$), ($H5,H6$), ($H9,H12$), ($H13,H14$), ($H11,H8$) and ($H15,H7$). This information is also available on the $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}_2$ correlation part of the HSQC spectrum, figure 7a, where ^1H and ^{13}C signals of directly bonded C and H atoms of the 6 non equivalent CH_2 groups are identified : ($C4,H4,H10$), ($C5,H5,H6$), ($C6,H8,H11$), ($C7,H9,H12$), ($C8,H13,H14$) and ($C9,H7,H15$).

The $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ correlation part of the COSY spectrum given figure 6a evidences three subsets of ^1H signals corresponding to aromatic CH and CH_3 groups on each of the three ligand types : ($H1,H16,H18$), ($H2,H19,H20$) and ($H3,H17,H21$). Then HSQC $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}$ and $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}_3$ correlation parts figures 7b and 7c respectively lead to group CH_3 and CH ^{13}C and ^1H signals the following way : ($C1,H1$; $C13,H16$; $C17,H18$), ($C2,H3$; $C21,H17$; $C18,H21$), ($C3,H2$; $C16,H19$; $C23,H20$).

The $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}$ correlation part of the COSY spectrum (not shown) does not help to identify CH and CH_2 neighbors readily because of long range couplings ${}^6\text{J}$ between distant CH and CH_2 in addition to ${}^4\text{J}$ couplings between close CH and CH_2 on the same ligand. Running a ROESY experiment allows to investigate ${}^1\text{H}\text{-}{}^1\text{H}$ dipolar interactions and correlates the following pairs of signals : ($H4,H20$), ($H5,H17$), ($H7,H18$), ($H8,H17$), ($H9,H16$), ($H13,H21$), see figure 6b. This leads to assign NMR signal labels to CH_3 , CH_2 and CH neighbors on the three different ligands. Furthermore each H site of one given CH_2 group can be labeled according to its distance to the neighboring CH given by XRD, see figures 2 and 3, making the assumption that the molecular structure is rigid enough, due to intra-molecular H-bonds, to compare that way atoms proximity in solution and in the solid state.

We are then left with the assignment of C-atoms bearing no protons, for which the HMBC spectrum, showing long range C-H J couplings, has been recorded, see figure 8. Among $\underline{\text{CH}}_3\text{-C}$ and $\underline{\text{CH}}_3\text{-C-CH}$ correlation peaks, figure 8c, ($H1,C22$), ($H2,C23$), ($H3,C21$) peaks identify the signals corresponding to the C atoms of each $\text{CH}_3\text{-C}$ fragment. The $\underline{\text{CH}}\text{-C-C}$ O-Ti correlation peaks, figure 8b, allows to label phenolic $\underline{\text{C}}$ -O-Ti sites, showing ($H16,H18,C24$), ($H17,H21,C25$), ($H19,H20,C26$) vicinities. Finally, from the $\underline{\text{CH}}_2\text{-C}$ and $\underline{\text{CH}}_2\text{-C-CH}$ correlation part, figure 8a, we get ($H6,C10$), ($H8,H11,C11$), ($H9,H12,C12$), ($H13,H14,C14$), ($H4,H7,H10,H15,C15,C15'$) associations, where the latter one can be expressed as ($H7,H15,C15$), ($H4,H10,C15'$), according to the known assignment for the CH_2 protons.

We have thus defined three unambiguous sets of labels for three different ligands :

[$C1,H1$; $C22$; ($C13,H16$; $C12$; $C7,H9,H12$) ; ($C17,H18$; $C15$; $C9,H7,H15$) ; $C24$]
 [$C2,H3$; $C19$; ($C21,H17$; $C10$; $C5,H5,H6$) ; ($C18,H21$; $C14$; $C8,H13,H14$) ; $C25$]
 [$C3,H2$; $C20$; ($C16,H19$; $C11$; $C6,H8,H11$) ; ($C23,H20$; $C15'$; $C4,H4,H10$) ; $C26$].

At this point, no conclusion has been drawn about the assignment of each of these sets to one specific type of ligand, three protonation states being possible: bhmpc, Hbhmpc and H_2bhmpc . For that we can first propose an assignment based on chemical shifts arguments and start by considering the six ${}^{13}\text{C}$ signals corresponding to the methylene moieties (labeled $C4$ to $C9$ on figure 5). From the chemical shift of these moieties in the free ligand H_3bhmpc dissolved in CDCl_3 (1 mg / 0.6 mL, spectrum not shown), $\delta = 63.65$ ppm, we propose to assign the two low frequency peaks ($\delta_{C4} = 60.68$ ppm and $\delta_{C5} = 63.00$ ppm) to arms that are not coordinated to Ti-atoms. Then it follows that the two sets containing $C4$ and $C5$ should correspond to either Hbhmpc or H_2bhmpc , leaving the last set containing $C7$ and $C9$ for bhmpc. Yet another assignment for the bhmpc ligand is possible by looking at the three ${}^{13}\text{C}$ signals in the phenolic region (labeled $C24$, $C25$ and $C26$ on figure 5) where one signal ($C24$) appears to be clearly separated from the two other ($C26$ and $C27$). Referring to the molecular structure of the complex it appears that the phenolic O-atoms are in chelating position for Hbhmpc and H_2bhmpc ligands and in bridging position for bhmpc. This strongly suggests to assign $C24$ to bhmpc, leading to assign the same set of signals as before to this ligand : [$C1,H1$; $C22$; ($C13,H16$; $C12$; $C7,H9,H12$) ; ($C17,H18$; $C15$; $C9,H7,H15$) ; $C24$]. Assuming this attribution is correct, an oriented assignment has to be proposed for this bhmpc ligand. One can notice that one of its O- CH_2 arm is engaged into an intramolecular hydrogen bond with a HO- CH_2 arm of a H_2bhmpc ligand (see for example figure 3). If we look for the available protons around this H-bonded arm in the molecular structure, we found at a distance less than 320 pm one O-H bond and three C-H bonds. The situation is completely different for the other arm where it comes six C-H bonds (four from CH

groups and two from CH₂ groups). Noticing the broadness of the C9 signal compared to the C7 one particularly, it is tempting to assign C9 to the H-bonded arm, for which H-bond might well lead to chemical shift distribution and/or shorter transversal relaxation time T₂, and C7 to the non H-bonded one. A complete assignment is then proposed for the bhmpc ligand.

The two remaining sets are still to be assigned either to Hbhmpc or H₂bhmpc. The Ti-bonded OCH₂ zone in the ¹³C NMR spectrum shows three rather close peaks (C7, C8, C9), separated from a single peak (C6). In the molecular structure two situations also appear : three similar Ti-OCH₂-Ar arms (two in bhmpc, one in H₂bhmpc) and the (Ti)₂-OCH₂-Ar arm belonging to the Hbhmpc form. Then, C6 can be assigned to the Hbhmpc form, leaving C8 for the H₂bhmpc one, as C7 and C9 are already supposed to belong to bhmpc. Considering the identified sets of signals, it follows that C4 belongs to the free arm of Hbhmpc and C5 to the free arm of H₂bhmpc. Then we have reached a complete assignment of the ¹³C NMR spectra, inducing a complete assignment of the ¹H NMR spectra as well.

In order to validate these assumptions we have also measured the longitudinal relaxation times T₁ of both ¹H and ¹³C nuclei in our complex. For the ¹³C nuclei, we found that relaxation times were ruled by the first coordination sphere as all values for a given type of chemical group are very similar (standard deviation is given in brackets) : T₁(-C \underline{H} ₂) = 0.135(14) s, T₁(-C \underline{C} ₂H) = 0.22(3) s, T₁(-C \underline{H} ₃) = 0.81(7) s, T₁(-C \underline{C} ₃) = 0.83(13) s and T₁(-C \underline{C} ₂O) = 1.24(17) s, with no significant differences observed among the three protonation states. The situation was very similar concerning ¹H relaxation times of methyl T₁(-C \underline{H} ₃) = 0.822(6) s or aromatic CH groups T₁(-C \underline{H}) = 1.34(6) s, but not with methylene groups where significant differences were observed T₁(-C \underline{H} ₂) = 0.401(34) s, see table 3. Two protons belonging to the same methylene group are expected to reveal similar T₁ values if mobility allows them to explore a same mean environment. On the contrary, if their mobility is restrained, different sensed environments will lead to significantly different relaxation times. When comparing the two relaxation times measured for each proton belonging to the same methylene group (identified below by its C atom NMR label), three cases are encountered :

- i) Almost no differentiation: $\Delta T_1(C5) = 1$ ms and $\Delta T_1(C7) = 8$ ms.
- ii) Moderate differentiation: $\Delta T_1(C4) = 37$ ms and $\Delta T_1(C8) = 57$ ms.
- iii) Strong differentiation: $\Delta T_1(C9) = 94$ ms and $\Delta T_1(C6) = 112$ ms.

A large ΔT_1 being associated to a high rigidity of the CH₂ arm, we can assign the largest ΔT_1 (protons on C6) to the most constrained μ_2 -CH₂OTi₂ bridge occurring in the Hbhmpc ligand. This single observation is enough to validate in an independent way the previously derived assignment. It also explains the satisfactory correlation shown in figure 9 concerning the relationship between observed ¹H T₁-values and $(\sum 1/r^6)^{-1}$ values computed according to the proposed NMR assignment using the available structural data (H-atoms neighbors at less than r = 300 pm distance).

Assignment directly from crystal structures: The above results show how it was possible to establish on a purely experimental basis a link between the solid-state molecular structure of a sol-gel precursor and its associated high-resolution ¹H and ¹³C NMR solution spectra. Obviously, the outlined procedure is quite general and may apply to any kind of polynuclear complex. The problem is that such a full assignment is quite expensive in terms of NMR-recording time and the question is now asked if such an assignment could be made directly from available crystalline data. The principal

motivation for such a theoretical analysis is the high-quality partial charges derived from the PACHA algorithm [17][22] and the fact that two crystal structures are available for the same structural motif differing only by the kind of solvent molecules filling the holes in the lattice. Through the aid of equation (1), it becomes then possible to quantify in terms of chemical shifts the effect of replacing ethanol by chloroform, thereby allowing diving more deeply into the origin of these ^{13}C chemical shifts.

As explained in the theoretical section the first job is to fix reasonable values for the two critical parameters of the model, f-factor ruling the charge dependence of the inverse electron–nucleus cubed distance r averaged over 2p-orbitals $\langle (a_0/r)^3 \rangle_{2p} = R^\circ \cdot (1 - f \cdot q)$ and average excitation energy ΔE . As the partial charges given by the PACHA software are of *ab initio* quality [18][22], we have set $f = 1$ as suggested by computations based on Hartree-Fock-Slater-type orbitals [31][35]. The only adjustable parameter in the modelling was thus the average excitation energy, whose value is known to be highly dependent on the nature of the first coordination sphere of the ^{13}C nucleus. In the present case, the experimentally observed ^{13}C resonances have been grouped into five (free ligand) and six (tetranuclear complex) different sets differing by the nature and number of atoms within the first coordination sphere of the carbon-atom (table 3). For each set, an average chemical shift was computed, leading after inversion of equation (1) to an associated ΔE -value also indicated in table 3. The high quality of the partial charges distribution computed for the ethanol and chloroform solvates is illustrated by the very reasonable ΔE -values derived from the knowledge of the average chemical shift. Moreover, the order found $\Delta E(\text{sp}^2, \pi \rightarrow \pi^*) < \Delta E(\text{sp}^3, n \rightarrow \sigma^*) < \Delta E(\text{sp}^3, \sigma \rightarrow \sigma^*)$ is well in line with results that would have been deduced from qualitative molecular orbital theory. Furthermore, a comparison between the ΔE -values deduced from the structure of the free ligand (H_3bhmpc , MUGNAD code in the Cambridge Structural Database) and that of the two complexes shows, as expected, a pretty good constancy for all C-sites not linked to oxygen atoms. For the two carbon sites linked to O-Ti moieties, a significant ΔE -decrease is observed relative to the ligand, responsible for the observed deshielding of the associated resonances in the NMR spectrum. This ΔE -decrease is also well in line with qualitative MO-theory that would place the d-empty d-orbitals of Ti-atoms far above the (n, σ, π) -HOMOs and slightly below the (σ^*, π^*) -LUMOs. Another point of interest of this table lies in the easy identification of the phenolic “C-C-O” groups as the least affected set of resonances by the substitution $\text{EtOH} \rightarrow \square\square\square\square\square$, owing to the perfect invariance of the corresponding ΔE -values. With table 3 in hand, it is now possible by direct application of equation (1) to transform the partial charges given by the PACHA algorithm into ^{13}C NMR chemical shifts.

Table 4 shows the NMR shifts predicted for the ethanol solvate structure while table 5 refers to the chloroform solvate structure. Owing to the quite low polarities of these highly covalent bonds ($-0.18 < q_C < +0.05$), the population unbalance contribution P_u is clearly not the dominant factor for explaining the observed chemical shift variation. For the same reason, the diamagnetic contribution σ_{dia} , remains stuck around 284 ppm (absolute shielding scale). It may thus be concluded, in agreement with more sophisticated approaches, that the dominant contribution to the ^{13}C chemical shifts is due to the variation of the paramagnetic term either through the average excitation energy for C-sites differing in their first coordination sphere or through the inverse electron–nucleus cubed distance r averaged over 2p-orbitals $\langle (a_0/r)^3 \rangle_{2p}$ for C-sites

sharing the same first coordination sphere. The high quality of our charge modelling is again well reflected by looking at the predicted values for C₂C-O sites deduced from the crystal data concerning ethanol and chloroform solvates. In both cases the observed experimental ordering $\delta(\text{H-bhmpc}) > \delta(\text{H}_2\text{bhmpc}) \gg \delta(\text{bhmpc})$ is quantitatively reproduced with less than 0.3 ppm and 0.7 ppm errors for the ethanol and chloroform cases respectively. This right assignment based on two different crystal data rules completely out the possibility of a by-chance result. Obviously, such an agreement with solution NMR data for these C₂C-O sites comes from the fact that they are deeply buried in the most rigid part of the complex and are thus not under the influence of moving solvent molecules. Consequently, the next step is to look at aromatic C₂C-C sites that are also expected to be least affected by the presence of solvent molecules. The observed experimental ordering $\delta(\text{bhmpc}) > \delta(\text{Hbhmpc}) > \delta(\text{H}_2\text{bhmpc})$ for the three H₃C-Ph sites (C22, C20 and C19 resonances) is here also quantitatively reproduced with errors less than 0.5 ppm for C20 (Hbhmpc) and C22 resonance (bhmpc) in the ethanol and chloroform cases respectively. Interestingly enough, the least rigid H₂bhmpc ligand (C19 resonance) is characterized by a larger error (1.6 ppm) in EtOH than in CDCl₃ (1.0 ppm). This slightly larger error do not affect the predicted assignment, nor the fact that the H₃C-Ph resonances should all be deshielded relative to PhC-CH₂O resonances. For these last signals, the agreement between calculated and experimental positions is found to be acceptable (errors less than 1.5 ppm) for C11, C12, C14, C15 resonances (table 4) in the case of the ethanol solvate and for C12, C15, C15' resonances (table 5) in the case of the chloroform solvate. Most interesting is the large 3 ppm error in the position of the C15' resonance, experimentally assigned to the PhC-CH₂-(OH)...H arm of a Hbhmpc ligand, in the ethanol solvate case that is reduced down to 0.4 ppm in the chloroform solvate case. It may then be deduced that the H-bonded structure in which the ethanol molecule is engaged in the ethanol solvate is most probably broken after dissolution of the crystals in CDCl₃. It is worth noticing that for the other coordinated PhC-CH₂-(OTi₂) arm of this Hbhmpc ligand (C11 resonance), the error is lower in the ethanol solvate case (0.5 ppm) relative to the chloroform case (1.4 ppm). This would suggest that we have not a complete ethanol-chloroform substitution upon dissolution, but just a significant rearrangement of the H-bond pattern in order to accommodate both ethanol and chloroform around the structure. As expected the prediction for the C15 and C12 resonances assigned respectively to PhC-CH₂-(OTi)...H and PhC-CH₂-(OTi) arms of a bhmpc ligand are quite good in both cases (errors less than 1 ppm) while that concerning the C10 and C14 resonances assigned to the two arms of H₂bhmpc ligands are the worst ones errors larger than 1 ppm. For the C10 resonance associated to the uncoordinated PhC-CH₂-(OH)...H arm, a large error is systematically observed. It is however logically smaller for the CDCl₃ case (4.4 ppm) relative to the EtOH case (6.6 ppm). As already observed in the Hbhmpc case, errors are reversed concerning the other coordinated PhC-CH₂-(OH)-Ti arm (C14 resonance) with a better agreement (about 1 ppm error) for the ethanol solvate compared to the chloroform solvate (about 3 ppm error). Here also, a rearrangement of the H-bond pattern around the H₂bhmpc ligands specific to the solution is probably responsible for the difficulty to reproduce the observed chemical shifts using crystalline data alone.

Up to now focus has been put on C-atoms bearing no protons because these atomic sites were expected to be the least affected by dissolving the crystals in CDCl₃. By contrast protonated sites such as methine, methylene and methyl groups are expected to be in direct van der Waals contact with solvent molecules. For these groups there is

thus no a priori reason to expect a correlation between NMR data recorded in solution and structural data derived from single-crystal X-ray diffraction. Nevertheless, if such correlations are observed for some selected sites of the molecule, it could be concluded that the solvent is very probably excluded from a given region. Obvious reasons for such exclusion could be either an unfavourable steric interaction or even an entropic factor linked to the existence of very particular H-bonding scheme involving several kinds of small molecules. This is precisely the case here, with ethanol, dioxane and chloroform competing for the solvation of the same double-calix shaped complex. The aromatic methine groups being the most buried sites, it is thus not surprising to find that using the ethanol solvate structure (table 4), the relative positions of four resonances (C13, C16, C17, C18) among six possibilities are correctly predicted with less than 1 ppm error. Interestingly enough, these four sites are precisely those having in ortho position a Ti-coordinated arm: C13(bhmpc) = $\text{HC-Ph-CH}_2\text{-OTi}$, C16(Hbhmpc) = $\text{HC-Ph-CH}_2\text{-OTi}_2$, C17(bhmpc) = $\text{HC-Ph-CH}_2\text{-(OTi)...H}$ and C18(H₂bhmpc) = $\text{HC-Ph-CH}_2\text{-(OH)Ti}$. Comparison with the chloroform solvate case (table 5) then shows that the position of only two resonances (C16 and C18) are predicted with less than 1 ppm error. In this case the two methine resonances associated to the bhmpc ligand (C13 and C17) are strongly affected (error of 2.7 and 2.3 ppm respectively). It may thus be concluded that, in solution, chloroform molecules are most probably excluded from the neighbourhood of the bhmpc ligand, interacting more selectively with the less rigid Hbhmpc and H₂bhmpc regions. Large errors (more than 2 ppm) are observed in both solvates for the two other sites, C21(H₂bhmpc) and C23(Hbhmpc), having in ortho position an uncoordinated $\text{HC-Ph-CH}_2\text{-(OH)...H}$ arm, evidencing as before a specific reorganisation of the intramolecular H-bond pattern in solution. In deep contrast with methine groups, errors larger than 1 ppm are systematically observed (table 4) for the six resonances of the methylene groups using ethanol solvate crystal data. On the other hand, three very good predictions with errors less than 0.5 ppm can be observed: C7(bhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OTi)}$, C5(H₂bhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OH)...O}$ and C4(Hbhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OH)...O}$, for the chloroform solvate case (table 5). This observation strongly suggests that chloroform molecules should have a good affinity for such sites and is in perfect coherence with the errors larger than 1 ppm observed for the three others methylene sites that are much more crowded and thus less accessible to CDCl₃: C9(bhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OTi)...H}$, C8(H₂bhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OH)Ti...O}$ and C6(Hbhmpc) = $\text{PhCH}_2\text{-(OTi}_2)$. At last, it is possible to predict with an error less than 0.5 ppm, the relative positions of the three resonances arising from the H₃C-Ph sites, using the ethanol solvate crystal data. Corresponding errors being one order of magnitude larger using the chloroform solvate data, it may be safely concluded that ethanol molecules are most probably selectively located in the neighbourhood of these methyl groups, thus preventing the approach of the solvent molecules.

5. Conclusions

In summary, we have shown that by using a combination of X-ray diffraction, multidimensional NMR techniques and electronic density modelling it was possible to propose a complete assignment for ¹³C and ¹H solution NMR spectra. More specifically it was observed that experimental X-ray diffraction data was not accurate enough to yield a direct and faithful interpretation of ¹³C NMR data in solution. Useful correlation between a crystal structure and a solution ¹³C NMR spectrum emerges only after some

kind of averaging of metrical errors arising from the refinement process. As shown here, the PACHA formalism [17] may be used in conjunction with *ab initio* short-range repulsive potentials to perform this kind of averaging. Obviously, another approach would have been to use a full *ab initio* approach allowing to perform in a single step both the necessary geometrical optimization and the evaluation of the corresponding NMR chemical shift tensors. As far as sol-gel precursors are concerned, we do not recommend such an approach, as it would be very costly and time consuming for a crystal displaying 192 atoms in its unit-cell and which contains a very modest molecular unit in terms of metallic atoms. Accordingly for titanium oxide sol-gel processing, precursors with up to 18 Ti-atoms are known (see [1] for a complete review) that are well beyond the scope of full *ab initio* methods. The approach used in this paper does not suffer from such limitations as it involves a combination of experimental measurements analyzed in terms of a non-empirical and quite rigorous theoretical formalism that may be easily applied even for very large unit cells. In this mixed approach, experimental data may be used to check the validity of theoretical conclusions, whereas by reciprocity the theoretical model may help to handle satisfactorily and quickly quite complex experimental situations. Another big advantage of the above approach is that it allows considering on the same theoretical grounds either isolated molecules displaying ideal geometry (see [23] for a nice example), either whole crystalline networks as shown here (see [24-26] for other examples related to microporous compounds). This last point is obviously of crucial importance if one is interested in assigning high-resolution solid-state ^{13}C CP-MAS NMR spectra of such sol-gel precursors that very often display a very large number of well-resolved signals. For instance, for the investigated compound we have successfully recorded ^{13}C CP-MAS NMR spectra and observed significant deviations from solution ^{13}C spectra depending on the kind of solvent (dioxane, ethanol, chloroform,...) used to grow the crystals. Analysis of these interesting well-resolved solid state NMR spectra will be reported elsewhere.

Supporting Information Available. Crystallographic information file for the optimized structure.

Caption for figures

Figure 1: Molecular structure of $\{[\text{Ti}_2\text{O}(\text{bhmpc})(\text{Hbhmpc})(\text{H}_2\text{bhmpc})].\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2.\text{EtOH}\}_2$ (1) where H_3bhmpc would stand for 1,3-bis(hydroxymethyl)-p-cresol. Top: Association of four TiO_6 octahedral units and coordination of the ligands. Bottom: double calix shape of the complex. Middle : only one ligand of each type is represented to show hydrogen bonding between Hbhmpc (yellow) and dioxane and between H_2bhmpc (red) and ethanol. Oxygen atoms of solvents are blue colored. Also shown intramolecular hydrogen bonding between H_2bhmpc (red) and Hbhmpc (yellow), H_2bhmpc and bhmpc (green).

Figure 2: Atomic labels for (1) in the optimized X-ray crystal structure reported as a CIF file in the supplementary material. See table 2 and 3 for the complete charge distribution and NMR assignments. Only one ligand of each type is represented.

Figure 3: Atomic labels for (1) resulting from the assignment of NMR ^1H and ^{13}C NMR signals to molecular sites. Only one ligand of each type is represented.

Figure 4: ^1H NMR spectrum of (1) dissolved in CDCl_3 (0.5 mg/0.6 mL). Signals due to the complex have been arbitrarily labelled from low to high chemical shift values. Signals from residual free ligand H_3bhmpc are marked with an asterisk (see text).

Figure 5: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of (1) dissolved in CDCl_3 (0.5 mg/0.6 mL). Signals due to the complex have been arbitrarily labelled from low to high chemical shift values.

Figure 6: a) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ correlation part of the COSY spectrum of (1) dissolved in CDCl_3 , b) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ correlation part of the ROESY spectrum of (1) dissolved in CDCl_3

Figure 7: HSQC spectrum of (1) dissolved in CDCl_3 , a) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ correlation part, b) $\underline{\text{C}}-\underline{\text{H}}$ correlation part, c) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$ correlation part.

Figure 8: HMBC spectrum of (1) dissolved in CDCl_3 , a) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}$ and $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2-\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ correlation part, b) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}-\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{Ti}$ correlation part, c) $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3-\underline{\text{C}}$ and $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3-\underline{\text{C}}-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ correlation part.

Figure 9: Correlation between ^1H nuclei longitudinal relaxation times of methylene groups and the inverse of the sum over H-neighbors located at less than 300 pm from the concerned nucleus of the inverse of sixth power of H...H distance. NMR Assignment of figure 3 and distances extracted from XRD data (figure 2) has been used to produce this plot. See discussion for the two points falling outside the 95% confidence hyperbolae (dotted lines).

Table 1: Partial charges distribution calculated from crystal data, experimental chemical shifts and NMR assignment to crystal sites for hydrogen atoms contained in (1). See figure 2 for XRD data labelling, figures 3, 4 and 5 for NMR signals labelling and see discussion for further details.

Table 2: Partial charges distribution calculated from crystal data, experimental chemical shifts and NMR assignment to crystal sites for heavy atoms contained in (1). Figure 2 for XRD data labelling, figures 3, 4 and 5 for NMR signals labelling and see discussion for further details.

Table 3: ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ and ^1H T_1 -values measured for CH_2 fragments, displayed according to our assignment of signals to the three different ligands. Standard deviation is given in brackets.

References

1. Henry M. In *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*; Nalwa, HS (ed), American Scientific Publisher: Stevenson Ranch, 2003, Vol. 1, 1-82.
2. Janes R, Edge M, Rigby J, Mourelatou D, Allen NS. *Dyes and Pigments* 2001; **48**: 29-34.
3. Schroeder H. In *Physics of thin films*, Academic Press: New-York, 1969, Vol. 5, 87.
4. Pascual J, Camassel J, Mathieu H. *Phys. Rev. B* 1978; **18**: 5606-5614.
5. Ovenstone J, Yanagisawa K. *Chem. Mater.* 1999; **11**: 2770-2774.
6. Tang H, Prasad K, Sanjinés S, Lévy F. *Sensors & Actuators B* 1995; **26**: 71-75.
7. Grätzel M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2001; **22**: 7-13.
8. Hennings D, Klee M, Waser R. *Adv. Mater.* 1991; **3**: 334-340.

9. Chandler CD, Hampden-Smith MJ. *Chem. Mater.* 1992; **4**: 1137-1139.
10. Chandler CD, Roger C, Hampden-Smith MJ. *Chem. Rev.* 1993; **93**: 1205-1240.
11. Schottner G. *Chem. Mater.* 2001; **13**: 3422-3435.
12. Boyle TJ, Alam TM, Mechenbier ER, Scott BL, Ziller JW. *Inorg. Chem.* 1997; **36**: 3293-3300.
13. Christ HA, Diehl P, Schneider HR, Dahn H. *Helv. Chim. Acta* 1961; **44**: 865-880.
14. Blanchard J, Barboux-Doeuff S, Maquet J, Sanchez C. *New J. Chem.* 1995; **19**: 929-941.
15. Day VW, Eberspacher TA, Klemperer WG, Park CW, Rosenberg FS. *J. Am. Chem. Soc.* 1991; **113**: 8190-.
16. Soler-Illia GJAA, Scolan E, Louis A, Albouy PA, Sanchez C. *New J. Chem.* 2001; **25**: 156-165.
17. Henry M. *CHEMPHYSCHEM* 2002; **3**: 561-569.
18. Rammal A, Brisach F, Henry M. *J. Am. Chem. Soc.* 2001; **123**: 5612-5613.
19. *Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition (2000-2001)*, Lide DR (ed), CRC Press: Boca Raton, 2000, pp. 9-1 to 9-14.
20. Spackman MA. *J. Chem. Phys.* 1986; **85**: 6579-6586.
21. Biechel F, Dubuc J, Henry M. *New J. Chem.*, 2004; **28**: 764-769.
22. Henry M, *CHEMPHYSCHEM* 2002; **3**: 607-616.
23. Henry M, Gérardin C, Taulelle F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992; **271**: 243-248.
24. Gérardin C, Henry M, Taulelle F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1992; **271**: 777-782.
25. Gérardin, C, Henry M, Taulelle F. in "*Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure*", Tossell JA (ed.), NATO-ASI Series C, Kluwer: Dordrecht, 1993, Vol. 386, pp. 566.
26. Henry M. *Mater. Sci. Forum*, 1994; **152-153**: 355-358.
27. Henry M. *ACS Symp. Ser.* 1999; **732**: 277-303.
28. Alam, TM, Henry M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000; **2**: 23-28.
29. Senouci A, Yaakoub M, Huguenard C, Henry M. *J. Mater. Chem.*, 2004; **14**: 3215-3230.
30. Jameson AK, Jamseon CJ. *Chem. Phys. Lett.*, 1987; **134**:461-466.
31. Saxena KMS, Narasimhan PT. *Int. J. Quantum Chem.*, 1967; **1**:731.
32. Barnes RG, Smith WV. *Phys. Rev.*, 1954, **93**: 95-97.
33. Pople JA. *Mol. Phys.*, 1963; **7**:301-306.
34. Karplus M, Pople JA. *J. Chem. Phys.*, 1963; **38**: 2803-2807.
35. Malli G, Fraga S. *Theoret. Chim. Acta*, 1966; **6**:54-63.
24. Beitone L, Marrot J, Loiseau T, Férey G, Henry M, Huguenard C, Gansmuller A, Taulelle F. *J. Am. Chem. Soc.* 2003; **125**: 1912-1922.
25. Beitone L, Huguenard C, Gansmüller A, Henry M, Taulelle F, Loiseau T, Férey G. *J. Am. Chem. Soc.* 2003; **125**: 9102-9110.
26. Loiseau T, Serre C, Huguenard C, Fink G, Taulelle F, Henry M, Bataille T, Férey G. *Chem. Eur. J.*, 2004; **10**: 1373-1382.

chemical type	XRD label (neighbors)	Charge q	Shift/ppm	NMR label
dioxane C ₄ <u>H</u> ₈ O ₂	H31 (C28) H30 (C28) H35 (C30) H32 (C31) H34 (C30) H28 (C29) H33 (C31) H29 (C29)	+0.0251 +0.0422 +0.0462 +0.0511 +0.0550 +0.0550 +0.0585 +0.0654	3.664 3.664 3.664 3.664 3.664 3.664 3.664 3.664	
CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ OH CH ₃ CH ₂ OH	H40 (C33) H38 (C33) H37 (C32) H39 (C33) H36 (C32)	+0.0435 +0.0504 +0.0507 +0.0638 +0.0649	1.146 1.146 3.615 1.146 3.615	
methyle CH ₃	H22 (C17) H24 (C17) H23 (C17) H19 (C8) H21 (C8) H20 (C8) H25 (C26) H26 (C26) H27 (C26)	+0.0483 +0.0487 +0.0579 +0.0506 +0.0537 +0.0574 +0.0519 +0.0534 +0.0669	2.197 2.197 2.197 2.226 2.226 2.226 2.166 2.166 2.166	<i>H2</i> <i>H2</i> <i>H2</i> <i>H3</i> <i>H3</i> <i>H3</i> <i>H1</i> <i>H1</i> <i>H1</i>
methylene CH ₂	H17 (C19) H18 (C19) H15 (C27) H16 (C27) H7 (C7) H8 (C7) H14 (C10) H13 (C10) H10 (C9) H9 (C9) H12 (C18) H11 (C18)	+0.0191 +0.0502 +0.0299 +0.0611 +0.0301 +0.0623 +0.0308 +0.0385 +0.0519 +0.0534 +0.0538 +0.0618	5.608 4.868 5.909 4.805 5.826 5.672 5.338 4.818 4.744 4.172 4.050 5.035	<i>H12</i> <i>H9</i> <i>H15</i> <i>H7</i> <i>H14</i> <i>H13</i> <i>H11</i> <i>H8</i> <i>H6</i> <i>H5</i> <i>H4</i> <i>H10</i>
aromatic C- H	H5 (C21) H1 (C3) H4 (C14) H2 (C5) H6 (C23) H3 (C12)	+0.0493 +0.0516 +0.0523 +0.0548 +0.0558 +0.0596	6.709 6.947 6.929 6.788 6.799 6.823	<i>H16</i> <i>H21</i> <i>H20</i> <i>H17</i> <i>H18</i> <i>H19</i>
ArCH ₂ (OH)-Ti ArCH ₂ (OH)...EtO ArCH ₂ (OH)...O ₂ C CH ₃ CH ₂ OH	H41 (O3) H42 (O4) H43 (O6) H44 (O13)	+0.1879 +0.1882 +0.2016 +0.2085	- - - -	

Table 1

chemical type	XRD label (neighbors)	Charge q	Shift/ppm	NMR label
O atoms	O1 (Ti1, Ti2, Ti2)	-0.8711	-	-
	O5 (Ti1, Ti2, C10)	-0.6666	-	-
	O10 (Ti2, C25, Ti1)	-0.6296	-	-
	O2 (Ti1, C1)	-0.5400	-	-
	O8 (Ti1, C19)	-0.5398	-	-
	O3 (Ti1, C7, H41)	-0.5164	-	-
	O9 (Ti2, C27)	-0.5084	-	-
	O7 (Ti2, C16)	-0.5039	-	-
	O6 (C18, H43)	-0.3536	-	-
	O4 (C9, H42)	-0.3439	-	-
CH ₃ CH ₂ OH	O13 (C32, H44)	-0.3420	-	
CH ₃ CH ₂ OH	C33 (C32, H38, H39, H40)	-0.1181	18.33	
CH ₃ CH ₂ OH	C32 (O13, C33, H36, H37)	-0.0112	58.37	
dioxane <u>C</u> ₄ H ₈ <u>O</u> ₂	O12 (C29, C30)	-0.2804	-	
	O11 (C28, C31)	-0.2757	-	
	C31 (O11, C30, H32, H33)	-0.0098	67.06	
	C30 (O12, C31, H34, H35)	-0.0072	67.06	
	C29 (C28, O12, H28, H29)	-0.0062	67.06	
	C28 (O11, C29, H30, H31)	-0.0023	67.06	
methylene <u>CH</u> ₃	C26 (C22, H25, H26, H27)	-0.1245	20.26	<i>C1</i>
	C8 (C4, H19, H20, H21)	-0.1239	20.39	<i>C2</i>
	C17 (C13, H22, H23, H24)	-0.1237	20.53	<i>C3</i>
aromatic <u>C</u> -H	C12 (C11, C13, H3)	-0.0525	127.32	<i>C16</i>
	C5 (C4, C6, H2)	-0.0524	130.04	<i>C21</i>
	C14 (C13, C15, H4)	-0.0512	130.97	<i>C23</i>
	C21 (C20, C22, H5)	-0.0504	126.42	<i>C13</i>
	C3 (C2, C4, H1)	-0.0474	127.81	<i>C18</i>
	C23 (C24, H6, C22)	-0.0458	127.58	<i>C17</i>
methylene <u>CH</u> ₂	C10 (O5, C11, H13, H14)	-0.0539	68.34	<i>C6</i>
	C7 (C2, O3, H7, H8)	-0.0448	74.32	<i>C8</i>
	C27 (C24, O9, H15, H16)	-0.0366	74.88	<i>C9</i>
	C19 (O8, C20, H17, H18)	-0.0307	73.87	<i>C7</i>
	C9 (C6, O4, H9, H10)	-0.0134	62.98	<i>C5</i>
	C18 (C15, O6, H11, H12)	-0.0118	60.68	<i>C4</i>
aromatic <u>C</u> -CH ₂ O(Ti, H)	C20 (C19, C21, C25)	-0.0379	125.26	<i>C12</i>
	C11 (C10, C12, C16)	-0.0330	125.14	<i>C11</i>
	C2 (C1, C3, C7)	-0.0312	127.04	<i>C14</i>
	C24 (C23, C25, C27)	-0.0251	127.16	<i>C15</i>
	C6 (C1, C5, C9)	-0.0130	123.73	<i>C10</i>
	C15 (C14, C16, C18)	-0.0123	127.16	<i>C15'</i>
aromatic <u>C</u> -CH ₃	C4 (C3, C5, C8)	-0.0149	128.25	<i>C19</i>
	C13 (C12, C14, C17)	-0.0142	129.50	<i>C20</i>
	C22 (C21, C26, C23)	-0.0100	130.80	<i>C22</i>
phenolic <u>C</u> -O-Ti	C25 (C24, O10, C20)	+0.0193	152.09	<i>C24</i>
	C1 (O2, C2, C6)	+0.0407	157.13	<i>C25</i>
	C16 (C11, C15, O7)	+0.0461	158.63	<i>C26</i>
Ti atoms	Ti2 (O1, O5, O7, O9, O10, O1)	+2.1752	-	-
	Ti1 (O1, O2, O3, O5, O8, O10)	+2.4864	-	-

Table 2

Free ligand	Average shift /ppm	ΔE /eV
C-C-O	149.88	7.67
C-C-H	126.79	7.51
C-C-C	128.11	7.77
C-(OH)-H-H	59.78	11,09
Ph-H-H-H	20.85	13.19
Complex	Average shift /ppm	ΔE /eV
C-C-(OTi)	155.95	7.25 (7.25)
C-C-H	128.36	7.49 (7.37)
C-C-C	127.10	7.68 (7.78)
C-(OTi)-H-H	72.85	9.95 (9.69)
C-(OH)-H-H	61.83	10.95 (10.63)
Ph-H-H-H	20.39	13.08 (12.32)

Table 3

Site	Type	Charge q	$\sigma_{\text{dia}}/\text{ppm}$	$\langle (a_0/r)^3 \rangle / \text{au}$	Pu	$\delta_{\text{calc}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{exp}}/\text{ppm}$
C26	CCO	+0.04610	283.84	1.28670	1.49965	158.67	158.63
C25	CCO	+0.04067	283.89	1.28002	1.49972	157.30	157.13
C24	CCO	+0.01926	284.09	1.25369	1.49994	151.88	152.09
C23	CCH	-0.05120	284.21	1.16703	1.49956	126.80	130.97
C21	CCH	-0.05240	284.20	1.16555	1.49954	126.51	130.04
C18	CCH	-0.04740	284.21	1.17170	1.49963	127.71	127.81
C17	CCH	-0.04580	284.21	1.17367	1.49965	128.09	127.58
C16	CCH	-0.05252	284.20	1.16541	1.49954	126.49	127.32
C13	CCH	-0.05042	284.21	1.16798	1.49958	126.99	126.42
C22	CCC	-0.00996	284.25	1.21775	1.49998	130.99	130.80
C20	CCC	-0.01419	284.24	1.21255	1.49997	130.01	129.50
C19	CCC	-0.01493	284.24	1.21164	1.49996	129.84	128.25
C15	CCC	-0.02509	284.23	1.19913	1.49990	127.48	127.16
C15'	CCC	-0.01232	284.25	1.21485	1.49997	130.44	127.16
C14	CCC	-0.03119	284.23	1.19164	1.49984	126.06	127.04
C12	CCC	-0.03794	284.22	1.18333	1.49976	124.49	125.26
C11	CCC	-0.03296	284.22	1.18946	1.49982	125.65	125.14
C10	CCC	-0.01301	284.24	1.21400	1.49997	130.28	123.73
C9	COHH	-0.03661	284.22	1.18497	1.49978	73.73	74.88
C8	COHH	-0.04479	284.21	1.17491	1.49967	72.26	74.32
C7	COHH	-0.03072	284.23	1.19221	1.49984	74.79	73.87
C6	COHH	-0.05387	284.20	1.16374	1.49952	70.63	68.34
C5	COHH	-0.01339	284.24	1.21353	1.49997	61.70	62.98
C4	COHH	-0.01182	284.25	1.21546	1.49998	61.96	60.68
C3	CHHH	-0.12369	284.13	1.07786	1.49745	20.44	20.53
C2	CHHH	-0.12392	284.13	1.07757	1.49744	20.41	20.39
C1	CHHH	-0.12449	284.13	1.07688	1.49742	20.33	20.26

Table 4

Site	Type	Charge q	$\sigma_{\text{dia}}/\text{ppm}$	$\langle (a_0/r)^3 \rangle / \text{au}$	Pu	$\delta_{\text{calc}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{exp}}/\text{ppm}$
C26	CCO	+0.04308	283.96	1.28298	1.49969	157.94	158.63
C25	CCO	+0.04153	283.89	1.28109	1.49971	157.55	157.13
C24	CCO	+0.02103	284.07	1.25587	1.49993	152.36	152.09
C23	CCH	-0.06504	284.19	1.15001	1.49930	127.12	130.97
C21	CCH	-0.06305	284.19	1.15245	1.49934	127.61	130.04
C18	CCH	-0.05434	284.20	1.15856	1.49944	128.82	127.81
C17	CCH	-0.05268	284.20	1.16316	1.49951	129.73	127.58
C16	CCH	-0.06243	284.19	1.15321	1.49935	127.76	127.32
C13	CCH	-0.05677	284.20	1.16018	1.49947	129.14	126.42
C22	CCC	0.00309	284.23	1.23380	1.50000	130.87	130.80
C20	CCC	-0.00249	284.26	1.22694	1.50000	129.43	129.57
C19	CCC	-0.00431	284.25	1.22471	1.50000	129.16	128.25
C15	CCC	-0.01635	284.25	1.20990	1.49995	126.40	127.16
C15'	CCC	-0.01111	284.25	1.21634	1.49998	127.60	127.16
C14	CCC	-0.02615	284.23	1.19784	1.49994	124.16	127.04
C12	CCC	-0.02544	284.23	1.19872	1.49994	124.32	125.26
C11	CCC	-0.02790	284.23	1.19569	1.49987	123.76	125.14
C10	CCC	-0.00901	284.25	1.21892	1.49999	128.08	123.73
C9	COHH	-0.06249	284.19	1.15314	1.49935	73.56	74.88
C8	COHH	-0.07103	284.19	1.14264	1.49916	71.98	74.32
C7	COHH	-0.06151	284.20	1.15435	1.49937	73.74	73.87
C6	COHH	-0.07019	284.19	1.14367	1.49918	72.13	68.34
C5	COHH	-0.03686	284.22	1.18467	1.49977	62.63	62.98
C4	COHH	-0.04632	284.21	1.17303	1.49964	61.04	60.68
C3	CHHH	-0.17742	284.07	1.01178	1.49476	19.93	20.53
C2	CHHH	-0.17380	284.07	1.01623	1.49497	20.46	20.39
C1	CHHH	-0.17153	284.08	1.01902	1.49510	20.80	20.26

Table 5

ligand	NMR label	¹³ C T ₁ (ms)	NMR label	¹ H T ₁ (ms)
bhmpc	<i>C7</i>	148(27)	<i>H9</i>	406(3)
			<i>H12</i>	414(3)
	<i>C9</i>	126(31)	<i>H7</i>	353(4)
			<i>H15</i>	447(3)
Hbhmpc	<i>C4</i>	156(18)	<i>H4</i>	421(3)
			<i>H10</i>	384(2)
	<i>C6</i>	116(30)	<i>H8</i>	332(5)
			<i>H11</i>	444(5)
H ₂ bhmpc	<i>C5</i>	125(10)	<i>H5</i>	396(24)
			<i>H6</i>	397(2)
	<i>C8</i>	140(13)	<i>H13</i>	381(8)
			<i>H14</i>	438(4)

Table 6

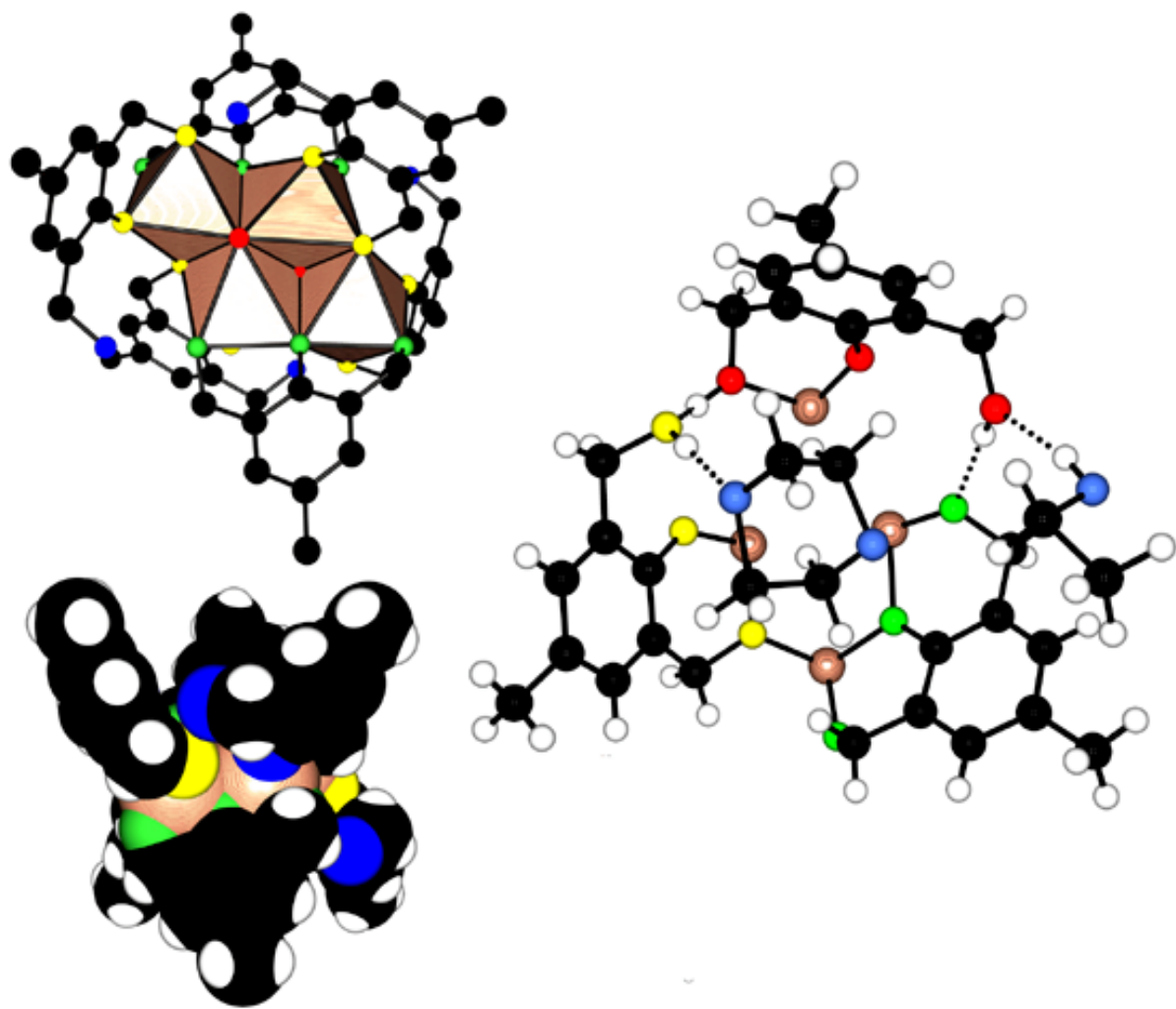


Figure 1

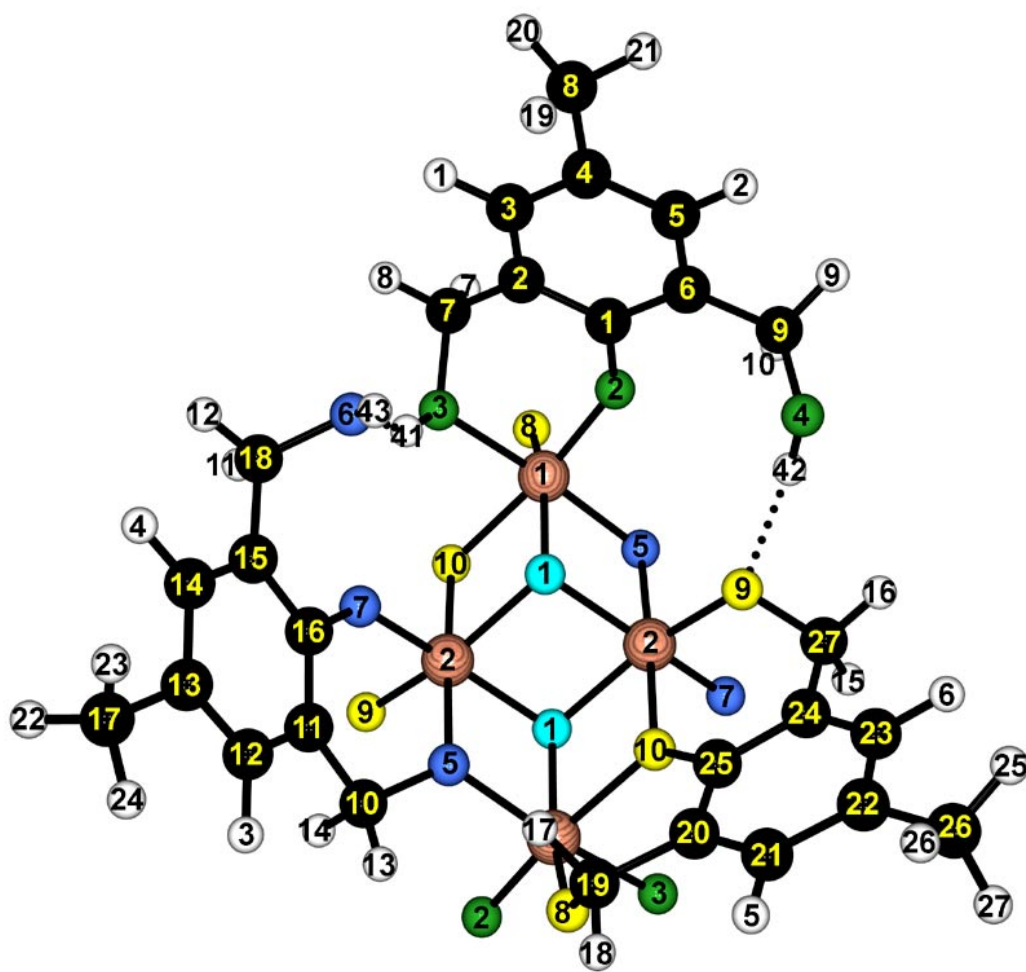


Figure 2

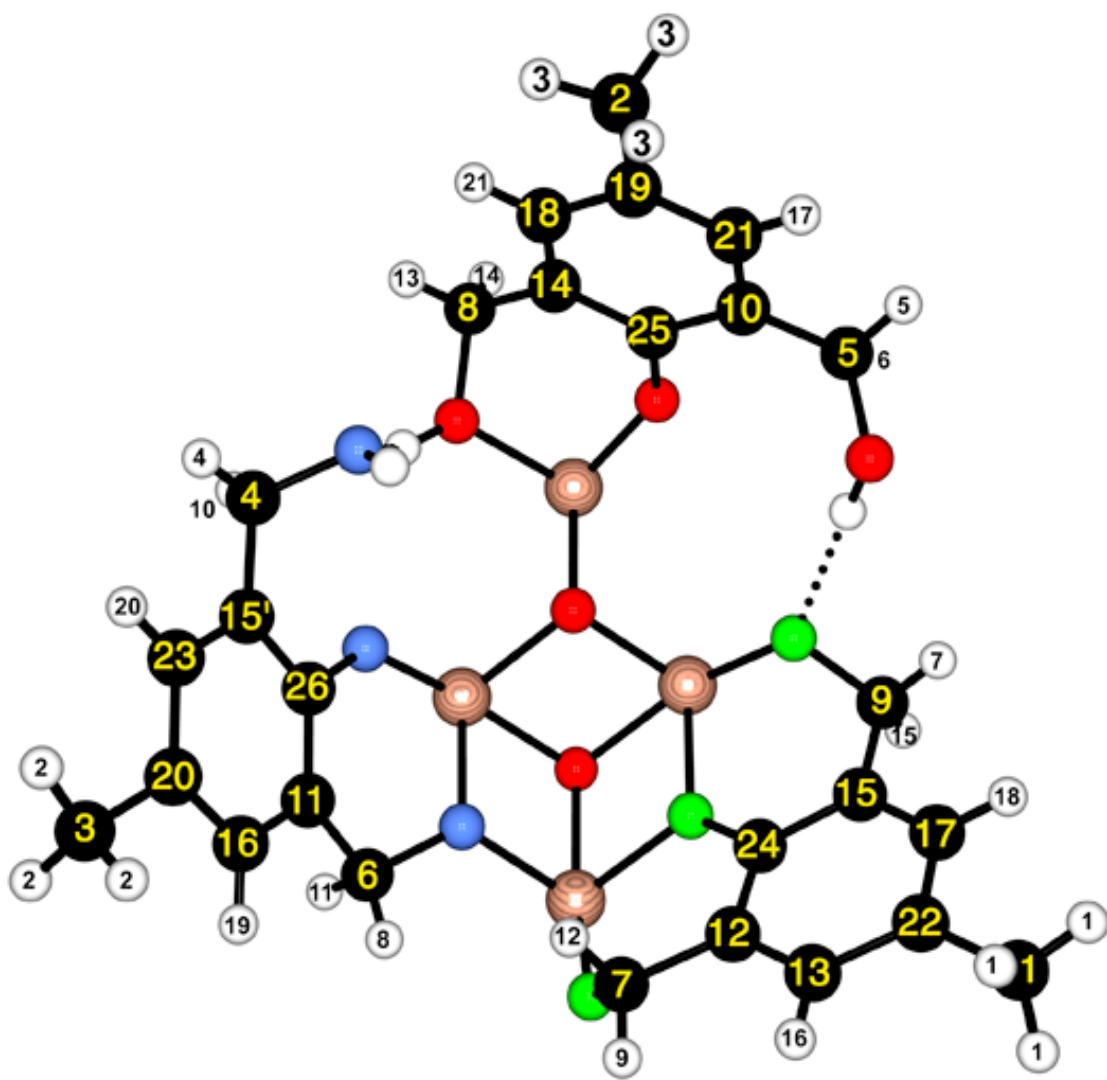


Figure 3

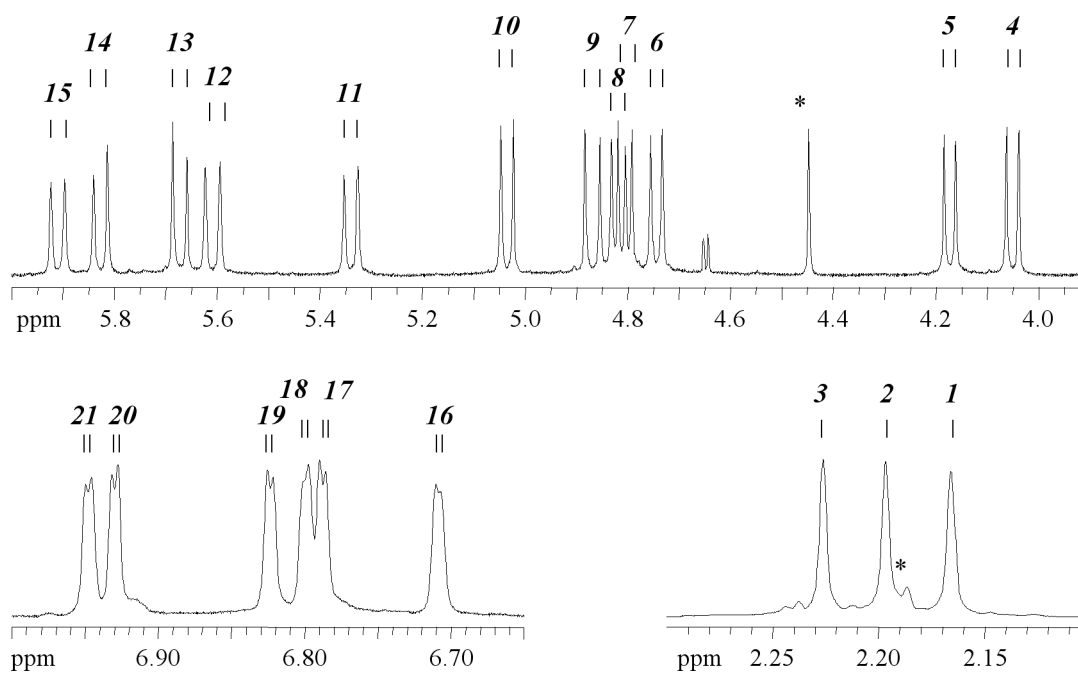


Figure 4

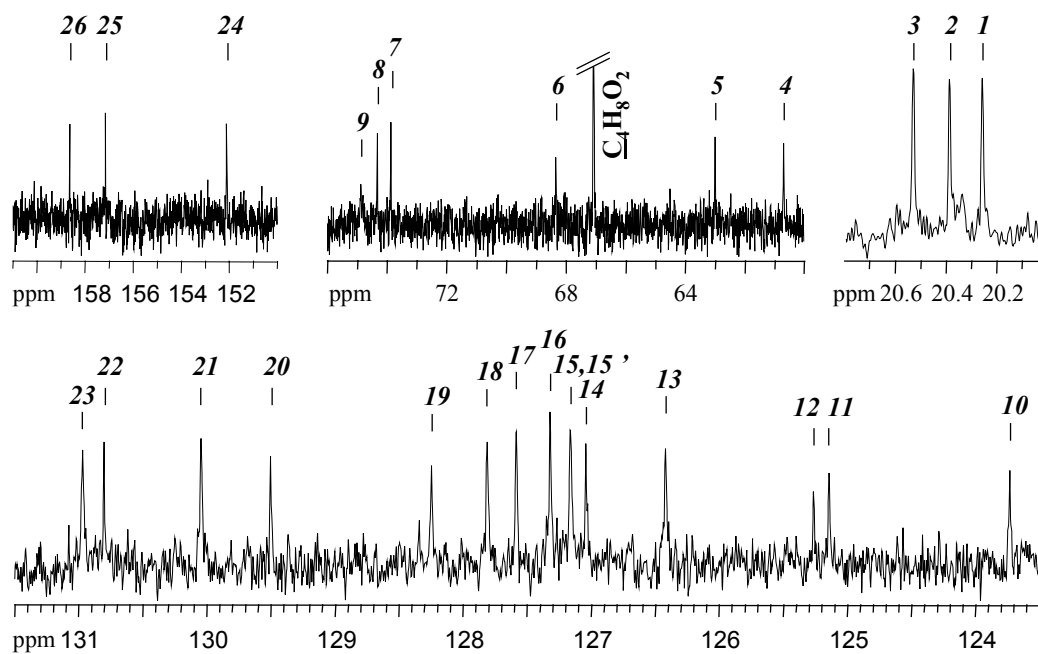


Figure 5

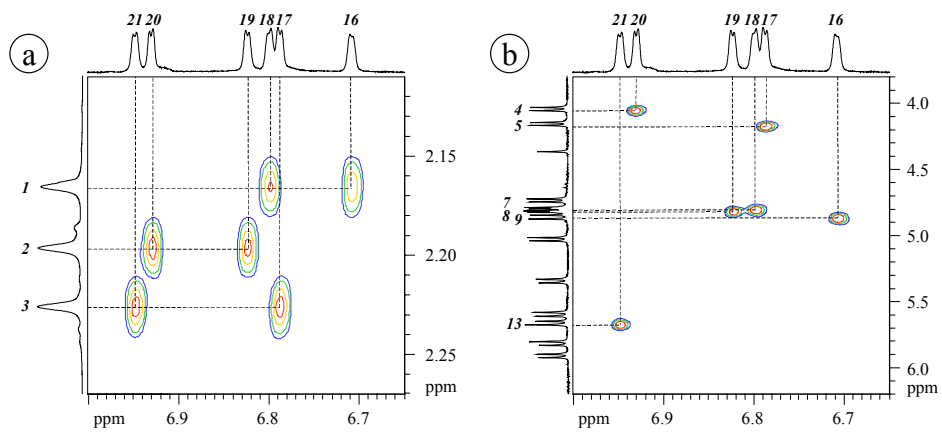


Figure 6

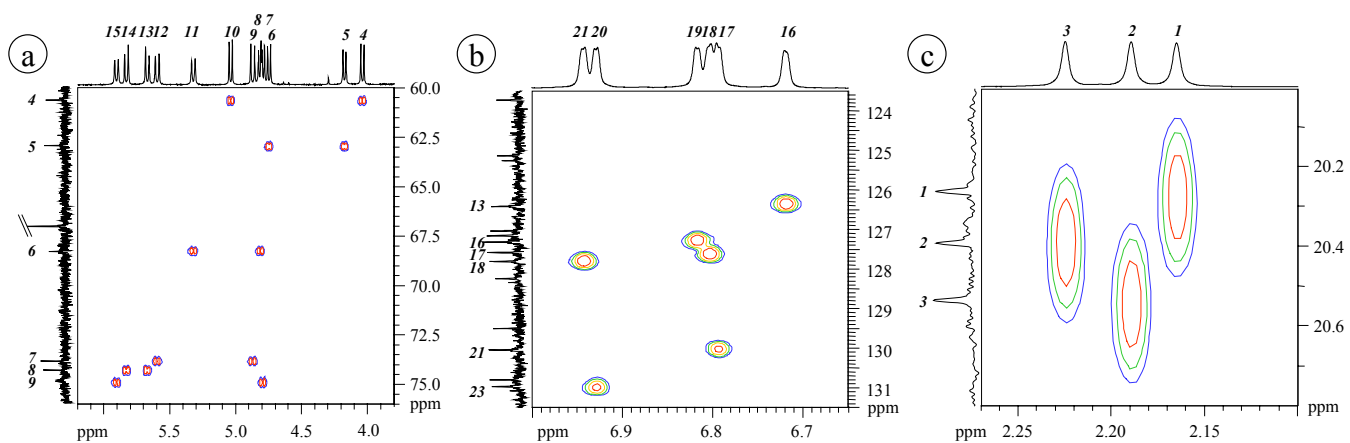


Figure 7

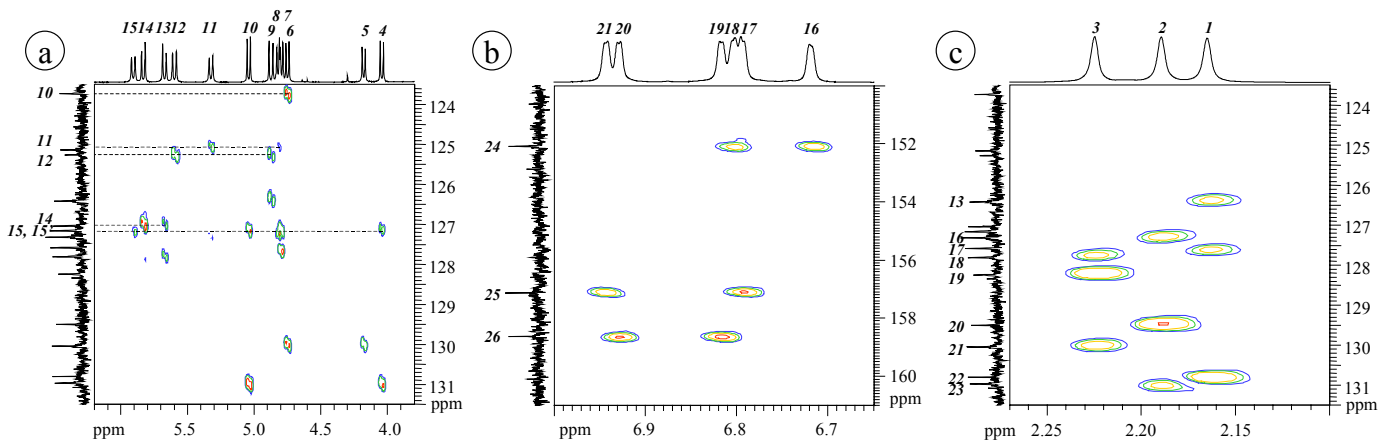


Figure 8

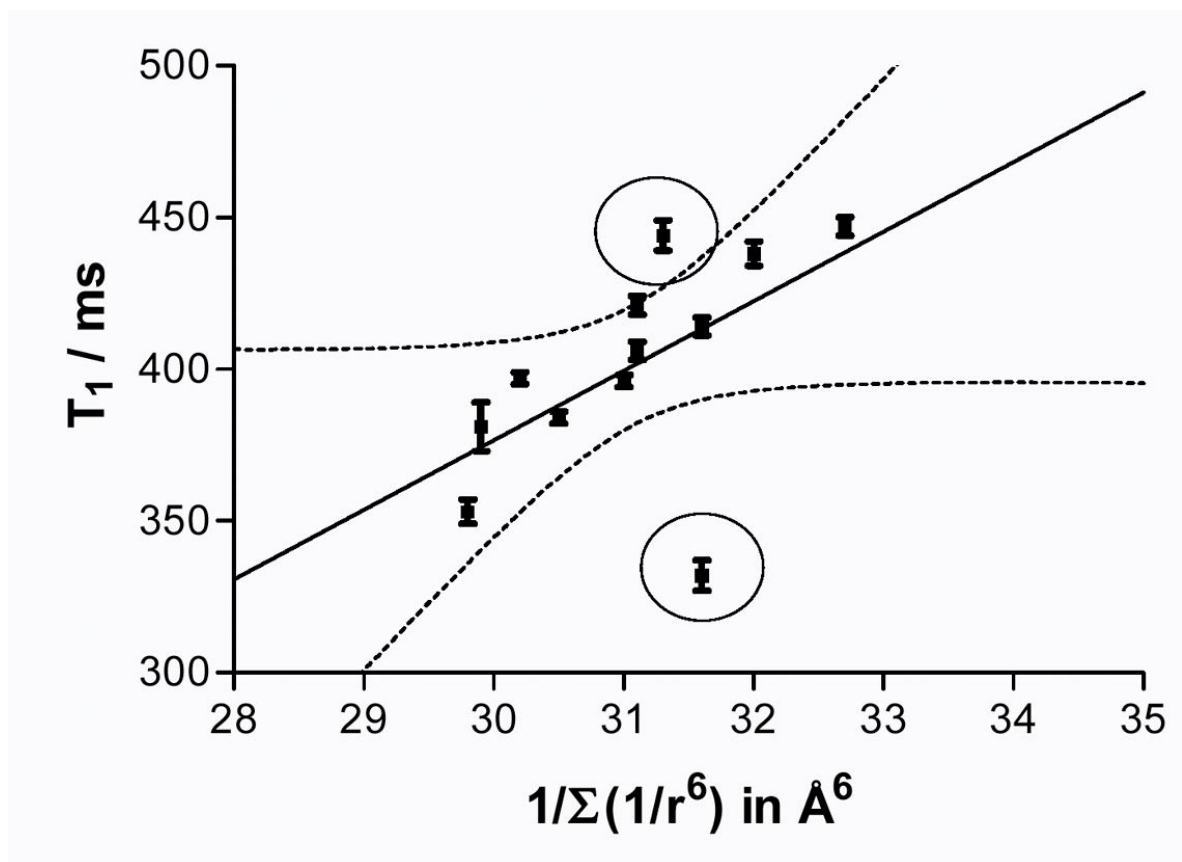


Figure 9

PUBLICATION 3

Solution and Solid-State NMR studies of Mo₁₃₂-Nanocapsules

Francis Taulelle,^{*a} Lionel Allouche,^{ab} Abdelhamid Senouci,^a Marc Henry,^a and Achim Müller^b

^a Tectonique Moléculaire du Solide, UMR 7140 CNRS, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

Fax: +33390245001; Tel: +33390241500; E-mail: taulelle@chimie.u-strasbg.fr

^b Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, D-33501, Germany.

This submission was created using the RSC ChemComm Template (DO NOT DELETE THIS TEXT)

(LINE INCLUDED FOR SPACING ONLY - DO NOT DELETE THIS TEXT)

The structure in solution for the anion of (NH₄)₄₂[Mo₁₃₂O₃₇₂(CH₃COO)₃₀(H₂O)₇₂].10(NH₄)CH₃COO.ca. 300H₂O crystals (**1**) dissolved in water, DMSO and acetonitrile, was shown to be compatible with single-crystal X-ray diffraction measurements. The crystal stoichiometry of the acetate/water/ammonium content of the compound was confirmed using ¹H NMR, while ¹³C- and ⁹⁵Mo-NMR confirm that the approximate icosahedral geometry observed in the solid state for the Mo₁₃₂ polyoxomolybdate is conserved in solution. The signals for encapsulated water inside the shell was detected in non-aqueous solvents. The relative locations and motions of ammonium ions, water and acetates are analyzed by a ¹H ROESY and DOSY experiments. Formation of Mo₁₃₂ in water was monitored in-situ.

Recently, the unique family of giant polyoxomolybdates was enriched by new members, as nanosized Mo₃₆₈¹ and new derivatives of the Mo₁₃₂-sphere-shaped polyanion [Mo₁₃₂O₃₇₂X₃₀(H₂O)₇₂]ⁿ⁻, with X a bidentate ligand². Mo₁₃₂ was used as a complexing agent for twenty guanidinium ions encapsulated in its pore openings, adopting the name of “guanidinium nanosponge”³. Mo₁₃₂ adopts the general formula [(pentagon)₁₂(linker)₃₀]ⁿ⁻,⁴ where the pentagonal unit Mo(Mo₅) is {(Mo^{VI})Mo^{VI}₅O₂₁(H₂O)₆}⁶⁻ and the linker (Mo₂) is the binuclear {Mo^V₂O₄}²⁺ unit chelated by a bidentate ligand, here acetate (Fig. 1).⁵ Up to now, Mo₁₃₂ derivatives have been usually studied in the crystalline state raising the question of the persistence of such nanocapsules after dissolution of the crystals.

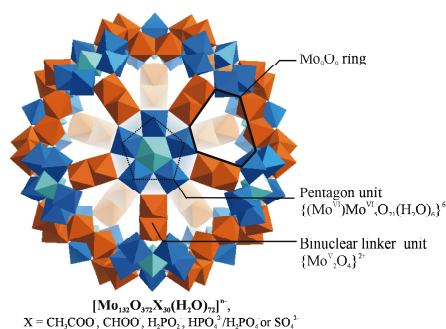


Fig.1 Polyhedral representation of Mo₁₃₂. Mo₁₃₂ is built by 12 pentagons Mo₆ (in blue) and 30 linkers Mo₂ (in orange). One of the pore openings, a Mo₉O₉ ring is highlighted

The main goal of this study was thus to demonstrate through ¹H, ¹³C and ⁹⁵Mo NMR that the solid-state structure of (**1**) was conserved after dissolution of in DMSO-d₆, CH₃CN-d₃ and D₂O. ¹H NMR spectrum in DMSO displays five signals (Fig. 2a). The two signals at 0.5 ppm and 0.7 ppm (1:5 ratio) are assigned to the methyl groups of the linker acetates (CH₃COO-Mo₂) while the other narrow resonance at 1.9 ppm has to be assigned to unbonded acetates ions (CH₃COO⁻) (ratio 2:38 relative to linker acetates). Water and ammonium ions are responsible for the two other resonances at 3.7 and 7.2 ppm respectively. In D₂O, the acetate signals are observed at 0.4, 0.6 and 1.9 ppm, the water signal move up to 4.7 ppm while the ammonium signal becomes hardly detectable. Integration in D₂O

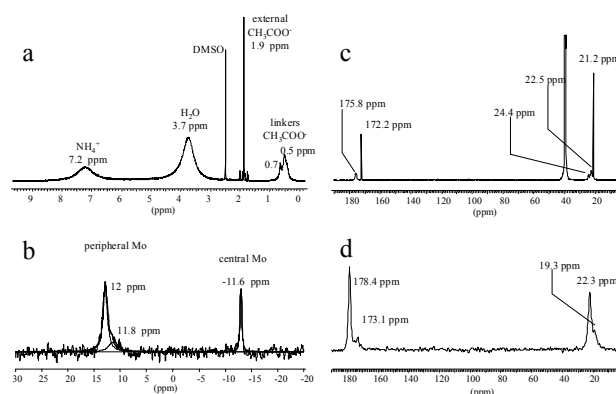


Fig. 2 a) ¹H NMR spectrum at 500 MHz b) ⁹⁵Mo solution spectrum at 45.6 MHz, c) ¹³C solution spectrum and d) ¹³C CPMAS spectrum at 125 MHz

leads to a ratio CH₃COO-Mo₂/CH₃COO⁻ = 30:10 ratio in full agreement with the stoichiometry of (**1**) derived from single-crystal X-ray diffraction. Additionally, the 0.7 ppm signal in D₂O exhibits a shoulder at about 0.4 ppm. When decomposed by line fitting, the ratio of the 0.7/0.5/0.4 ppm lines becomes a 1:(4:1).

Integration being somewhat solvent-dependent a more direct proof that the structure observed in the solid-state was conserved in solution was obtained by performing a ¹H DOSY experiment in DMSO (Fig. 3). The diffusion coefficient of the Mo₁₃₂ nanocapsule (1.1.10⁻¹⁰ m².s⁻¹) is readily obtained from the signal due to linker acetate occurring between 0.5 and 0.7 ppm. From the measured diffusion coefficient, a radius of 1.93 nm may be deduced corresponding to the crystallographic radius of the bare Mo₁₃₂ shell (1.66 nm) plus one tightly bound water shell (0.27 nm).

Another proof of the persistence of the solid-state structure in solution was obtained through ⁹⁵Mo NMR. From the crystalline structure three signals are expected corresponding respectively to 12 Mo(VI) centers of the pentagonal units, 60 Mo(VI) in the circumperiphery of Mo₆ and 60 Mo(V) in the linkers. ⁹⁵Mo NMR experiments performed in the solid-state under MAS show that only Mo(VI) centers can be detected. Accordingly, two signals are observed at 12 ppm (C_Q = 5.56 MHz and η_Q = 0.4) and at -11.6 ppm site (C_Q = 5.37 MHz and η_Q = 0.4). Interestingly enough, the same two signals are also observed at the same positions after dissolution of the crystals into DMSO. From integration, these two Mo(VI) signals at 12 ppm and at -11.6 ppm are in the 5:1 ratio expected for the peripheral to center ratio in the pentagonal unit, demonstrating in a definite manner the stability of the nanocapsule in solution. It is however worth noticing that the 12 ppm peak in DMSO has a shoulder at 11.8 ppm characterized by a 4:1 ratio after line fitting (these two signals are not resolved in the MAS spectrum). This observation is in agreement with the mean M-O external distances observed by XRD corresponding to a statistical average of 80% Mo=O and 20% Mo-OH₂ distances. Such distribution of molybdyl/water bond orientation has been already reported.⁷ The lack of signals coming from Mo(V) centers both

in the solution or in the solid state is most probably due to a very short T_1 .

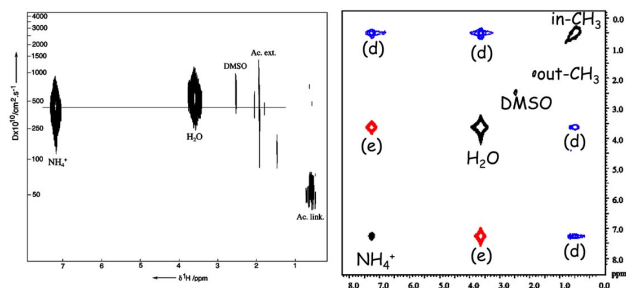


Fig. 3 ^1H DOSY (left) and ROESY (right) 2D NMR spectra for **(1)** in solution in DMSO. Dipolar coupled signals are in blue (label d), exchange signal in red (label e).

As shown in figure 2c, the occurrence of two types of acetate groups is also confirmed through ^{13}C solution NMR spectrum in DMSO. The five peaks should be assigned to unbonded acetates at 21.2 ppm (CH_3COO^- with three components spanning over 2.2 Hz) and 172.2 ppm (CH_3COO^-), and to linker acetates at 175.8 ppm ($\text{CH}_3\text{COO-Mo}_2$), 22.5 and 24.4 ppm ($\text{CH}_3\text{COO-Mo}_2$ with the same ratio 5:1 ratio and shoulder pattern already observed in ^1H NMR). The linker acetates CH_3 splitting is not resolved in the solid state. A heteronuclear ^1H - ^{13}C correlation experiment in DMSO demonstrates that C-H_3 at 0.5 ppm and 0.7 ppm are respectively correlated to $^{13}\text{C-H}_3$ at 22.5 ppm and 24.4 ppm. The observation of three lines for unbonded acetates both in ^1H and ^{13}C NMR may suggest the existence of persistent weak hydrogen bonds involving outer Mo=O bonds and unbonded acetates mediated by one or several water molecules (outer-sphere ion pairing). The observed 1:(4:1) ratio for linker acetates observed by ^1H and ^{13}C NMR could be evidence for a non-random filling of the twenty pores by ten of these ion-pairs known to be closely associated to the nanocapsule. Unfortunately, present experimental data do not allow discriminating between numerous possible arrangements.

It is worth noticing that in D_2O as a solvent, the signal coming from ammonium ions cannot be distinguished from that of water, pointing to a fast exchange situation. This is clearly not the case in DMSO where the exchange process has been considerably slowed down leading to two distinct resonances at 7.2 ppm (NH_4^+ ions) and 3.7 ppm (water). A possible explanation of this behavior could be direct ion pairing between ammonium ions and the negatively charged Mo_{132} nanocapsule in DMSO. This interpretation is fully confirmed after performing a ROESY experiment⁶ on such solutions (Fig. 3) demonstrating unambiguously that ammonium ions are at dipolar contact of the acetate linkers (blue cross-peaks in fig. 3). This ROESY experiment also confirms that ammonium protons are in chemical exchange with the water protons (red cross-peaks), implying direct contact between both species. Another point coming from ROESY is that there is no dipolar contact between unbonded acetate ions and water, ammonium or linker acetates owing to a reduced lifetime at a fixed position for such mobile protons. The assignment of the 3.7 ppm signal to water molecules in strong interaction with **(1)** (either as inner cluster, water in the pores and inner or outer Mo-OH_2 aquo ligands) is based on the fact that this signal is observed at the same position in two very different solvents: DMSO and CD_3CN . By comparison the chemical shifts of water alone in DMSO or CD_3CN are 3.3 ppm and 2.2 ppm. However, owing to the fast exchange situation, the study of the encapsulated water cluster would require more detailed investigations, by lowering the temperature and careful drying of the crystals as well as the solvents. Additional ^{17}O measurements would be also very helpful in order to see directly water molecules and not only their ^1H protons. Such a study will be reported elsewhere.

The formation of **(1)** was also monitored by in situ ^1H NMR. The synthesis was carried in D_2O , and 2 ml of the mixture was immediately transferred into a 5 mm NMR glass tube for a kinetic follow up. A ^1H NMR spectrum was recorded every 30 minutes on a period of 14 hours. The frequency window was reduced to the linker acetates. The evolution of their NMR integrals follows a monotonic increase and reach a plateau at about 6 hours (fig. S1). The reaction is almost finished after 14 hours. The ratio of the signals at 0.6 ppm and 0.4 ppm, is constant with time, about 1:3 suggesting a random distribution of ammonium and acetates ions among the 20 pores leading to a 1:(2:1) theoretical ratio. In D_2O , the 30:10 ratio of linker acetates to external acetates does not hold. It is constant for a given synthesis, but varies from synthesis to synthesis with a 30:X ratio, with $X > 10$. Only after careful rinsing of the crystallized Mo_{132} or after proper recrystallization the 30:10 acetate ratio can be observed. A ratio of 10 ammonium acetates is thus necessary for crystallization to occur but not during Mo_{132} formation.

In conclusion, we have presented direct multinuclear NMR evidence that the molecular configuration of the Mo_{132} giant ball is conserved in solution. It was also observed that the I_h symmetry exists only at the Mo level and that the symmetry lowering occurring at the Mo-O level by the 4:1 alternation of outwards Mo=O and Mo-OH_2 bonds lifting the 5 fold axis of pentagonal units occurs already in solution and was thus not a solid-state effect. Concerning the microcosm of species in the nanocapsule, NMR measurements suggest that ammonium ions are found both inside the water cluster with proton exchange at dipolar distances from the methyl groups of linker acetates and at the surface or in the pore openings of Mo_{132} . The external acetates are at the surface or in the pore openings of the nanocapsule, and have very high mobility with narrow lines, much narrower than all the species that are linked to Mo_{132} .

Acknowledgements

R. Kümmerle from Bruker Spectrospin, Fällanden, Switzerland and S. Steuernagel from Bruker Biospin, Rheinstetten, Germany are thanked for their help in acquiring high field spectra. Thanks are also due to Dr. Erhard Haupt for critical comments concerning this manuscript.

Notes and references

The synthesis of **(1)** follows the previously reported.² NMR spectra were recorded on a Bruker ARX-500 spectrometer, at 11.7 Tesla, at the resonating frequencies of 500 MHz for ^1H and of 125.7 MHz for ^{13}C , using a $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 5 mm gradient-probe. The ^{95}Mo and ^1H spectra were recorded on a Bruker 700 Avance on a BBO 5 mm high resolution probe, at respectively 45.6 and 700 MHz. ^{13}C CPMAS solid state spectra were recorded on a Bruker DSX-500 spectrometer, with a $^1\text{H}/X$ 4 mm MAS probe, spinning at 10 kHz. The ^{95}Mo MAS spectrum was acquired on a Bruker Avance 800, using a Bruker 4mm MAS probe operating for low gamma nuclei at 48.8 Mhz, with a sample spinning at 15 kHz.

- 1 A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman and A. Dress, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2002, **41**, 1162.
- 2 A. Müller, E. Kricemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman and F. Peters, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 1998, **37**, 3360.
- 3 A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, S. Roy and A. Berkle, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2002, **41**, 3604.
- 4 A. Müller, P. Kögerler and A.W.M. Dress, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, **222**, 193.
- 5 A. Müller, S. K. Das, S. Talismanov, S. Roy, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Merca, A. Berkle, L. Allouche, Y. Yunshan and L. Zhang, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2003, **42**, 5039.
- 6 A. Bax and D. G. Davis, *J. Magn. Res.*, 1985, **63**, 207.
- 7 V. Béreau, E. Cadot, H. Bögge, A. Müller and F. Sécheresse, *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 5805

NO TEXT BELOW THIS LINE