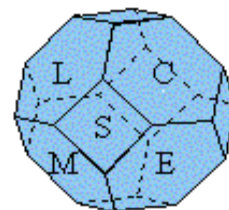


UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG
(STRASBOURG -1)

France

2008



THESE

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

Par

Mfeddel YAAKOUB

*Synthèse et caractérisation
d'oxo-carboxylates de titane (IV)
par diffraction des RX et RMN en solution ou à l'état solide*

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

Soutenue le 27/06/2008

Devant la commission d'examen composée de :

Prof. Nathalie VIART
Dr. Nathalie STEUNOU
Dr. Francis TAULELLE
Prof. Marc HENRY

Rapporteur interne
Rapporteur externe
Rapporteur externe
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. Je lui adresse toute ma reconnaissance et ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il m'a témoigné tout au long de mon travail de recherche.

Je remercie Monsieur Francis TAULELLE, Directeur de Recherche à l'Institut Lavoisier (Versailles), pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de nous faire bénéficier de son expertise en RMN. Je trouve également ici l'occasion de mentionner que j'ai particulièrement apprécié son enseignement dans le cadre de l'option Matériaux de ma Maîtrise de Chimie.

Je remercie Madame Nathalie VIART, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, de me faire l'honneur de participer à ce jury et de nous faire bénéficier de son expérience dans le domaine de la Chimie des Matériaux.

Je remercie enfin Madame Nathalie STEUNOU, Maître de Conférence à l'Université de Pierre Marie Curie (Jussieu) de Paris, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit et de nous faire bénéficier de sa grande expérience la chimie des clusters oxo de titane.

J'aimerais également adresser mes sincères remerciements à Clarisse HUGUENARD-DEVAUX pour m'avoir initié à la technique de Résonance

Magnétique Nucléaire et permis d'obtenir mes premiers spectres RMN du solide, pour m'avoir aidé à réaliser ce travail et m'avoir appris la patience. J'aimerais qu'elle trouve ici le témoignage de mon entière gratitude.

J'ai une pensée amicale pour Pierre MOBIAN et pour tous les étudiants de divers horizons que j'ai pu côtoyer pendant cette période de thèse. Je citerai en premier lieu Hamid SENOUCI qui a obtenu son Doctorat en 2007, Maher, Christophe, Eric, Nicolas, Mohamed, Karim, Séraphin, Julien, Mame et Carine.

Je remercie également le Professeur Mir Wais HOSSEINI, qui a mis à ma disposition un diffractomètre de RX. Ajoutons que mes travaux ne pouvaient voir le jour sans le dévouement constant de Nathalie GRUBER-KYRITSAKAS, qui s'est chargée de l'enregistrement par diffraction des RX et de l'affinement des structures cristallines évoquées dans ce travail.

De même, que les membres du service commun de RMN, Lionel ALLOUCHE, Roland GRAFF, Jean-Daniel SAUER et Maurice COPPE, trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur disponibilité, leur gentillesse et leurs conseils avisés.

S o m m a i r e

Introduction générale.....	1
A. Procédés sol-gel et oxyde de titane.....	1
B. Alcoxydes de titane.....	6
C. Objectifs.....	15
Références.....	20

Chapitre I: Etude structurale (XRD) de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) saturés

1. Introduction.....	22
2. Réaction entre l'acide formique et les alcoxydes de titane.....	23
2.1 <i>Rappels bibliographiques.....</i>	23
2.2 <i>Résultats expérimentaux.....</i>	29
a) Synthèses.....	29
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (1).....	30
2.3 <i>Discussion.....</i>	32
3. Réaction entre l'acide triphénylacétique et les alcoxydes de titane.....	42
3.1 <i>Travaux antérieurs.....</i>	42
3.2 <i>Résultats expérimentaux.....</i>	47
a) Synthèses.....	47
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (2).....	48
3.3 <i>Discussion.....</i>	48
4. Réaction entre l'acide succinique et les alcoxydes de titane.....	58
4.1 <i>Travaux antérieurs.....</i>	58
4.2 <i>Résultats expérimentaux.....</i>	58
a) Synthèses.....	58
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (3).....	59
4.3 <i>Discussion.....</i>	60
5. Conclusion.....	66
Références.....	72

Chapitre II: Etude structurale (XRD et RMN) de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) insaturés

1.Introduction.....	74
2. Réaction entre l'acide méthacrylique et les alcoxydes de titane.....	74
2.1 <i>Rappels bibliographiques.....</i>	<i>74</i>
2.2 <i>Système acide méthacrylique/isopropoxyde de titane.....</i>	<i>81</i>
a) Synthèses.....	81
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (4) et (5).....	82
c) Étude RMN de (4) ou (5).....	86
2.3 <i>Système acide méthacrylique/éthoxyde de titane.....</i>	<i>92</i>
a) Synthèses.....	92
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (6) et (7).....	93
c) Étude RMN en solution de (7).....	96
d) Étude RMN ¹³ C CP-MAS de (6) et (7) à l'état solide.....	100
2.4 <i>Système acide méthacrylique/n-propoxyde de titane.....</i>	<i>102</i>
a) Synthèses.....	102
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (8).....	103
c) Étude RMN en solution de (8).....	103
2.5 <i>Système acide méthacrylique/n-butoxyde de titane.....</i>	<i>107</i>
a) Synthèses.....	107
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (9).....	107
c) Étude RMN en solution de (9).....	108
2.6 <i>Discussion.....</i>	<i>110</i>
3. Réaction entre l'acide ou l'anhydride benzoïque et les alcoxydes de titane ...	115
3.1 <i>Rappels bibliographiques.....</i>	<i>115</i>
3.2 <i>Réactions avec l'acide benzoïque.....</i>	<i>115</i>
a) Synthèses.....	115
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (10).....	116
c) Étude RMN en solution de (10).....	117

3.3 Réactions avec l'anhydride benzoïque.....	119
a) Synthèses.....	119
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (11).....	120
3.4 Discussion.....	120
4. Conclusion.....	122
Références.....	125

Chapitre III : Etude structurale (XRD et RMN) de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) halogénés

1. Introduction.....	126
2. Expériences impliquant le ligand chloroacétate.....	128
2.1 Réactions entre l'anhydride chloroacétique et $Ti(OPr^i)_4$	128
a) Synthèses.....	128
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (12).....	129
c) Étude RMN ^{13}C CP-MAS de (12) à l'état solide.....	130
2.2 Réactions entre l'anhydride chloroacétique et $Ti(OEt)_4$	132
a) Synthèses.....	132
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (13).....	133
c) Étude RMN en solution de (13).....	135
d) Étude RMN ^{13}C CP-MAS de (13).....	137
e) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (14).....	138
f) Étude par RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux (14).....	139
2.3 Réactions entre l'acide chloroacétique et $Ti(OEt)_4$	142
a) Synthèses.....	142
b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (15).....	142
c) Étude RMN en solution de (15).....	144
2.4 Réactions entre l'acide chloroacétique et $Ti(OBu^i)_4$	146
a) Synthèses.....	146
b) Étude RMN en solution de (16).....	146
2.5 Discussion.....	149

3. Expériences impliquant le ligand bromoacétate.....	150
3.1 Synthèses.....	150
3.2 Caractérisation des cristaux (17).....	151
a) Étude des cristaux (17) par diffraction des rayons X sur monocristal.....	151
b) Étude RMN en solution des cristaux (17).....	152
c) Étude RMN ¹³ C CP-MAS des cristaux (17).....	154
3.3 Caractérisation des cristaux (18).....	155
a) Étude des cristaux (18) par diffraction des rayons X sur monocristal.....	156
b) Étude RMN en solution des cristaux (18).....	157
c) Étude RMN ¹³ C CP-MAS des cristaux (18).....	160
3.4 Spectroscopies RMN à deux dimensions.....	161
a) Étude par DOSY.....	161
b) Étude par COSY.....	163
3.5 Discussion.....	164
4. Expériences impliquant les ligands dichloroacétate et dibromoacétate.	165
4.1 Système isopropoxyde de titane/acide dichloroacétique.....	165
a) Synthèses.....	165
b) Étude RMN des cristaux (19) en solution.....	166
4.2 Réactions entre l'acide dichloroacétique et les autres alcoxydes de titane.....	168
4.3 Système isopropoxyde de titane/acide dibromoacétique.....	168
a) Synthèses.....	168
b) Étude des cristaux (20) par diffraction des rayons X sur monocristal.....	169
c) Étude RMN des cristaux (20) en solution.....	170
4.4 Discussion.....	173
5. Expériences impliquant le ligand trichloroacétate.....	174
5.1 Synthèses.....	174
5.2 Caractérisation des cristaux (21) par diffraction des rayons X sur monocristal.....	175
5.3 Caractérisation des cristaux (22).....	177
a) Diffraction des rayons X sur monocristal.....	177
b) Étude RMN en solution.....	178
5.4 Caractérisation des cristaux (23).....	181

a) Diffraction des rayons X sur monocristal.....	181
b) Étude RMN en solution.....	183
c) Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS.....	185
5.5 Discussion.....	186
6. Expériences impliquant le ligand tribromoacétate.....	187
6.1 Synthèses.....	187
6.1 Caractérisation des cristaux (24).....	188
a) Diffraction des rayons X sur monocristal.....	188
b) Étude RMN en solution.....	190
c) Caractérisation RMN ¹³ C CP-MAS.....	193
6.2 Caractérisation des cristaux (25) et (26) par diffraction des rayons X sur monocristal..	195
6.3 Caractérisation des cristaux (27).....	196
a) diffraction des rayons X sur monocristal.....	196
b) Étude RMN en solution.....	197
6.4 Discussion.....	199
7. Conclusion.....	200
Références.....	200
Conclusion générale.....	203
Références.....	213

Annexes

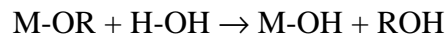
Introduction générale

A. Procédés sol-gel et oxyde de titane

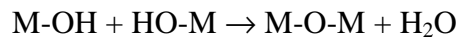
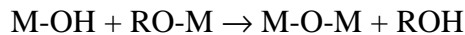
Les procédés sol-gel sont des voies de synthèse de la chimie douce qui permettent d'avoir aisément accès à des verres et des céramiques (poudres, films et fibres) [1], ils mettent en jeu des réactions de polymérisation inorganiques qui peuvent être effectuées en phase aqueuse ou en phase organique [2]. Ils permettent donc d'obtenir des matériaux par la croissance de polymères inorganiques dans un solvant. Ces polymères sont obtenus par hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires tels que les alcoxydes métalliques $M(OR)_Z$ ($M = Si, Ti, Zr, Al, Sn, Ce \dots$), où R est une chaîne alkyle C_nH_{2n+1} et Z la valence ou le degré d'oxydation du métal) [3].

En effet, ces techniques ne nécessitent pas de hautes températures et se font en solution. De plus, elles permettent l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides organiques-inorganiques, impossibles à fabriquer par d'autres voies. Il y a trois réactions (hydrolyse, oxolation et ololation) qui sont à l'origine de la formation d'un réseau inorganique de type oxyde ou hydroxyde [2].

i) *La réaction d'hydrolyse*: elle correspond à la création de groupement hydroxyle dans la sphère de coordination du métal par hydrolyse de groupements alcoxydes et élimination d'une molécule d'alcool:



ii) *La réaction d'oxolation*: c'est une réaction de polycondensation, elle génère des ponts oxo avec élimination d'eau ou d'alcool:



iii) *La réaction d'ololation*: c'est une réaction d'addition qui génère des ponts hydroxo sans élimination d'eau ou d'alcool. Elle concerne les métaux qui présentent des coordinences plus élevées que leurs valences tels que l'aluminium ou les lanthanides:



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 (formation de particules submicroniques dispersées dans le solvant) ou encore à un précipité (formation de particules microniques peu solvatées) [4-5]. Sur un plan pratique, notre laboratoire s'est focalisé sur l'étude des précurseurs moléculaires de l'oxyde de titane TiO_2 . La raison de ce choix est liée en premier lieu à sa non-toxicité et à sa biocompatibilité principalement liées à sa grande stabilité et inertie chimique. L'importance de ce dernier point peut être appréciée par l'utilisation systématique dès 1920 de l'oxyde TiO_2 comme pigment blanc (grâce à son indice de réfraction voisin de 2,7) dans les peintures, les plastiques, les papiers, les textiles ou les polymères en lieu et place de composés à base de plomb ou de zinc beaucoup plus toxiques. On le trouve ainsi en abondance dans les cosmétiques et autres médicaments (agent de dilution et d'opacifications des principes actifs).

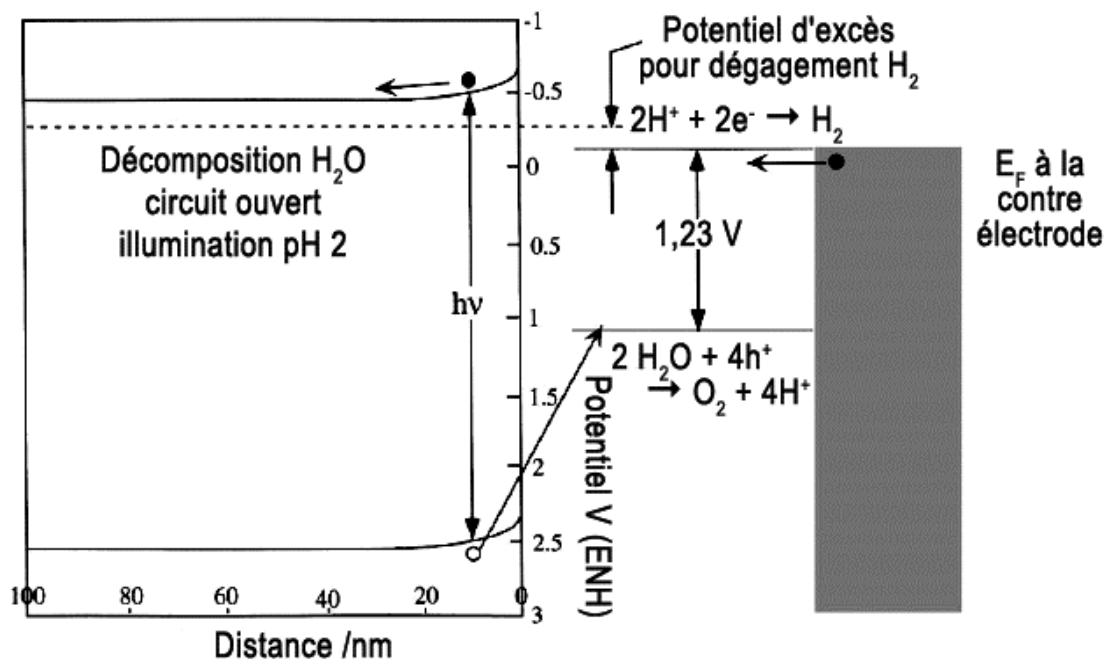


Figure A1 : Représentation schématique de l'électrolyse photoélectrochimique de l'eau au moyen d'une électrode semi-conductrice illuminée. D'après [6].

Plus récemment, l'oxyde de titane est devenu un composant incontournable dans les matériaux high-tech en raison de son gap optique suffisamment élevé (de l'ordre de 3 eV) pour ne pas absorber la lumière visible mais suffisamment bas pour absorber fortement les

rayonnements UV non absorbés par la couche d’ozone. Hormis les applications évidentes pour les crèmes solaires, un intérêt marqué pour TiO_2 s’est développé dans le cadre de la conversion photo-électrochimique de l’énergie solaire vers la fin des années 60 [6]. La figure A1 montre le principe de cette photoélectrolyse solaire assistée par une électrode contenant un semi-conducteur de type n (TiO_2) associée à une contre-électrode en noir de platine. Toutes les recherches menées dans les années 70-80 ont ainsi cherché à améliorer l’efficacité de ces cellules photovoltaïques dont les meilleurs rendements ne dépassent pas 10-11% [7].

Les chercheurs ont aussi très vite réalisé que l’on pouvait aussi utiliser TiO_2 sans circuit électrique ouvrant la voie aux nombreuses applications photocatalytiques de cet oxyde. La figure A2 montre ainsi le diagramme d’énergie de bande de TiO_2 en solution à pH 7. On voit que le potentiel rédox pour la photogénération de trous h^+ est de +2,53 V par rapport à l’ENH. En présence d’eau, ces trous peuvent donc conduire à la formation de radicaux hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) tandis que les électrons de la bande de conduction sont capables avec leur potentiel rédox de – 0,52 V de réduire le dioxygène en ion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) voire en eau oxygénée H_2O_2 . Ces deux types de radicaux travaillent donc de concert pour décomposer toute matière organique avec un efficacité d’autant plus grande que le temps d’exposition aux UV est plus long.

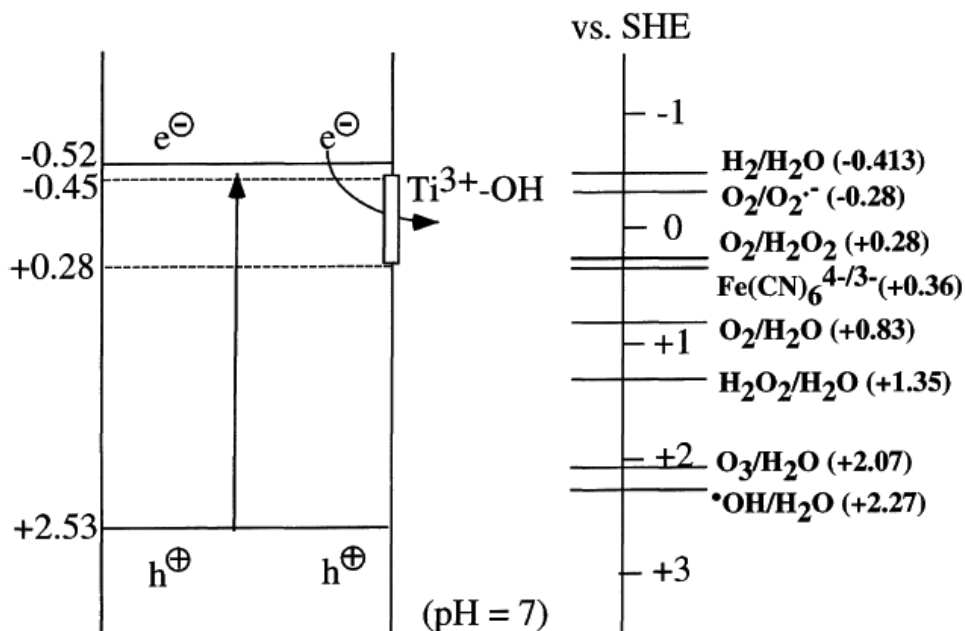


Figure A2 : Diagramme schématique montrant les potentiels des processus rédox pouvant avoir lieu à la surface de TiO_2 à pH 7. D’après [6].

Les domaines d'application de la photocatalyse sont donc vastes et de nombreuses applications ont ainsi vu le jour dans les années 80, entraînant l'apparition de nouveaux matériaux comme les verres ou les peintures autonettoyants, les photoréacteurs pour la purification de l'air vicié ou des eaux usées ainsi que les surfaces autostérilisantes [6]. Dans la lignée directe de ces propriétés photocatalytiques, l'oxyde de titane a été utilisé avec succès pour le traitement des tumeurs cancéreuses (figure A3).

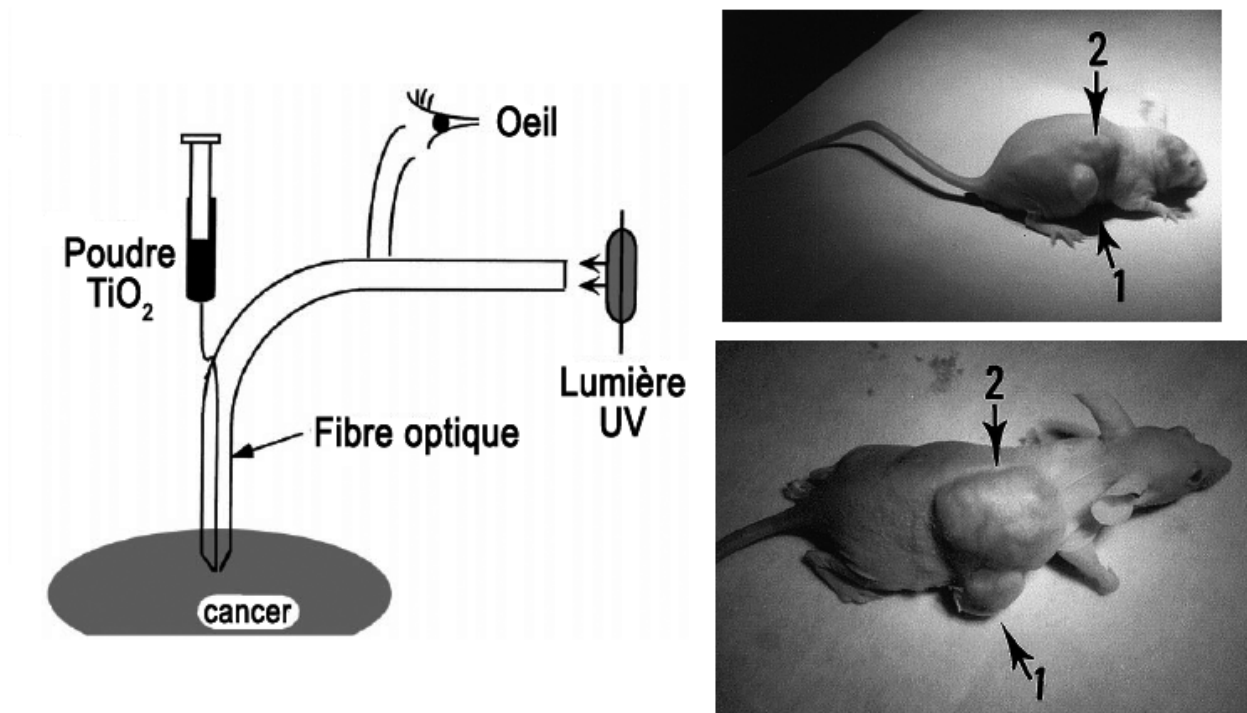


Figure A3 : Utilisation de l'oxyde de titane pour le traitement des cellules cancéreuses par irradiation UV. En haut à droite, une souris avec deux tumeurs notées (1) et (2). En bas à droite la même souris après 4 semaines d'irradiation aux UV avec injection de TiO_2 (1) et sans injection de TiO_2 (2). D'après [6].

Puis en 1997, il fut découvert par accident qu'en présence de SiO_2 on pouvait obtenir grâce à TiO_2 des revêtements superhydrophiles. Dans ce cas, ce sont toujours les mêmes paires électron-trou qui sont générées par irradiation UV, mais les électrons de la bande de conduction réduisent le titane(IV) en titane(III) tandis que les trous oxydent les anions O^{2-} . Le départ d'atomes d'oxygène sous forme de dioxygène O_2 créé des lacunes dans le réseau d'oxyde qui sont alors occupées par des molécules d'eau et qui se transforment en groupements hydroxyle de surface, rendant la surface hydrophile (figure A4). Plus long est le temps d'irradiation par les UV,

plus faible est l'angle de contact des gouttelettes d'eau accrochées à la surface. Au bout d'une trentaine de minutes avec une source UV de moyenne intensité, l'angle de contact tend vers zéro, entraînant une couverture parfaite de la surface par l'eau.

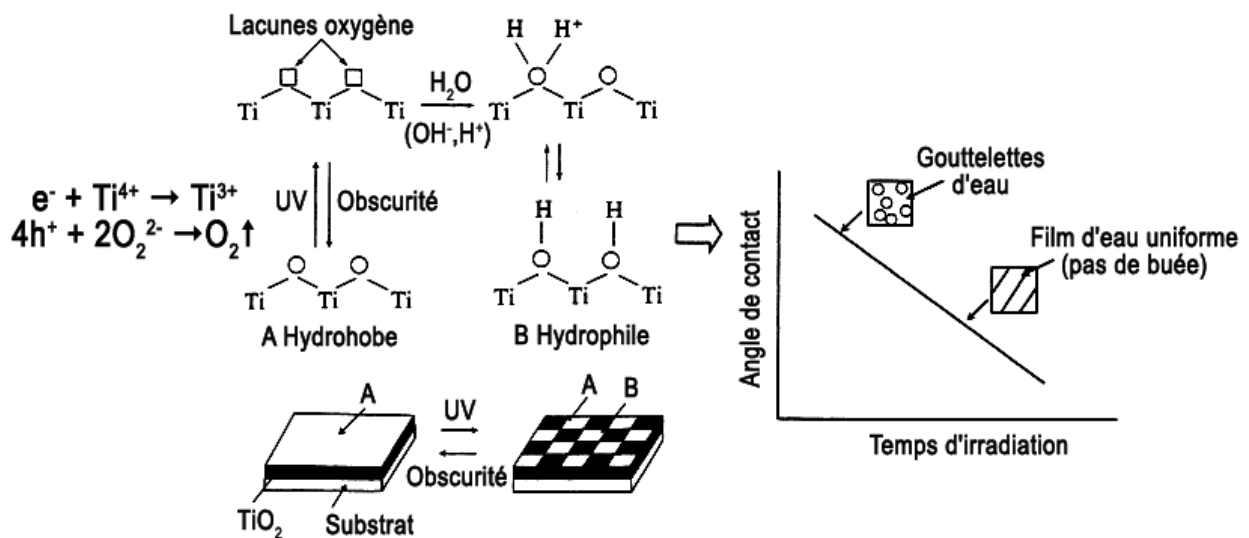


Figure A4 : Mécanisme de la super-hydrophilicité photo-induite. D'après [6].

De nouvelles applications très intéressantes ont ainsi vu le jour comme la réalisation de vitres nettoyables à l'eau sans détergent ou la fabrication de revêtements anti-buée (figure A5).

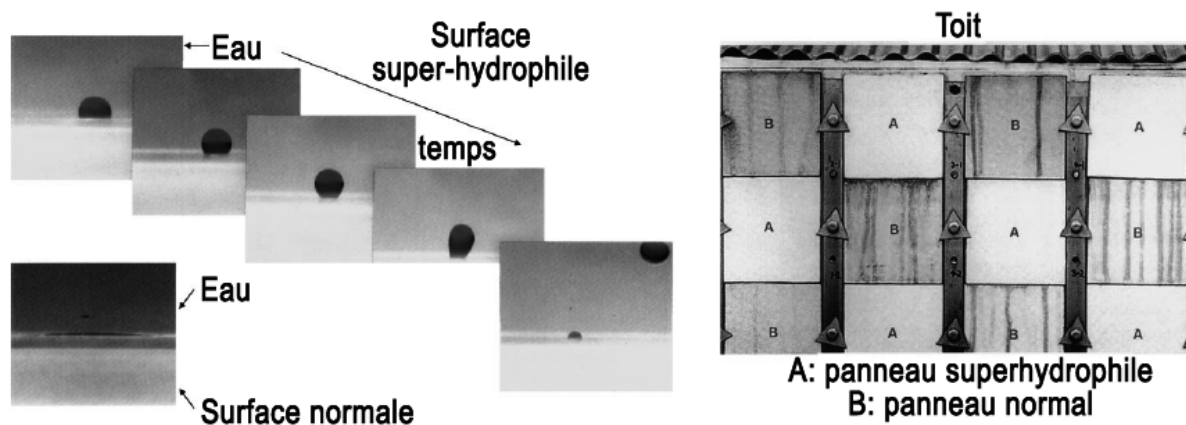


Figure A5 : A gauche : surface nettoyable à l'eau par effet superhydrophile. A droite : panneaux résistants à la pollution urbaine. D'après [6].

Toujours en raison de ses propriétés semi-conductrices de type n, TiO₂ peut aussi être employé comme senseur de gaz tels que O₂, H₂, EtOH [8], NO₂ [9], CO [10] ou H₂S [11]. Le principal avantage apporté par TiO₂ par rapport à un oxyde plus conventionnel comme SnO₂ est que la réponse du capteur est beaucoup moins affectée par l'humidité ambiante. Ceci rend donc les capteurs à base de dioxyde de titane très intéressants pour le contrôle environnemental [10]. Enfin, en raison d'un potentiel formel proche de 1,8 V ; l'oxyde de titane (variété anatase) est un matériau particulièrement prometteur pour la réalisation de batteries de 2V au lithium ou pour la réalisation de dispositifs électrochromes [12]:



Un autre domaine où l'oxyde de titane joue un rôle de premier plan concerne les matériaux hybrides organique-inorganique. Comme le montre la figure A6, parmi tous les avantages du procédé sol-gel, ce sont les revêtements qui sont les plus concernés, où l'incorporation de TiO₂ augmente la résistance à l'abrasion, l'indice de réfraction et la stabilité thermique [13].

Tout cela explique l'intérêt de bien contrôler la réactivité chimique des alcoxydes de titane puisque ce sont eux qui donnent naissance à l'oxyde après hydrolyse et décomposition thermique du gel précurseur. Notons toutefois que l'intérêt de ces alcoxydes ne se limite pas à ce rôle d'intermédiaires dans l'élaboration d'une phase oxyde. En effet, le fait même que le polyèdre de coordination du titane présente une grande flexibilité (le nombre de coordination du titane peut prendre toute valeur comprise entre 4 et 8) et le fait que les octaèdres TiO₆ ne sont jamais réguliers rendent les alcoxydes de titane et leurs dérivés très intéressants dans le domaine de la catalyse asymétrique [14-16] ou comme catalyseurs de polymérisation [17].

B. Alcoxydes de titane

La structure des alcoxydes de titane en solution où à l'état solide est un sujet qui a passionné la communauté scientifique durant les années 1950 à 1960 en raison de l'utilisation extrêmement fréquente de ces précurseurs dans l'industrie textile (agents imperméabilisants et anti-feu) [18]. Le point de départ a été la mesure de la masse molaire des alcoxydes Ti(OR)₄ (R = Et, Prⁿ et Buⁿ) par cryoscopie dans le benzène montrant que ces composés se comportaient comme des trimères en solution et devaient donc être formulés [Ti₃(OR)₁₂] [19].

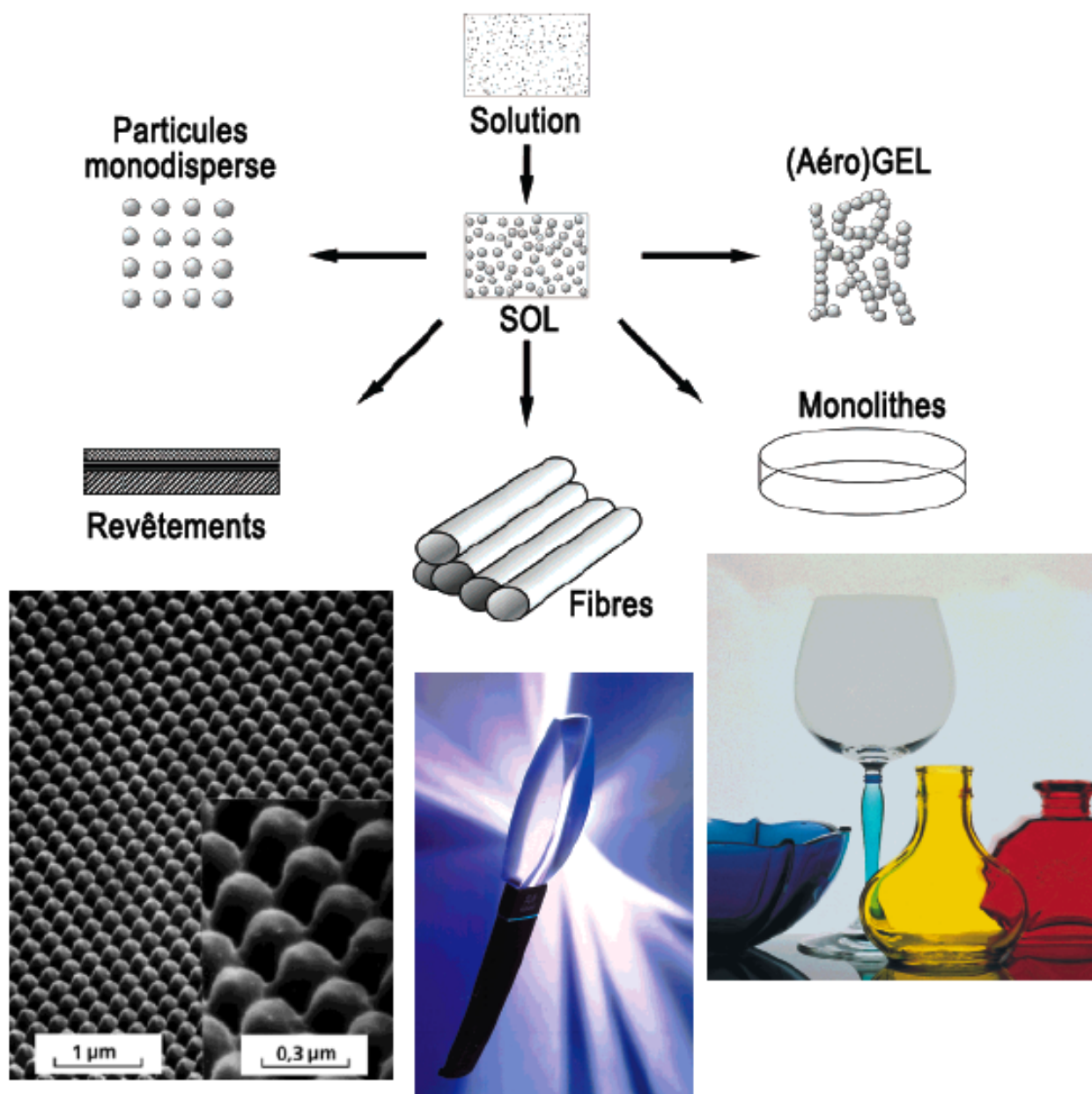
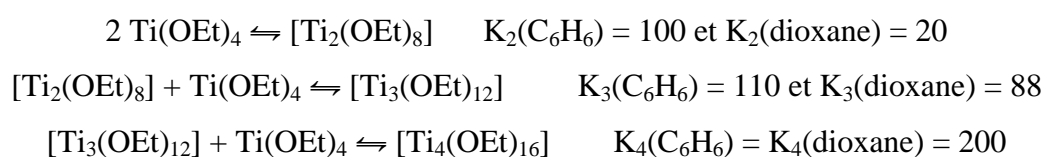


Figure A6 : Procédé sol-gel et matériaux hybrides organique/inorganique. A gauche : revêtement hybride anti-reflet. Au centre : revêtement hybride résistant à l'abrasion. A droite : revêtements hybrides pour la coloration des verres. D'après [13].

Cette observation posait le double problème de la nature de l'interaction moléculaire à l'origine de cette oligomérisation et de la nature de la structure adoptée à l'équilibre. Le fait que la stéréochimie du titane(IV) soit généralement de type octaédrique à l'état solide étant incompatible avec une stœchiométrie de type $Ti(OR)_4$, l'existence de ponts μ -alcoxo $Ti-OR-Ti$

fut invoquée pour expliquer ces résultats et une structure formée d'un octaèdre $\text{Ti}(\text{OR})_6$ central partageant deux faces avec deux autres octaèdres $\text{Ti}(\text{OR})_6$ fut proposée [19]. Dans l'année qui suivit, D. C. Bradley et R. C. Mehrotra synthétisèrent les huit isomères du tétra-amyloxyde de titane $\text{Ti}(\text{OAm})_4$ et montrèrent par ébulliométrie dans le benzène que seuls les alcoxydes primaires étaient fortement associés, les alcoxydes secondaires et tertiaires étant monomères [20]. Le même groupe montra aussi que parmi les alcoxydes secondaires de titane, seul $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ présentait dans le benzène bouillant une masse molaire de $390 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ notablement différente de la masse molaire attendue ($284 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour une structure rigoureusement monomère [21]. Nous reviendrons plus loin sur ce point important généralement occulté dans la littérature. L'année suivante le même groupe mesura les chaleurs latentes de vaporisation des alcoxydes primaires de titane et trouva que l'énergie de dépolymérisation du tétraéthoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ était de l'ordre de $\Delta E = 42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [22]. Si l'on admet la structure à trois octaèdres partageant deux faces de Caughlan et al. [19], le nombre de ponts $\mu\text{-OEt}$ par atome de titane est égal à deux, ce qui place l'énergie de liaison par pont éthoxo, $-\Delta E/2 = -21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, au même niveau qu'une liaison hydrogène. La plausibilité de cette structure fut d'ailleurs remise en cause par Martin et Winter en 1960, ces derniers auteurs suggérant pour la première fois la possibilité d'avoir en solution des atomes de titane en coordinence 5 [23]. En mesurant par calorimétrie l'enthalpie de dissolution de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ dans le benzène, ces auteurs purent d'ailleurs montrer que l'énergie de dépolymérisation de cet alcoxyde était $\Delta E = 41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24], une valeur très voisine de celle obtenue par Bradley et al. pour le dérivé éthoxy. Si les deux groupes étaient en parfait accord sur la thermodynamique des ponts $\mu\text{-alcoxo}$, leur divergence de vue sur l'absence ou la présence d'atomes de titane en coordinence 5 allait en grandissant. Afin de résoudre la controverse, Martin et Winter sollicitèrent en 1963 l'avis du cristallographe J. A. Ibers en lui procurant un monocristal d'éthoxyde de titane pour détermination structurale par diffraction des rayons X. Le résultat expérimental ne fut évidemment pas à la hauteur des espoirs nourris par les deux camps. Ibers montra que $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ cristallisait dans le système monoclinique (groupe spatial $C2/c$) et que la structure moléculaire n'était pas un trimère bâti sur trois octaèdres $\text{Ti}(\text{OR})_6$ partageant 2 faces comme dans le modèle de Caughlan et Bradley mais plutôt un tétramère plan $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OEt})_2(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_{10}]$ formé de quatre octaèdres $\text{Ti}(\text{OR})_6$ partageant 5 arêtes [25]. La structure n'ayant été résolue qu'à 12%, les coordonnées atomiques ne furent pas publiées, et Ibers se borna à indiquer les distances observées pour chacun des trois types de ligands : $\text{Ti}\text{-}\mu_3\text{-OEt} = 223 \text{ pm}$, $\text{Ti}\text{-}\mu\text{-OEt} = 223 \text{ pm}$, $\text{Ti}\text{-OEt} = 200 \text{ pm}$.

μ -OEt = 203 pm et Ti- η -OEt = 177 pm. Avec une déviation standard estimée de 3 pm, ces différences étaient parfaitement significatives. Le modèle de Martin et Winter avec ses trois bipyramides à base trigonale partageant trois sommets était donc lui aussi rejeté sans appel. Ibers profita de l'occasion pour souligner le danger qu'il y avait à supposer que les espèces présentes en solution devaient avoir la même structure qu'à l'état solide. Ayant pris connaissance de ces résultats, Martin et Winter s'empêchèrent de refaire des mesures de masse molaire par cryoscopie dans le benzène à plus forte concentration en alcoxyde de titane [26]. Les nouvelles courbes montrèrent la nécessité d'inclure dans la modélisation du comportement de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ une forme tétramère, et les constantes d'équilibres suivantes furent publiées en 1964 [27] :



Bradley pour sa part rejeta immédiatement ces nouvelles mesures en montrant qu'en présence de benzène ultra-sec le degré d'association de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ restait constant à 2,82 quelle que soit la concentration en titane et qu'une quantité d'eau dans le benzène de 4×10^{-3} m suffisait à expliquer l'augmentation au-delà de trois de ce degré d'association observée par le groupe de Martin et Winter [28]. La crédibilité de la forme tétramère augmenta en 1965 lorsque les premières mesures RMN ^1H furent publiées montrant que $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ existait en solution sous une forme tétramère isostructurale de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ [29].

Ces mesures RMN permirent d'estimer que l'énergie de dépolymérisation de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ était de $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en bon accord avec les résultats antérieurs mais ne permirent pas de lever le voile sur la structure trimère adoptée par ce composé en solution. En effet, à température ambiante, le spectre ^1H de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se présentait sous la forme d'un seul triplet à 0,76 ppm (Ti-OCH $\underline{2}$ CH $\underline{3}$) associé à un seul quadruplet à 3,96 ppm (Ti-OCH $\underline{2}$ CH $\underline{3}$) (voir figure B1) et se comportait donc comme $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ qui présentait un seul doublet à 0,65 ppm [Ti-OCH(CH $\underline{3}$) $\underline{2}$] associé à un seul septuplet à 3,92 ppm [Ti-OCH(CH $\underline{3}$) $\underline{2}$]. Ce n'est lorsque l'on refroidissait la solution vers -48°C que l'on voyait apparaître d'autres signaux difficilement interprétables en raison de la forte largeur de raie (figure B1). À peu près à la même époque la structure radiocristallographique du composé $\text{Ti}(\text{OMe})(\text{OEt})_3$ fut publiée et s'avéra être à son tour un tétramère parfaitement isostructural de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ [30].

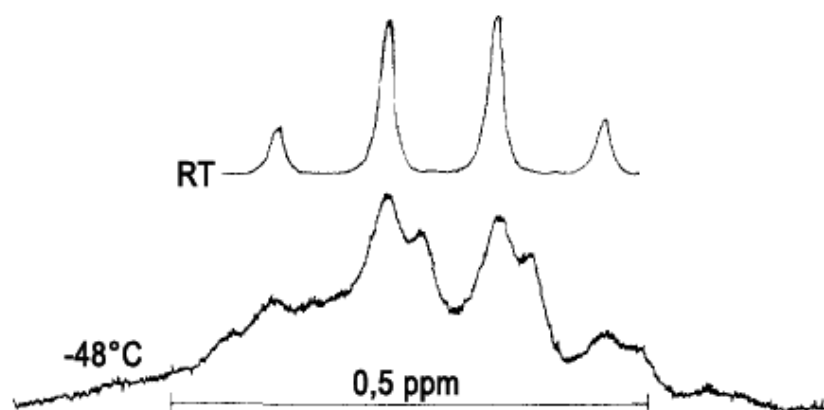


Figure B1 : Effet de la température sur le spectre RMN ^1H à 60 MHz de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ en solution dans le toluène. D'après [29].

Trois ans plus tard on montra que $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ existait sous deux formes cristallines, l'une insoluble et l'autre soluble dans le benzène bouillant [31]. L'étude de la forme soluble par diffraction des rayons X sur monocristal [32] confirma la structure tétramère $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\mu\text{-OMe})_4(\text{OMe})_{10}]$ déduite des mesures RMN ^1H en solution (figure B2). Fort de ces nouvelles données, le groupe de Bradley entreprit une double étude par cryoscopie dans le benzène ultra-sec et RMN ^1H sur sept alcoxydes de titane [33]. Il fut ainsi montré que $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$ existait exclusivement à l'état de monomère en solution tandis que les alcoxydes primaires $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ et $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ existaient exclusivement sous forme de trimères quelle que soit la concentration en alcoxyde dans la gamme 3×10^{-3} à 7×10^{-2} m. Il fut constaté que le spectre RMN ^1H de ces trois alcoxydes restait constant avec la température (25-80°C) ou avec la concentration. Pour $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ et $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, la présence d'un seul type de signal pour les positions terminales et pontantes démontre l'existence d'un échange rapide même à très basse température (-90°C dans CS_2). En revanche, pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, de nouveaux signaux fins apparaissent dès -20°C qui augmentent en intensité au détriment des autres signaux plus larges au fur et à mesure que la température diminue. Ceci suggère la coexistence en solution d'une espèce trimère toujours labile au niveau des positions terminales et pontantes et d'une espèce tétramère beaucoup plus rigide ne présentant pas ce phénomène d'échange. Enfin, pour les trois alcoxydes restants $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, $\text{Ti}(\text{OBu}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ il fut observé une dépendance plus ou moins marquée du déplacement chimique ^1H en fonction de la température ou de la concentration suggérant l'existence d'un

équilibre en solution entre une forme monomère et des formes plus condensées de type dimère et trimère.

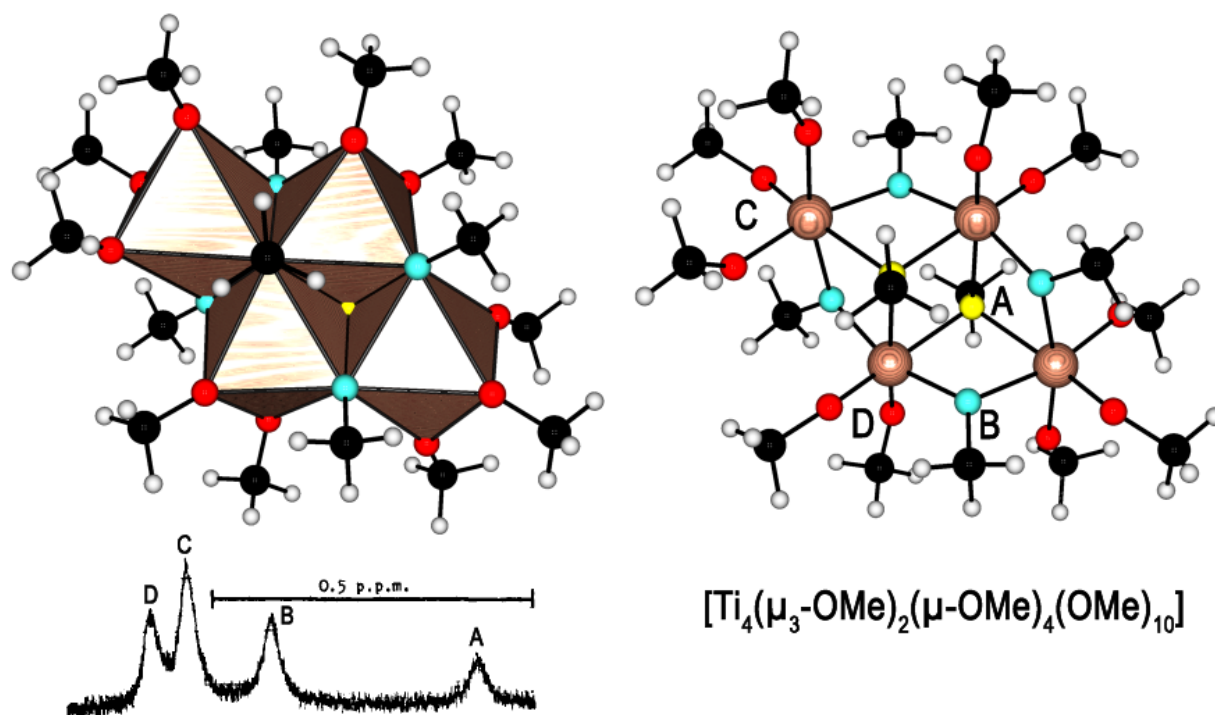


Figure B2 : Structure de l'alcoxyde $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ en solution et à l'état solide. En haut structure tétramère à l'état solide (groupe spatial P-1, $Z = 1$, code CSD TIMEOX10). Ponts μ_3 -méthoxo en jaune ($\text{Ti}-\text{O} = 214, 215, 221 \text{ pm}$; $2 \times \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} = 101^\circ$; $1 \times \text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} = 106^\circ$; $2 \times \text{Ti}-\text{O}-\text{C} = 115^\circ$ et $1 \times \text{Ti}-\text{O}-\text{C} = 118^\circ$). Ponts μ -méthoxo en turquoise ($\text{Ti}-\text{O} = 196 \text{ pm}$ en *trans* de μ -OMe et $\text{Ti}-\text{O} = 206-209 \text{ pm}$ en *trans* de η -OMe, $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti} = 112-113^\circ$). Groupements terminaux η -méthoxo en rouge ($\text{Ti}-\text{O} = 175-182 \text{ pm}$ en *trans* de μ_3 -OMe et $\text{Ti}-\text{O} = 200-208 \text{ pm}$ en *trans* de μ -OMe, $\text{Ti}-\text{O}-\text{C} = 140-161^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris. En bas : spectre RMN ^1H à 60 MHz d'une solution de $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ dans le benzène montrant quatre signaux (A = 3,44 ppm ; B = 3,72 ppm ; C = 3,77 ppm et D = 3,90 ppm) intégrant dans un rapport 1/2/3/2 en accord avec la structure tétramérique observée à l'état solide.

La RMN ^1H de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ n'amenant aucune information pour cause d'échange rapide entre positions terminales et pontantes, il fut décidé en 1970 de mesurer le degré d'association de cet alcoxyde par diffusion de la lumière et d'étudier sa structure par des mesures optiques de l'anisotropie moléculaire (facteurs de dépolariation de Rayleigh) ainsi que par spectrométrie infrarouge et Raman dans la zone $1200-250 \text{ cm}^{-1}$ [34]. Il fut ainsi trouvé que la masse molaire du

tétraéthoxyde de titane en solution dans le cyclohexane était de $694 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, correspondant à 3 fois la masse molaire de l'entité monomère $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. L'existence d'un trimère en solution devenait ainsi quasi-certaine. La mesure de l'anisotropie moléculaire dans le cyclohexane et dans le tétrachlorure de carbone fut trouvée égale à $\gamma^2 = 1,11 \times 10^{-46} \text{ cm}^6$ dans une gamme de concentration allant de 0,03 à 0,6 M. Une évaluation de l'anisotropie moléculaire de la chaîne $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_6](\text{OEt})_6$ de Caughlan et Bradley avec octaèdres $\text{Ti}(\text{OR})_6$ partageant deux faces donna $\gamma^2 = 9 \times 10^{-48} \text{ cm}^6$ contre $\gamma^2 = 1,4 \times 10^{-47} \text{ cm}^6$ pour l'anneau $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_3](\text{OEt})_9$ basé sur des bipyramides à base trigonale partageant des sommets de Martin et Winter. Avec un ordre de grandeur de différence entre théorie et expérience, ces deux structures étaient donc rejetées sans appel. Afin de proposer une structure plus en accord avec les mesures optiques, Russo et Nelson firent la comparaison entre le spectre infrarouge de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ présentant deux bandes intenses à 590 et 715 cm^{-1} et le spectre Raman ne présentant qu'un pic à 615 cm^{-1} . Une analyse par la théorie des groupes des modes de vibration du squelette Ti_3O_{12} de l'anneau $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_3](\text{OEt})_9$ de symétrie D_{3h} conduisait en effet à l'existence de 8 modes de vibration de symétrie E' actifs à la fois en IR et en Raman. L'absence de vibrations communes aux deux spectres suggérait donc l'existence d'un centre de symétrie, d'où la proposition d'une troisième structure en chaîne $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OEt})_4](\text{OEt})_8$ centro-symétrique basée sur un octaèdre $\text{Ti}(\text{OEt})_6$ partageant deux arêtes *trans* avec deux bipyramides à base trigonale et caractérisée par $\gamma^2 = 1,12 \times 10^{-46} \text{ cm}^6$, en excellent accord avec l'expérience. Cette nouvelle structure linéaire avec deux atomes de titane en coordinence 5 avait l'avantage de proposer via les atomes de titane à coordinence non saturée un mécanisme associatif simple d'échange intra- ou inter-moléculaire entre ligands.

Une étude par RMN ^{13}C de 7 alcoxydes de titane fut publiée en 1976 montrant que les signaux ^{13}C des alcoxydes $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$, $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ et $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ ne variaient pas avec la température dans la gamme $-55^\circ\text{C} \dots +34^\circ\text{C}$ [35]. Dans le cas de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ deux types de signaux ^{13}C furent observés à -55°C intégrant dans un rapport 1 : 2 en bon accord avec la structure trimère linéaire de Russo et Nelson. Le comportement en température de $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ et de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ s'avéra être assez différent de celui de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, et fut interprété comme une dimérisation du trimère de Russo et Nelson pour aboutir à un hexamère linéaire $[\text{Ti}_6(\mu\text{-OEt})_{10}](\text{OEt})_{14}$ présentant quatre atomes de titane en coordinence 6 et deux en coordinence 5. Enfin le spectre ^{13}C de $\text{Ti}(\text{OBu}^i)_4$ montre à -45°C , trois résonances dans la zone des groupements méthine $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}(\text{Me})_2$ qui furent interprétés comme un équilibre entre la structure trimère linéaire de Russo et Nelson (2 signaux

avec rapports 1 : 2) et des formes monomère ou dimère (un seul signal). En 1982 il fut montré que seuls les alcoxydes $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{O}Bu^t)_4$ étaient observables par RMN $^{47,49}\text{Ti}$, les alcoxydes primaires donnant des signaux trop larges en raison de leur structure oligomérique [36]. Les premières mesures par spectroscopies XANES et EXFAS consacrées à la structure des alcoxydes de titane à l'état liquide furent publiées en 1988 par le F. Babonneau et al. [36]. Une seule distance Ti-O de 180 pm fut observée pour les alcoxydes $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{O}Am^t)_4$ alors que deux distances Ti-O de 180 pm (Ti- η -OR) et 205 pm (Ti- μ -OR) furent observées pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et $\text{Ti}(\text{O}Bu^n)_4$. L'existence de ponts μ -alcoxo en solution devenait ainsi une certitude. À l'aide des données XANES il fut proposé que $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Ti}(\text{O}Am^t)_4$ possédaient une coordinence tétraédrique en solution en bon accord avec les données RMN $^{47,49}\text{Ti}$ (figure B3), avec toutefois une symétrie moins élevée pour $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ par rapport à $\text{Ti}(\text{O}Am^t)_4$.

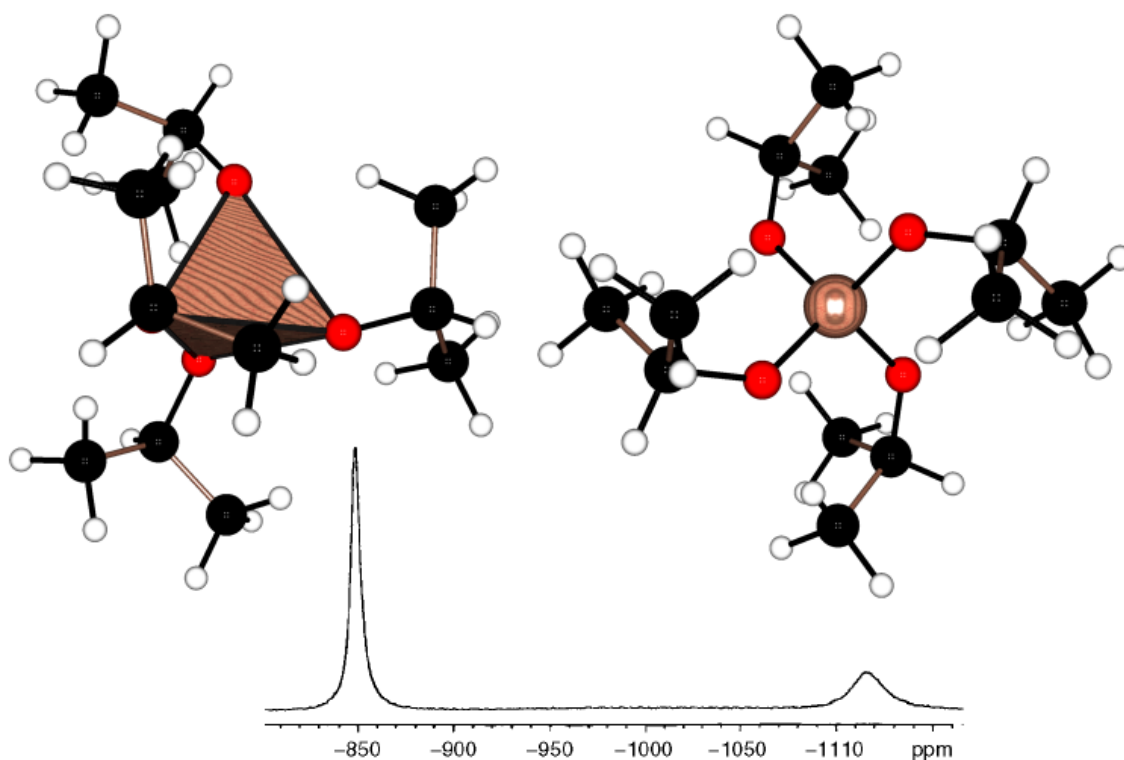


Figure B3 : En haut : structure tétraédrique en solution de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ déduite des mesures XANES/EXAFS (Ti-O = 176 pm, Ti...CH = 295 pm et Ti...CH₃ = 324 pm) [37]. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes d'oxygène en rouge et atomes d'hydrogène en gris. En bas : spectre RMN $^{47,49}\text{Ti}$ enregistré à 22,552 MHz en solution dans CDCl_3 et à 23°C, caractérisé par $\delta(^{49}\text{Ti}) = -856$ ppm, $\delta(^{47}\text{Ti}) = -1122$ ppm, $W_{1/2}(^{47}\text{Ti}) = 440$ Hz et $W_{1/2}(^{49}\text{Ti}) = 126$ Hz [38].

Pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ les spectres XANES sont caractérisés par des pré-pics de faible intensité et l'absence de triplet caractéristique d'une coordinence octaédrique. Sur cette base, les auteurs rejetèrent la structure de Russo et Nelson et réhabilitèrent la structure de Martin et Winter. Il existe donc toujours aujourd'hui un doute sérieux sur la structure trimère réellement adoptée par les alcoxydes primaires de titane en solution, et c'est la raison pour laquelle la figure B4 montre les deux modèles les plus plausibles pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$.

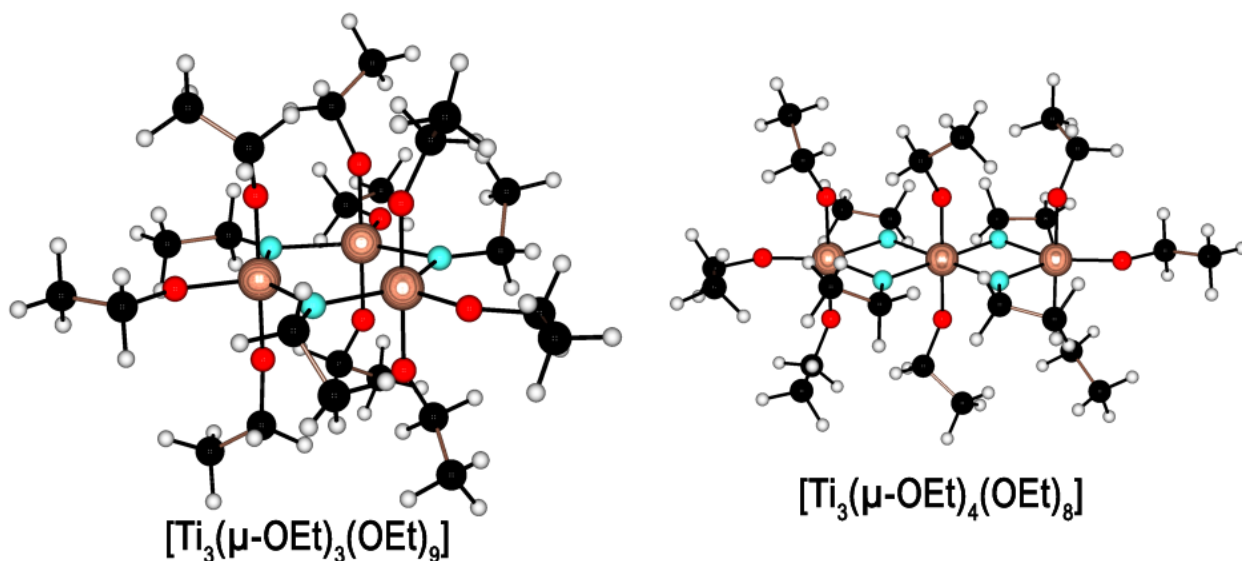


Figure B4 : Deux modèles décrivant la structure trimère de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ à l'état liquide compatible avec les mesures EXAFS. Ponts $\mu\text{-OEt}$ en turquoise avec $\text{Ti}\text{-}\mu\text{OEt} = 205$ pm et $\text{Ti}\text{-}\mu\text{OEt}\text{-Ti} = 99^\circ$ (soit $\text{Ti}\dots\text{Ti} = 312$ pm). Groupements $\eta\text{-OEt}$ en rouge $\text{Ti}\text{-}\mu\text{OEt} = 182$ pm. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris. À gauche, topologie cyclique avec 3 atomes de titane en coordinence cinq suggérée par Martine et Winter et validée par les données XANES [37]. À droite structure linéaire avec un atome de titane octaédrique et deux en coordinence cinq suggérée par Russo et Nelson et validée par la diffusion de la lumière (diffusion anisotrope de Rayleigh), les spectroscopies IR et Raman [34] ainsi que par la RMN ^{13}C en solution à basse température [35].

Pour conclure ce survol historique de la structure des alcoxydes de titane en solution et à l'état solide, nous signalerons la publication en 1997 de la structure moléculaire de l'alcoxyde $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal [39]. On y trouve un dimère $[\text{Ti}_2(\mu\text{-ONp})_2(\text{ONp})_6]$ bâti à partir de deux bipyramides à base trigonale $\text{Ti}(\text{OR})_5$ partageant une

arête (figure B5). On notera que cette structure est en bon accord avec les mesures RMN ^1H et ^{13}C en solution à température variable montrant l'existence d'un équilibre monomère-dimère [35] :

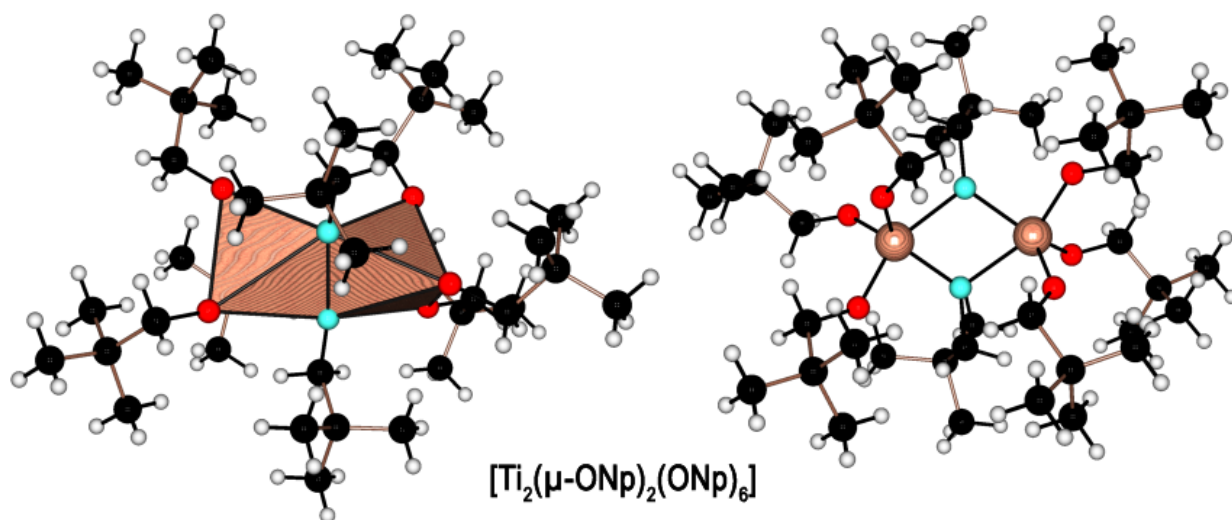
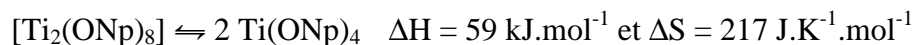
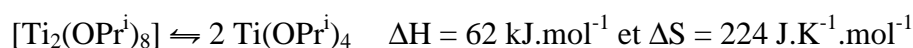


Figure B5 : Structure dimère de l'alcoxyde $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ à l'état solide (groupe spatial P-1, Z = 2, code CSD NAYZAO). Ponts μ -néopentyloxo en turquoise (Ti-O = 211-212 pm en *trans* de η -ONp sinon Ti-O = 196-197 pm, Ti-O-Ti = 105°). Groupements terminaux η -néopentyloxo en rouge (Ti-O = 177-181 pm et Ti-O-C = 135-148°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

C. Objectifs

La section précédente illustre bien la nature des problèmes qui attendent le chimiste souhaitant utiliser des alcoxydes de titane. S'il ne fait aujourd'hui aucun doute que les ponts μ -alcoxo vus à l'état solide existent également en solution, la labilité de ces derniers peut rendre le problème de la nature des espèces présentes en solution très complexe. Le cas de l'isopropoxyde de titane est à ce titre exemplaire. Nous savons grâce à la spectroscopie que $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ se comporte comme une molécule tétraédrique en solution. Toutefois le tableau C1 montre que sa constante de Trouton est complètement anormale. Rappelons en effet que pour une molécule présentant la même structure à l'état liquide et à l'état vapeur on s'attend à trouver une constante

de Trouton K_{Tr} (rapport entre l'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} et le produit de la constante des gaz parfaits R par la température d'ébullition T_{eb}) de l'ordre de 10,5 [40]. Lorsque des interactions intermoléculaires gênent la rotation de la molécule à l'état liquide (liaison hydrogène ou pont μ -alcoxo par exemple), la constante de Trouton (qui est aussi le rapport entre l'entropie de vaporisation $\Delta S_{vap} = \Delta H_{vap}/T_{eb}$ et la constante des gaz parfaits) se met à augmenter, la déviation par rapport à la valeur idéale étant d'autant plus grande que les interactions responsables de l'association des molécules entre elles dans le liquide sont fortes. De ce point de vue la valeur très élevée $K_{Tr} = 21,3$ mesurée pour $Ti(OEt)_4$ est en parfait accord avec l'existence de ponts μ -OEt stables en solution, y compris dans le benzène bouillant. La constante $K_{Tr} = 15,0$ mesurée pour $Ti(OPr^i)_4$ est d'une part en contradiction avec les mesures RMN $^{47,49}Ti$ ou EXAFS qui montrent l'absence de ponts μ -OPrⁱ et d'autre part en accord avec la RMN 1H qui montre que $Ti(OPr^i)_4$ se comporte comme $Ti(ONp)_4$ avec un équilibre de dissociation [35] :



Il est donc clair, que si les ponts de $Ti-OPr^i-Ti$ de nature covalente (c'est-à-dire de même nature que les ponts $Ti-OEt-Ti$) ne peuvent exister en solution, il existe néanmoins des associations de nature non covalentes $Ti-OPr^i\dots Ti$ suffisamment fortes pour expliquer la valeur relativement élevée de la constante de Trouton et le fait qu'un degré d'association de 1,4 est mesuré dans le benzène bouillant [21].

R	Et (m = 2)	Pr ⁿ (m = 3)	Pr ⁱ (m = 3)	Bu ⁿ (m = 4)	Am ⁿ (m = 5)	Hex ⁿ (m = 6)
K_{Tr}	21,3	14,6	15,0	17,8	19,7	20,3

Tableau C1 : Constantes de Trouton ($K_{Tr} = \Delta H_{vap}/RT_{eb}$) de quelques alcoxydes de titane $Ti(OR)_4$ avec $R = C_mH_{2m+1}$ [21-22]. Pour comparaison : $K_{Tr}[Si(OEt)_4] = 12,9$; $K_{Tr}(H_2O) = 13,1$; $K_{Tr}[Si(OBu^n)_4] = 13,6$ et $K_{Tr}[Si(OHex^n)_4] = 15,9$.

C'est précisément l'existence de telles interactions non covalentes qui permet de comprendre pourquoi le même édifice moléculaire $[Ti_4(OR)_{10}\{(\mu-OCH_2)_2(\mu_3-OCH_2)CX\}_2]$ ($X = H$ ou NO_2) est obtenu lorsque l'on traite l'éthoxyde ou l'isopropoxyde de titane par des dérivés du tris(hydroxyméthyl)méthane qui agissent comme des ligands tripodes [41]. En effet, bien que $Ti(OPr^i)_4$ soit « monomère » et $Ti(OEt)_4$ « trimère », tout se passe dans les deux cas comme si

l'on avait dans les deux cas une substitution sélective des ponts μ -OR et μ_3 -OR d'une forme « tétramère » isostructurale de $[\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}]$ par les ligands tripodes.

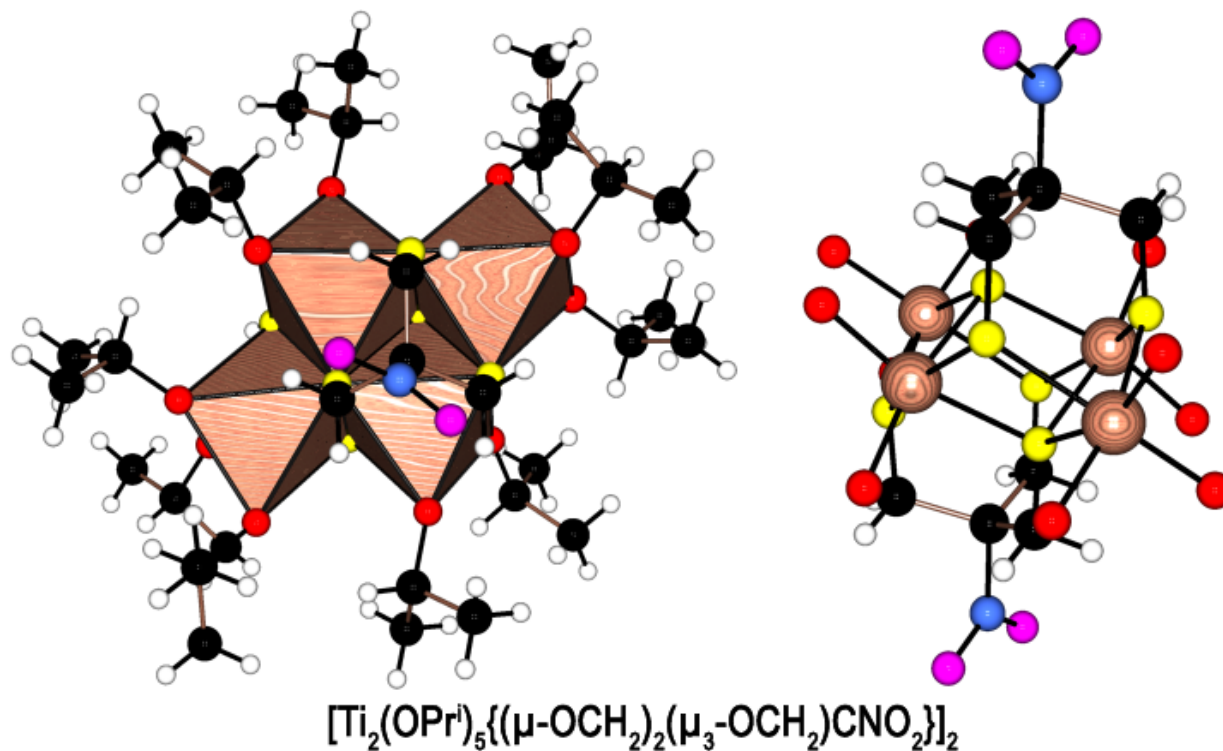


Figure C1 : Structure tétramère de l'alcoxyde $[\text{Ti}_4(\text{OR})_{10}(\text{thmm})_2]$ (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 2$, code CSD NEMBIQ). Ligands tris(hydroxyméthyl)nitrométhane (thmm) en jaune ($\text{Ti}-\mu_3\text{-OCH}_2 = 217, 222 \text{ et } 226 \text{ pm}$, $\text{Ti}-\mu_3\text{-OCH}_2\text{-Ti} = 98, 99 \text{ et } 106^\circ$, $\text{Ti}-\mu\text{-OCH}_2 = 211\text{-}215 \text{ pm}$ en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ et $\text{Ti}-\text{O} = 195\text{-}198 \text{ pm}$ en *trans* de $\mu\text{-OCH}_2$, $\text{Ti}-\mu\text{-OCH}_2\text{-Ti} = 110\text{-}111^\circ$). Groupements terminaux $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti}-\text{O} = 176\text{-}182 \text{ pm}$ et $\text{Ti}-\text{O}-\text{C} = 129\text{-}167^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes d'azote en bleu, atomes d'oxygène de type nitro en violet et atomes d'hydrogène en gris. La même structure peut être synthétisée avec $\text{R} = \text{Et}$ (code CSD NEMBOW).

Il est bien évident que si $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ était réellement non associé en solution, la probabilité d'obtenir la même structure qu'avec $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ dont la structure trimère en équilibre avec une forme tétramère isostructurale de $[\text{Ti}_4(\text{OMe})_{16}]$ est bien établie serait très faible car il faudrait que quatre monomères $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ se rencontrent simultanément pour que l'autoassemblage devienne possible. Au contraire si l'on « dilate » suffisamment le tétramère $[\text{Ti}_4(\text{OR})_{16}]$ en transformant les

liaisons de coordination μ_3 -OR et μ -OR en liaisons non-covalentes attractives Ti-OR...Ti, les quatre « monomères » restent à tout moment proches les uns des autres et l'ajout d'un ligand ayant la bonne géométrie transforme rapidement cet agrégat lâche et non-covalent en complexe polynucléaire stable et isolable à l'état solide.

Le but de ce travail s'inscrit donc dans une meilleure compréhension de la modification chimique des alcoxydes de titane avant hydrolyse. Afin de ne pas se perdre dans ce thème très vaste, nous nous sommes limités aux auto-assemblages induits par l'introduction d'une fonction carboxylate sur une chaîne carbonée saturée (chapitre I et III) ou au contraire insaturée (chapitre II). Ce type de modification chimique étant de loin le plus employé en chimie sol-gel, les résultats obtenus seront susceptibles d'intéresser un public assez vaste comme en témoignent deux articles de revue récents [42-43]. Notre méthodologie pour mieux comprendre les relations structurales pouvant exister entre la solution et le solide fera évidemment appel aux deux techniques que sont la diffraction des rayons X sur monocristal et la RMN ^1H et ^{13}C en solution ou à l'état solide. L'analyse par DRX sur monocristal permet en effet d'identifier et de caractériser complètement une entité moléculaire présente dans le réseau cristallin synthétisé. La signature RMN ^1H et ^{13}C obtenue après mise en solution des cristaux donne alors des informations structurales qui ne concordent pas forcément avec l'analyse du cristal. Dans certains cas, l'espèce moléculaire est bien conservée lors de la dissolution, mais peut montrer une plus haute symétrie due à la plus grande liberté des mouvements moléculaires en solution. Dans d'autres cas, cette espèce, présente dans le solide, se dissocie en solution, et un mélange d'espèces apparaît.

Par ailleurs, l'analyse par DRX et RMN du solide s'appliquent toutes deux à un échantillon solide, mais pas exactement de même nature : un monocristal dans un cas, une poudre microcristalline dans l'autre cas. La poudre peut très bien contenir un mélange de phases cristallines que l'analyse d'un cristal isolé ne révélera pas. Si une structure cristalline unique est bien présente dans la poudre analysée, les informations de symétrie obtenues par RMN du solide et par DRX doivent concorder. Du fait de la présence d'une très forte interaction dipolaire ^1H - ^1H un spectre ^1H à l'état solide acquis dans des conditions standard (rotation à l'angle magique MAS) est de peu d'intérêt car il présente une résolution très pauvre. Pour disposer d'une signature RMN de haute résolution à l'état solide, il faut réaliser un spectre RMN ^{13}C . On utilise alors la technique de transfert de polarisation, des spins abondants ^1H aux spins rares ^{13}C , en

rotation à l'angle magique (CP-MAS). On remarquera que d'une manière générale, les intégrations des signaux d'un spectre ^{13}C , à l'état solide comme à l'état liquide, ne peuvent pas être comparées directement, pour dénombrer les sites inéquivalents, comme on le fait couramment en spectroscopie ^1H en solution. D'un type de groupement CH_x à un autre, beaucoup de paramètres sont différents (temps de relaxation ^{13}C , mais aussi temps de relaxation des ^1H qui sont sources du transfert de polarisation, temps de montée de polarisation...), si bien qu'il n'y a plus proportionnalité entre nombres de spins résonants et amplitude du signal. Par contre on pourra souvent comparer de manière significative les aires relatives de signaux correspondant à des groupements de même type, ayant des environnements semblables (les signaux des méthyles de plusieurs groupements isopropoxy inéquivalents par exemple). Nous sommes aussi parfaitement conscients qu'il aurait été du plus grand intérêt d'acquérir des spectres RMN sur d'autres noyaux (^{17}O et $^{47,49}\text{Ti}$ par exemple) ou de mener en parallèle une étude infrarouge ou Raman de nos systèmes. Nous ne nous sommes pas aventurés dans de telles voies car il nous a paru plus utile de multiplier les synthèses pour élargir notablement la base de données structurales sur ces poly(oxo)alcoxocarboxytitanates. En effet, une étude analytique spécifique faisant appel au maximum de techniques de caractérisation est plus facile une fois que l'on possède une vue d'ensemble statistiquement significative des différents types structuraux qui peuvent être rencontrés. Pour notre part, lorsque nous avons démarré cette étude en 2004, beaucoup de structures avaient déjà été publiées mais aucune vue d'ensemble cohérente ne se dégagait avec des techniques de synthèse assez disparates (mélange simple avec ou sans solvant, reflux ou pas reflux, évaporation ou non du solvant, etc...) et avec certaines topologies assez fréquentes par rapport à d'autres connues en un seul exemplaire. Il nous est aussi apparu qu'une nomenclature des différentes topologies faisait cruellement défaut, et c'est la raison pour laquelle nous nous sommes attachés à baptiser d'un nom simple et parlant les différents assemblages de polyèdres rencontrés au cours de cette thèse. L'avenir dira si cette nomenclature est suffisamment logique et cohérente pour être adoptée par d'autres groupes travaillant dans le même domaine.

Références

- [1] C. J. Brinker et G. W. Scherrer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1990)
- [2] J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, *Prog. Solid State Chem*, **18** (1988) 259-341
- [3] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, London, (1978)
- [4] B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci*, **21** (1986) 1087-1092
- [5] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, *J. Non Cryst. Solids*, **100** (1988) 65-76
- [6] A. Fujishima, T. N. Rao et D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev*, **1** (2000) 1-21
- [7] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy et M. Grätzel, *Chem. Commun*, (1997) 1705–1706
- [8] H. Tang, K. Prasad, S. Sanjinés et F. Lévy, *Sensors & Actuators B*, **26** (1995) 71-75
- [9] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, G. Faglia, P. Nelli et G. Sberveglieri, *Nanostructured Mater*, **7** (1996) 709-718
- [10] E. Traversa, M. L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sacerdoti, M. C. Carotta, L. Crema & G. Martinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol*, **22** (2001) 167-179
- [11] Z. Topalian, J. M. Smilko, G. A. Niklasson et C. G. Granqvist, *J. Phys. Conf. Ser*, **76** (2007) 012056
- [12] P. Krtil, D. Fattakhova, L. Kavan, S. Burnside et M. Grätzel, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 101-106
- [13] G. Schottner, *Chem. Mater*, **13** (2001) 3422-3435
- [14] J. Balsells, T. J. Davis, P. Carroll et P. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 10336-10348
- [15] X. Wang, X. Wang, H. Guo, Z. Wang et K. Ding, *Chem. Eur. J*, **11** (2005) 4078-4088
- [16] J. G. Kim, E. H. Camp et P. J. Walsh, *Org. Lett.*, **8** (2006) 4413-4416
- [17] T. G. Neyroud, B. Tumanskii, M. Botoshansky et M. S. Eisen. *J. Organomet. Chem*, **692** (2007) 927-939
- [18] D. C. Bradley, *Adv. Chem. Ser.*, **23** (1959) 10-36 ; J. H. Haslam, *Adv. Chem. Ser.*, **23** (1959) 272-281 ; H. H. Beacham, *Adv. Chem. Ser.*, **23** (1959) 282-289
- [19] C. N. Caughlan, H. S. Smith, W. Katz, W. Hodgson et R. W. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 5652-5653

- [20] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, (1952) 2027-2032
- [21] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, (1952) 5020-5023
- [22] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2025-2030
- [23] R. L. Martin et G. Winter, *Nature*, **188** (1960) 313-315
- [24] R. L. Martin et G. Winter, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2947-2957
- [25] J. A. Ibers, *Nature*, **197** (1963) 686-687
- [26] R. L. Martin et G. Winter, *Nature*, **197** (1963) 687
- [27] C. G. Barraclough, R. L. Martin et G. Winter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 758-762
- [28] D. C. Bradley et C. E. Holloway, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 1163-1165
- [29] H. Weingarten et J. R. Van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 724-730
- [30] R. D. Witters et C. N. Caughlan, *Nature*, **205** (1965) 1312-1313
- [31] R. W. Adams et G. Winter, *Aust. J. Chem.*, **20** (1967) 171-172
- [32] D. A. Wright et D. A. Williams, *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 1107-1114
- [33] D.C. Bradley et C. E. Holloway, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 1316-1319
- [34] W. R. Russo et W. H. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 1521-1526
- [35] C. E. Holloway, *J. C. S. Dalton*, (1976) 1050-1054
- [36] N. Hao, B. G. Sayer, G. Dénès, D. G. Bickley, C. Detellier et M. J. McGlinchey, *J. Magn. Reson.*, **50** (1982) 50-63
- [37] F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier et M. Verdaguer, *Inorg. Chem.*, **27** (1988) 3166-3172
- [38] A. Foris, *Magn. Reson. Chem.*, **38** (2000) 1044-1046
- [39] T. J. Boyle, T. M. Alam, E. R. Mechenbier, B. L. Scott et J. W. Ziller, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 3293-3300
- [40] P. B. Myrdal, J. F. Krzyzaniak et S. H. Yalkowsky, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35** (1996) 1788-1792
- [41] S. Weymann-Schildknecht et M. Henry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2001) 2425-2428
- [42] U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15**, (2005) 3701-3715
- [43] L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri et C. Sanchez., *Monatsh. Chem.*, **137** (2006) 501-528

Chapitre I

Etude structurale (XRD)

de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) saturés

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons nos résultats expérimentaux obtenus sur trois systèmes clefs impliquant des carboxylates de titane. Le but est ici de mieux comprendre la chimie structurale de ces carboxylates qui ne cessent de grandir en nombre puisque plus d'une cinquantaine de structures est répertoriée à ce jour dans la Cambridge Structural Database (CSD). Ceci nous permettra d'introduire une nomenclature propre à notre laboratoire permettant de classer avec une logique claire les composés obtenus. Ces composés étant tous susceptibles d'être hydrolysés (chimie sol-gel) ou pyrolysés (techniques CVD) pour conduire à du dioxyde de titane TiO_2 , la nomenclature choisie s'appuie sur des unités à trois ou quatre octaèdres TiO_6 identifiables dans trois polymorphes présentant des différences structurales notables : rutil, anatase et $\text{TiO}_2(\text{B})$. Quand une unité moléculaire ne se retrouve pas dans l'un des polymorphes connus du dioxyde de titane, on choisit un nom rappelant la forme géométrique idéale la plus proche. Afin de garder une certaine systématique, propre à la chimie supramoléculaire, tous les noms choisis se terminent par le suffixe « -ane » avec éventuellement des préfixes constitués d'une lettre grecque, (α , β , γ ...) affectées d'un indice numérique pour distinguer entre différentes versions d'un même assemblage fondamental (isomères, substitution d'un octaèdre TiO_6 par une pyramide ou une bipyramide TiO_5 , etc...). Comme notre but est essentiellement descriptif en vue d'enrichir par de nouveaux exemples une base de donnée déjà bien fournie, une seule technique de caractérisation est employée dans ce chapitre : la diffraction des rayons X sur monocristal. Nous sommes bien conscients qu'il s'agit là d'une grande limitation puisque l'on est jamais sûr que les systèmes observés à l'état solide existent en tant que tels en solution. Cette attitude nous a été néanmoins imposée par une contrainte difficile à contourner qui vient des très faibles rendements de synthèse de certains systèmes qui ne cristallisent qu'au bout de plusieurs jours voire de plusieurs semaines. Face à cette situation, il nous a fallu choisir entre perdre du temps à optimiser le mode opératoire pour maximiser les rendements (activité sans garantie de succès) ou consacrer notre temps de thèse forcément limité à la caractérisation spectroscopique fine d'autres synthèses qui fournissent elles des cristaux en quantité suffisante (activité avec succès garanti). Nous avons donc fait le choix de ne pas optimiser les rendements pour les systèmes décrits ici. Pour ce qui concerne le choix des systèmes à étudier, nous avons été guidés par une thèse soutenue l'année dernière au laboratoire (thèse de Hamid Senouci) et qui a pu montrer que l'encombrement stérique procuré par le substituant R' de l'acide carboxylique

R'COOH était un facteur plus important que l'aspect électronique mesuré par le pK_a de la fonction COOH. Nous avons choisi d'étudier plus particulièrement l'acide formique ($R' = H$) en raison d'un encombrement stérique nul ainsi que l'acide triphénylacétique ($R' = Ph_3C$) en raison au contraire d'un encombrement stérique maximum. D'autre part, vu l'absence de données structurales concernant des diacides, nous sommes intéressés au cas de l'acide succinique $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ car c'est celui qui se rapproche le plus de part sa structure de l'acide acétique, additif très fréquemment employé en chimie sol-gel. Enfin notre stratégie de synthèse pour ces trois systèmes a consisté à considérer de manière systématique le rôle de chaîne alcoxy présente dans l'alcoxyde de départ $Ti(OR)_4$ ainsi que le rôle du rapport molaire de synthèse $R_m = [R'COOH]/[Ti(OR)_4]$. La thèse d'Hamid Senouci ayant aussi montré que les systèmes à taux d'hydrolyse $h = [H_2O]/[Ti(OR)_4]$ nul étaient de loin les plus intéressants, toutes nos synthèses ont été effectuées sans ajout externe d'eau ($h = 0$).

2. Réaction entre l'acide formique et les alcoxydes de titane

2.1 Rappels bibliographiques

Notre point de départ a été l'article de T.J. Boyle et al. publié en 1998 et portant sur la réaction de l'acide formique avec l'isopropoxyde de titane [1]. L'intérêt de cet acide par rapport aux autres acides carboxyliques généralement employés en chimie sol-gel est son acidité plus marquée (une solution 1M d'acide formique a un pH de 1,73 alors qu'une solution 1M d'acide acétique a un pH de 2,29) et surtout l'absence de contraintes stériques au niveau du groupement carboxyle. Deux types de structures ont ainsi pu être caractérisées par T.J. Boyle et al. La première structure est obtenue en ajoutant à une solution d'acide formique dans le toluène de l'isopropoxyde de titane $Ti(OPr^i)_4$ dans un rapport molaire $R_m = 1$. Les auteurs signalent que le précipité blanc qui se forme au moment du mélange se dissout au bout de 12h pour donner une solution claire si l'alcoxyde est ajouté à l'acide, alors qu'un précipité blanc insoluble est formé lorsque l'on ajoute l'acide à l'alcoxyde. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal révèle la présence d'une espèce tétramère $[Ti_4(\mu_4-O)(\mu-O)(\mu-OPr^i)_4(OPr^i)_6(OOCH)_2]$ représentée figure I.1.

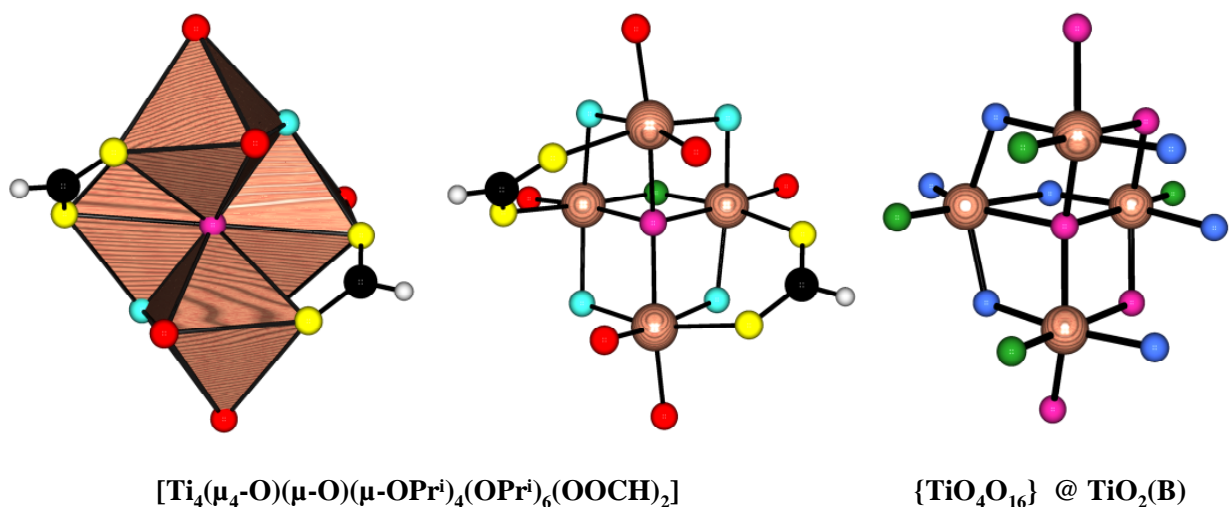


Figure I.1: À gauche et au centre : structure tétramère $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_{10}(\text{OOCR}')_2]$ de type butterflyane (groupe spatial P-1, $Z = 2$, code CSD GOMVIN) obtenue par réaction entre une solution d'acide formique dans le toluène et l'isopropoxyde de titane dans un rapport molaire $R_m = 1$. Pont μ_4 -oxo en violet de type pyramidal (Ti-O = 204-208 pm et Ti-O-Ti = 91-102° et 149°). Pont μ -oxo en vert de type symétrique (Ti-O = 183-184 pm et Ti-O-Ti = 107°). Ponts μ -OOCH en jaune (Ti-O = 205-215 pm et O-C-O = 128°). Ponts μ -OPrⁱ en turquoise (Ti-O = 201-202 pm et Ti-O-Ti = 104-106° en *trans* de μ -OOCH, Ti-O = 196-208 pm et Ti-O-Ti = 103-102° en *trans* de η -OPrⁱ). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 178-181 pm et Ti-O-Ti = 139-163°). A droite : tétramère de même topologie « butterflyane » extrait de la structure du polymorphe $\text{TiO}_2(\text{B})$. Atomes de carbone en noir, atomes d'hydrogène en gris et atomes de titane en bois.

Dans la terminologie de notre laboratoire un tel assemblage moléculaire assez rare de quatre octaèdres partageant quatre de leurs arêtes via un pont μ_4 -oxo central est qualifié de « butterflyane » en raison de la forme générée rappelant celle d'un papillon (octaèdre OTi_6 *cis*-divacant). Un tel assemblage est en revanche aisément identifiable dans la structure du polymorphe $\text{TiO}_2(\text{B})$. Comme dans beaucoup de synthèses de ce type, on remarquera que le rapport stoechiométrique $R_s = \text{HCOO}/\text{Ti} = 0,5$ de cette structure est sensiblement différent du rapport molaire $R_m = 1$ du milieu réactionnel. L'autre structure est obtenue en ajoutant de l'acide formique à une solution de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ dans le toluène dans un rapport molaire $R_m = \text{HCOOH}/\text{Ti} = 2$. Les cristaux apparaissent au bout de plusieurs jours par évaporation lente d'une solution obtenue après séparation par centrifugation d'un précipité blanc insoluble. L'analyse de ces

cristaux par diffraction des rayons X sur monocristal révèle la présence d'une espèce hexamère de type hexaprismane $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OOCH})_6 \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ associée à des molécules de toluène et représentée sur la figure I.2.

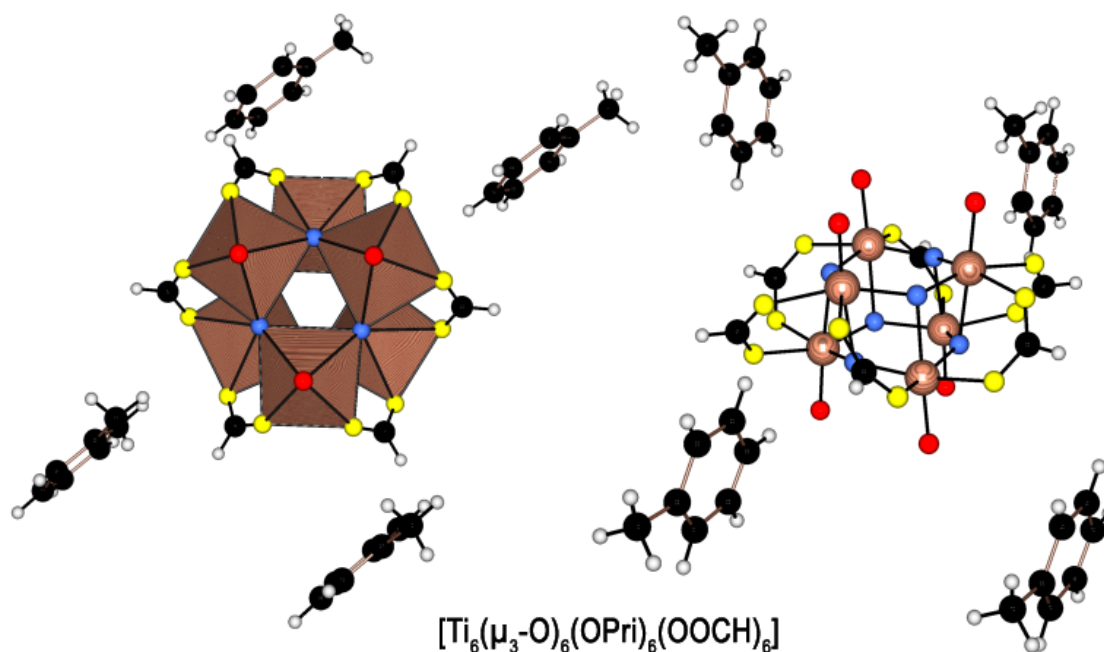


Figure I.2: Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')_2]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 4$, code CSD GOMVOT) obtenue par réaction entre l'acide formique et une solution d'isopropoxyde de titane dans le toluène dans un rapport molaire $R_m = \text{HCOOH}/\text{Ti} = 2$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonal ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}136^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 187\text{-}192$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 213\text{-}217$ pm). Ponts μ -OOCH en jaune ($\text{Ti-O} = 204\text{-}208$ pm et $\text{O-C-O} = 127 \pm 1^\circ$). Ligands η -OPri en rouge ($\text{Ti-O} = 174\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 147\text{-}161^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Contrairement à la structure de type butterflyane qui est assez rare dans la chimie des carboxylates de titane, cette forme hexaprismane est au contraire assez fréquemment rencontrée. Comme précédemment, on remarquera que le rapport stoechiométrique $R_s = \text{HCOO}^-/\text{Ti} = 1$ de cette structure est sensiblement différent du rapport molaire $R_m = 2$ du milieu réactionnel. Un autre point assez intrigant est l'absence de lien structural évident entre la forme hexaprismane (six ponts μ_3 -oxo et pas de ponts μ -OPri) et la forme butterflyane (un pont μ_4 -oxo, un pont μ -oxo et quatre ponts μ -OPri) malgré des conditions de synthèse apparemment très proches (même source de titane, même acide carboxylique et même solvant). Force est donc de conclure que

l'ordre d'introduction des réactifs est donc bien un point crucial dans ce type de synthèse puisque la forme hexaprismane cristallise à partir d'une solution ayant partiellement précipitée alors que la forme butterflyane cristallise à partir d'une solution limpide après redissolution complète du précipité initial.

Le même groupe a pu aussi isoler en 1999 une dernière structure impliquant le ligand formate par ajout d'une solution d'acide formique dans le toluène à une solution de tétranéopentyloxyde de titane(IV) $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$) également dans le toluène à $R_m = 1$ [2]. Le produit est ici une forme trimère $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-ONp})_2(\text{ONp})_6(\text{OOCH})_2]$ de rapport $R_s = 2/3$ impliquant un pont μ_3 -oxo central reliant deux octaèdres TiO_6 et une bipyramide à base triangulaire TiO_5 représentée figure I.3. Sur les six groupements néopentyloxy terminaux deux sont trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation de 50% pour chacun des sites. Le premier est trouvé sur l'octaèdre TiO_6 central et le deuxième sur la bipyramide à base triangulaire TiO_5 .

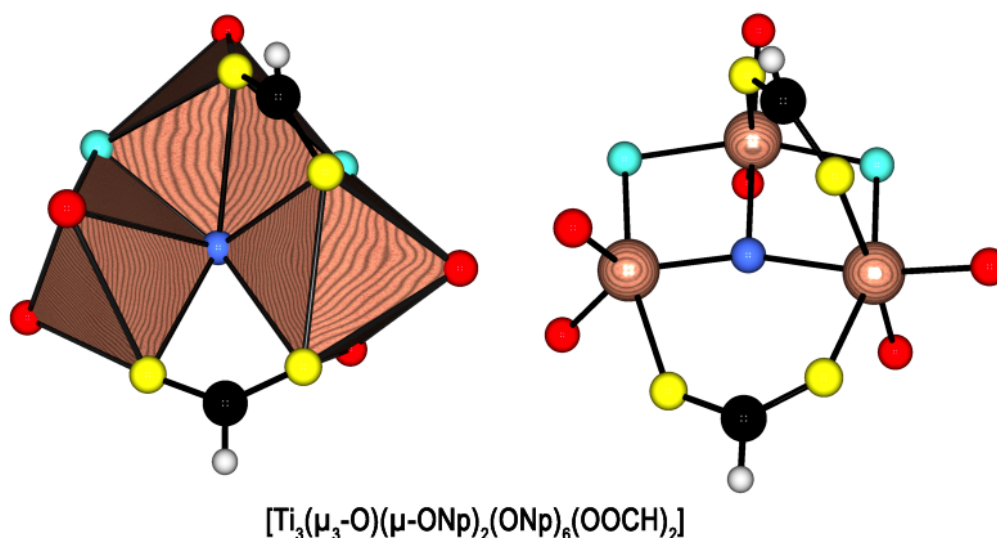


Figure I.3: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$ de type β_1 -anatasane (groupe spatial $Pbca$, $Z = 8$, code CSD GODJEO) obtenue par réaction entre l'acide formique et une solution de néopentyloxyde de titane dans le toluène dans un rapport molaire $R_m = \text{HCOOH}/\text{Ti} = 1$. Pont μ_3 -oxo trigonal ($\text{Ti-O-Ti} = 105\text{-}140^\circ$) en bleu ($1 \times \text{Ti-O} = 185$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 199\text{-}201$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCH}$ en jaune ($\text{O-C-O} = 128^\circ$, $\text{Ti-O} = 205\text{-}206$ pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$ et $\text{Ti-O} = 214\text{-}215$ pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$). Ponts $\mu\text{-ONp}$ en turquoise ($\text{Ti-O} = 200\text{-}204$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 99\text{-}103^\circ$). Ligands $\eta\text{-ONp}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}181$ pm et $\text{Ti-O-C} = 134\text{-}166^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Comme dans le cas de la forme hexaprismane, les cristaux apparaissent au bout de plusieurs jours par évaporation lente d'une solution obtenue après séparation par centrifugation d'un précipité blanc insoluble. Dans la terminologie de notre laboratoire, ce type de trimère est qualifié de β_1 -anatasane en raison de l'existence d'un octaèdre central partageant deux arêtes méridiennes avec deux autres polyèdres et formant l'une des briques de construction (trimère de type α -anatasane) de l'oxyde de titane TiO_2 anatase (figure I.4). L'indice 1 désigne l'isomère où l'atome de titane penta-coordiné se situe à gauche ou à droite d'un octaèdre central, l'autre indice 2 correspondant à la situation où l'atome de titane penta-coordiné se trouve au centre du trimère.

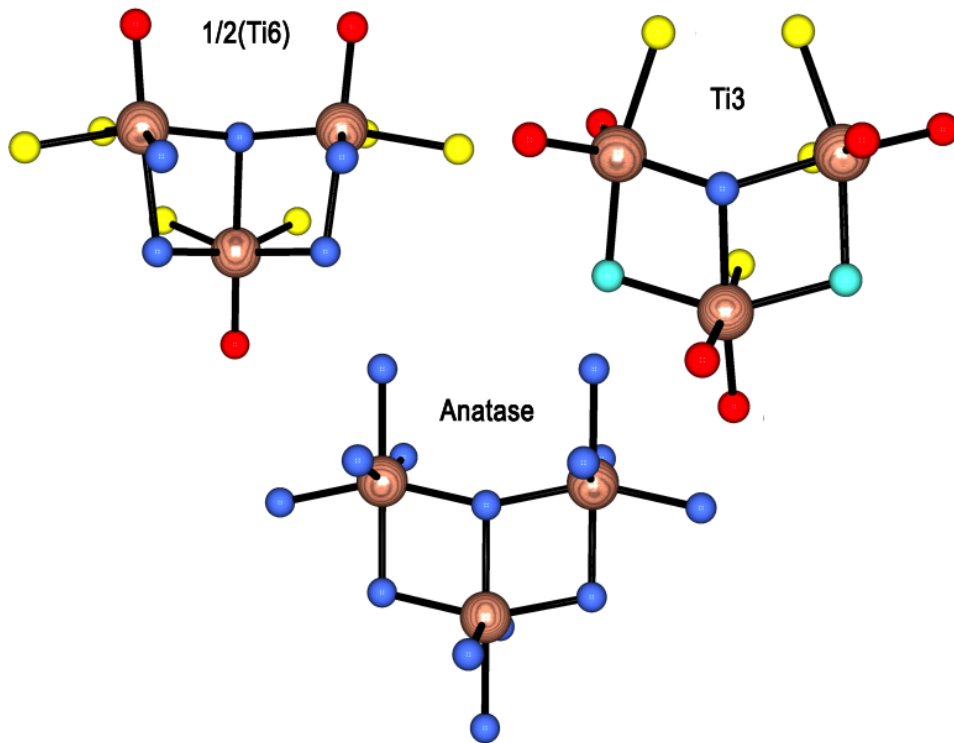


Figure I.4: Modes de liaison des polyèdres TiO_6 et/ou TiO_5 dans trois structures contenant des ponts μ_3 -oxo. En haut à gauche : partage de deux arêtes faciales (forme dihydrane) dans un des six trimères identifiables dans la forme hexaprismane $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OPr}^i)_6(\text{OOCH})_6]$. En haut à droite : partage de deux arêtes méridiennes dans le trimère de la forme β_1 -anatasane $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{ONp})_8(\text{OOCH})_2]$. En bas : partage de deux arêtes méridiennes dans TiO_2 anatase conduisant au trimère $\{\text{Ti}_3\text{O}_{14}\}$ de type α -anatasane. Code des couleurs : bois = atomes de titane, rouge = groupements OR terminaux, turquoise = ponts μ -OR, jaune = groupements formate pontants, bleu = pont μ_3 -oxo.

La figure I.4 montre également que les deux formes hexaprismane et anatasane sont non équivalentes sur le plan topologique puisque les ponts μ_3 -oxo de la forme hexaprismane impliquent le partage de deux arêtes adjacentes de type « fac » (forme dihédrane) alors le pont μ_3 -oxo de la forme anatasane implique au contraire le partage de deux arêtes adjacentes de type « mer ». Cette discontinuité topologique nous conduit donc à penser que les mécanismes de formation de ces deux formes doivent être relativement différents.

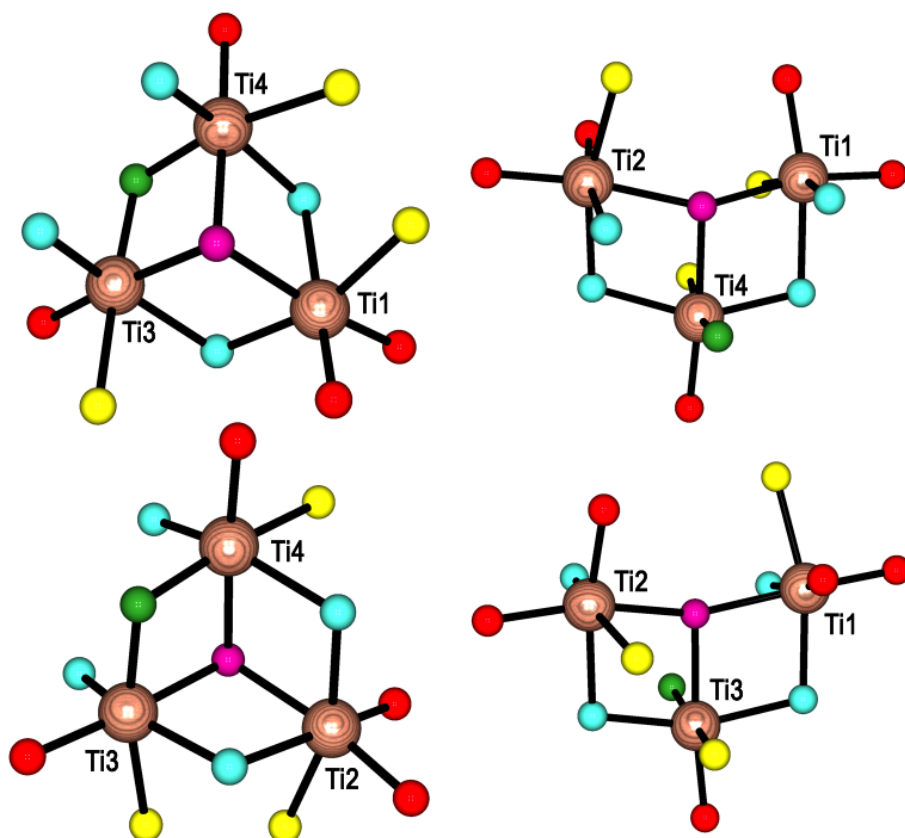


Figure I.5: Les deux trimères $\{Ti_3O_{13}\}$ avec partage d'arêtes faciales (type hémicubane à gauche) et les deux trimères $\{Ti_3O_{14}\}$ avec partage d'arêtes méridiennes (type α -anatasane à droite) identifiables dans la forme butterfly $[Ti_4O_2(OPr^i)_{10}(OOCH)_2]$. Code des couleurs : bois = atomes de titane, rouge = groupements OR terminaux, turquoise = ponts μ -OR, jaune = groupements μ -OOCH, violet = pont μ_4 -oxo, vert = pont μ -oxo.

Toujours sur le plan topologique (figure I.5), la forme butterflane avec son pont central μ_4 -oxo dérive clairement du trimère α -anatasane puisqu'il est possible de générer deux de ces trimères en retirant l'un des deux atomes de titane liés par le pont μ -oxo. Toutefois, si l'on retire à partir de ce tétramère plutôt l'un des deux atomes de titane liés par les deux ponts μ -OR, on génère une autre topologie baptisée « hémicubane » puisqu'elle dérive d'une forme idéale cubane $\{\text{Ti}_4\text{O}_4\}$ à laquelle on a retiré un octaèdre TiO_6 transformant trois des ponts μ_3 -oxo en ponts μ -oxo. Cette nouvelle forme hémicubane est également bien connue dans la chimie du dioxyde de titane, puisqu'on la retrouve comme brique de construction des polymorphes $\text{TiO}_2(\text{R})$ (type ramsdellite) et $\text{TiO}_2(\text{H})$ (type hollandite). Une autre forme « bipyramidane » impliquant deux ponts μ_3 -O se faisant vis-à-vis par rapport à l'anneau $\{\text{Ti}_3\text{O}_3\}$ sera décrite plus loin dans ce chapitre. Ces considérations rendent la forme hexaprismane assez singulière puisque son unité trimère de type dihydrane $\{\text{Ti}_3\text{O}_{14}\}$ ne se rencontre dans aucun des huit polymorphes connus du dioxyde de titane.

2.2 Résultats expérimentaux

a) Synthèses

Au vu de l'étude bibliographique précédente, il nous a semblé utile de faire deux types d'expériences complémentaires afin d'essayer d'obtenir de nouvelles phases cristallines.

Dans un premier temps, nous avons travaillé dans le toluène et essayé de remplacer l'isopropoxyde de titane par le tétraéthoxyde ou le tétra-n-butoxyde de titane. Les expériences ont été peu concluantes. Avec $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, nous avons obtenus un gel pour $R_m = 2$ et une solution transparente pour $R_m = 1$. Avec $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, nous avons obtenu une solution transparente pour $R_m = 1/2$, un précipité pour $R_m = 1$ et un gel pour $R_m = 2$. Devant ces échecs, nous sommes revenus à $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ afin de voir si nous étions capables avec nos conditions expérimentales de synthétiser les structures précédentes. Que ce soit pour $R_m = 1$ ou $R_m = 2$, nous avons obtenu dans les deux cas des gels. Ces résultats négatifs soulignent donc l'importance de travailler avec des solvants secs et des tubes de Schlenk pour faire cristalliser le Ti_4 butterflane ou le Ti_6 hexaprismane.

Dans un deuxième temps, nous avons donc essayé d'utiliser comme solvant le benzène à la place du toluène dans l'espoir d'éviter la formation des gels. Pour $R_m = 2$ ou 3 avec $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ nous n'avons obtenu que des solutions troubles, alors que des cristaux sont apparus pour $R_m = 1/2$ ou 1. L'analyse RMN ^1H et ^{13}C des cristaux obtenus pour $R_m = 1/2$ n'ayant pas mis en évidence

la présence de groupements formate, seuls les cristaux obtenus pour $R_m = 1$ sont étudiés dans cette section. Afin d'obtenir des monocristaux acceptables pour la diffraction des rayons X, nous avons donc introduit dans un pilulier, 0.13ml (3.52 mmol) d'acide formique dans 2ml de benzène comme solvant puis ajouté dans le sac à gants 1ml (3.52 mmol) de $Ti(OPr^i)_4$ ($R_m = 1$). On observe l'apparition d'un précipité blanc directement après l'addition de $Ti(OPr^i)_4$, qui disparaît après une nuit d'agitation pour conduire à une solution bien transparente. Les cristaux transparents (**1**) apparaissent dans ces conditions au bout de quelques semaines (19 jours).

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**1**)

La taille du cristal utilisé pour la diffraction était de $0,10 \times 0,07 \times 0,06$ mm³. Le cristal présentait un coefficient d'absorption $\mu = 1.097$ mm⁻¹ pour une longueur d'onde $\lambda = 0.71073$ Å. Les données RX ont été enregistrées à $T = 173(2)$ K, avec une gamme angulaire comprise entre $1,37$ et $27,34^\circ$. Le composé (**1**) se formule $Ti_6O_{24}C_{30}H_{54} \bullet C_6H_6$ (P.M. = 1086,13 g.mol⁻¹) et cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1 avec les paramètres de mailles: $a = 12,5262(3)$ Å, $b = 12,7848(4)$ Å, $c = 15,3026(4)$ Å, $\alpha = 78,5080(10)^\circ$, $\beta = 78,872(2)^\circ$ et $\gamma = 70,7280(10)^\circ$. Le volume de la maille est $V = 2245,38(11)$ Å³ ($Z = 2$, $\rho_{calc} = 1,606$ g.cm⁻³). 43756 réflexions ont été enregistrées (10066 uniques) et 6743 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur de structure F sur ces réflexions (523 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0.0555$, $R_w = 0.1457$ et $GOF = 1.033$.

Comme le montre la figure I.6 la structure est de type hexaprismane solvatée par des molécules de benzène. Contrairement au solvate au toluène publié dans la littérature qui cristallise dans le groupe spatial $P2_1/c$ avec 4 molécules par maille, nous avons affaire dans notre cas à une structure centro-symétrique puisque le groupe spatial pour ce solvate au benzène est P-1 avec $Z = 2$. Cette apparition d'un centre de symétrie dans le prisme hexagonal (absent pour le dérivé au toluène) pourrait être dû au fait que la molécule de benzène est elle-même centro-symétrique contrairement au toluène. À part cela, peu de différences sont à constater au niveau métrique entre la structure au toluène (figure I.2) et celle au benzène (figure I.6).

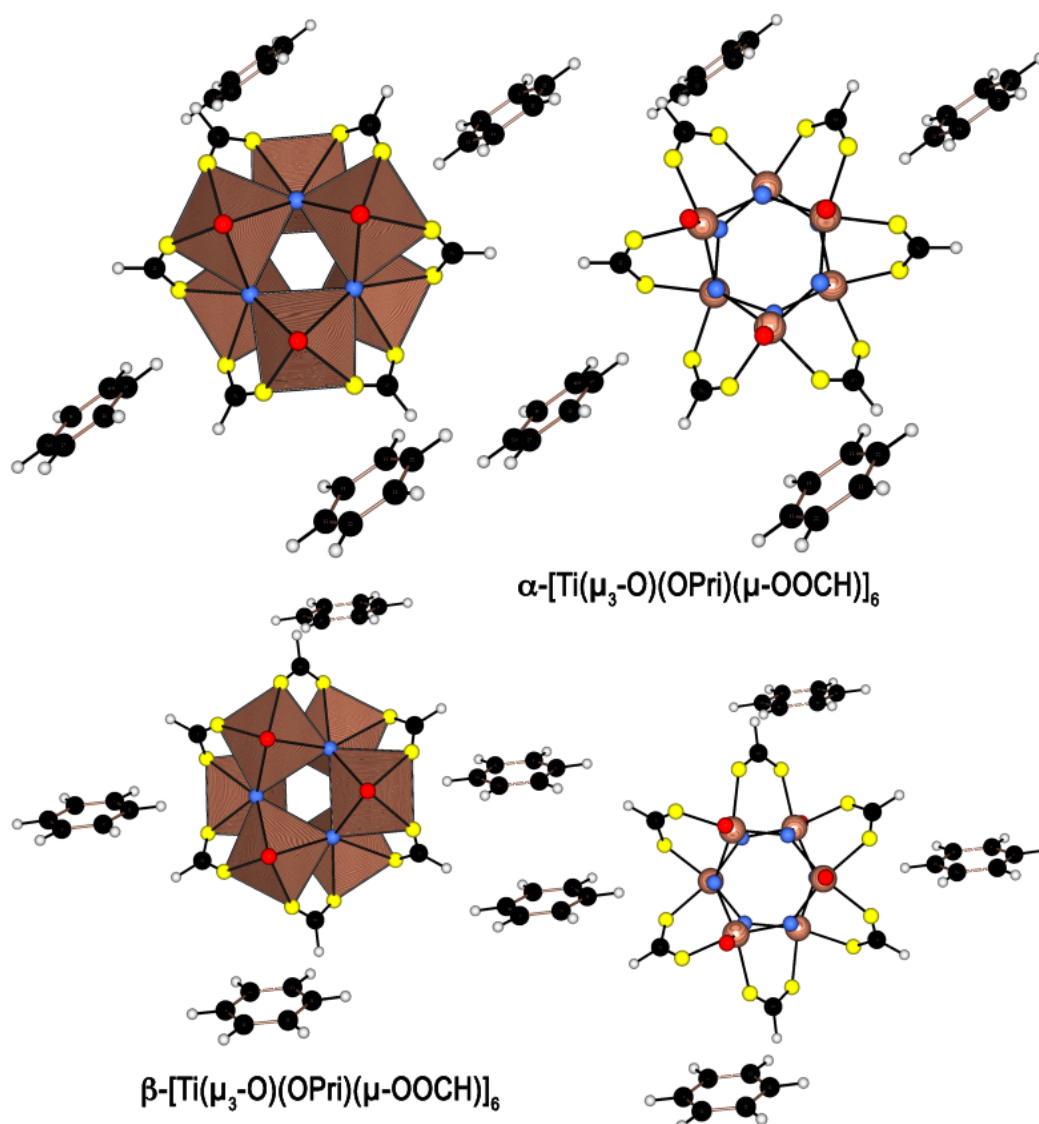


Figure I.6: Structures hexamères $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')\text{]}_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 2$) solvatées par des molécules de benzène identifiables dans la maille de **(1)**. En haut, structure basée sur atomes Ti1, Ti2 et Ti3. Ponts μ_3 -oxo de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$) en bleu ($2\times\text{Ti-O} = 189\text{-}191$ pm et $1\times\text{Ti-O} = 215\text{-}217$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCH}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 206\text{-}208$ pm et $\text{O-C-O} = 126,4\pm 0,1^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 154\text{-}160^\circ$). En bas, structure basée sur atomes Ti4, Ti5 et Ti6. Ponts μ_3 -oxo de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}135^\circ$) en bleu ($2\times\text{Ti-O} = 188\text{-}192$ pm et $1\times\text{Ti-O} = 215\text{-}218$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCH}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 206\text{-}208$ pm et $\text{O-C-O} = 126\text{-}129^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 150\text{-}163^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

2.3 Discussion

Rappelons que nous avons obtenu à $R_m = 1$ dans le benzène une structure de type hexaprismane alors que T.J. Boyle et al. obtiennent pour ce même rapport molaire dans le toluène plutôt le Ti₄ butterfly. Cette différence est-elle dûe au changement de solvant ou bien au fait que T.J. Boyle et al. ont pris soin de travailler dans des conditions rigoureusement anhydres ? Afin de répondre à cette question, il nous a semblé utile de faire le point sur les différentes méthodes de synthèse employées pour y voir plus clair.

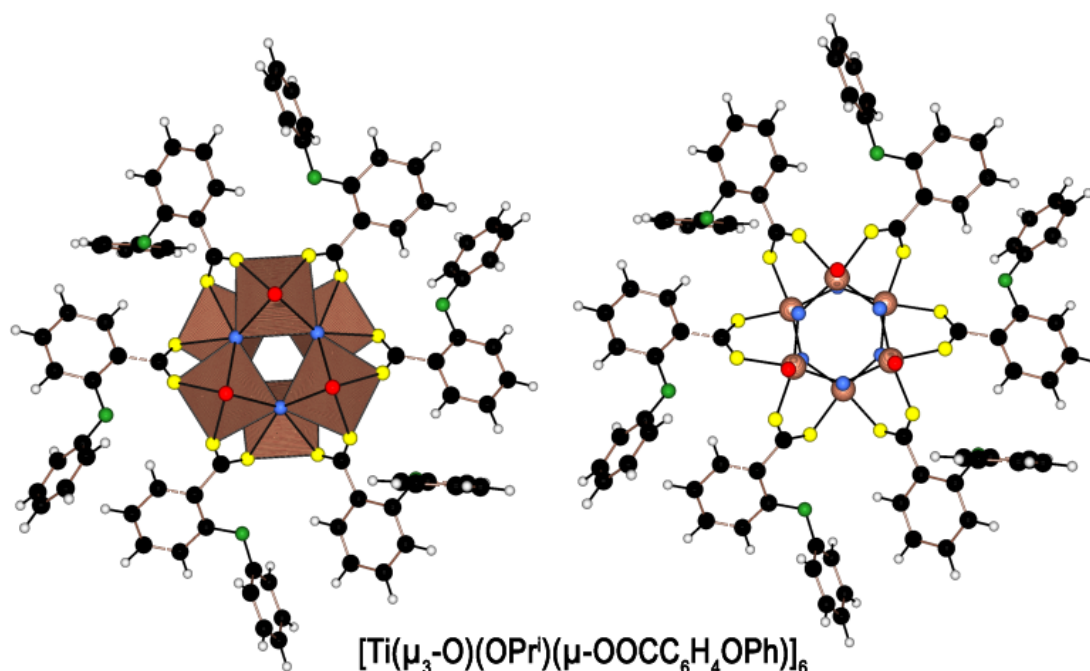


Figure I.7: Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, code CSD PAWHEA) obtenue par réaction entre l'acide *o*-phénoxybenzoïque et une solution d'éthoxyde de titane à reflux dans le toluène à $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type non trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}135^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 188\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 215$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCC}_6\text{H}_4\text{OPh}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 203\text{-}208$ pm et $\text{O-C-O} = 124\text{-}125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 149\text{-}168^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La structure hexaprismane (forme centro-symétrique) fut mise en évidence pour la première fois en 1998 par R. Papiernik et al. [3] après ajout d'une solution de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ou $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ dans le toluène à une solution d'acide 2-phénoxybenzoïque dissous également dans le

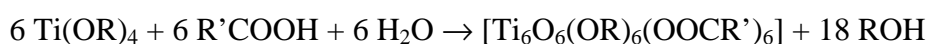
toluène avec un rapport $R_m = 2$. La figure I.7 montre la structure du dérivé $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{OPh})]_6$ qui a pu être obtenu sous forme de monocristaux. Par suivi de l'évolution de la bande de vibration $\nu(\text{CO}_2) = 1690 \text{ cm}^{-1}$, ces auteurs montrent que l'acide 2-phenoxybenzoïque réagit difficilement avec les alcoxydes de titane puisque cette bande caractéristique de l'acide carboxylique libre ne disparaît qu'après un reflux prolongé de 15h dans le toluène. La spectroscopie IR montre également l'apparition d'une bande $\nu(\text{CO}) = 1728 \text{ cm}^{-1}$ dans le milieu réactionnel attribuable à la formation d'esters de l'acide formique. La formation de la forme hexaprismane dans ces conditions est donc compatible avec le bilan stoechiométrique suivant :



Ce bilan permet de rendre compte aisément de la nécessité d'avoir $R_m \sim 2R_s$ pour favoriser cette espèce. L'obtention d'une forme butterflyane de rapport $R_s = 1/2$ pour $R_m = 1$ ainsi que d'une forme anatasane de rapport $R_s = 2/3$ pour $R_m = 1$ semble dans ces conditions aussi en accord avec un tel mode de condensation non hydrolytique :



Une forme hexaprismane centro-symétrique (figure I.8) fut aussi caractérisée en 1999 par ajout d'une solution d'acide isobutyrique $\text{H}\text{CMe}_2\text{-COOH}$ dans le toluène à une solution de tétranéopentyloxyde de titane(IV) $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ ($\text{Np} = \text{CH}_2\text{CMe}_3$) également dans le toluène [2]. Toutefois, la réaction fut dans ce cas menée à $R_m = 1$ au lieu de $R_m = 2$ comme précédemment entraînant la formation d'une poudre cristalline présentant une analyse chimique différente de celle prévue pour une stoechiométrie $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{ONp})(\mu\text{-OOCCHMe}_2)]_6$. D'après ces résultats, il devient clair que la présence d'eau dans le milieu réactionnel est obligatoire pour espérer obtenir une structure hexaprismane à $R_m = 1$, selon le bilan suivant:



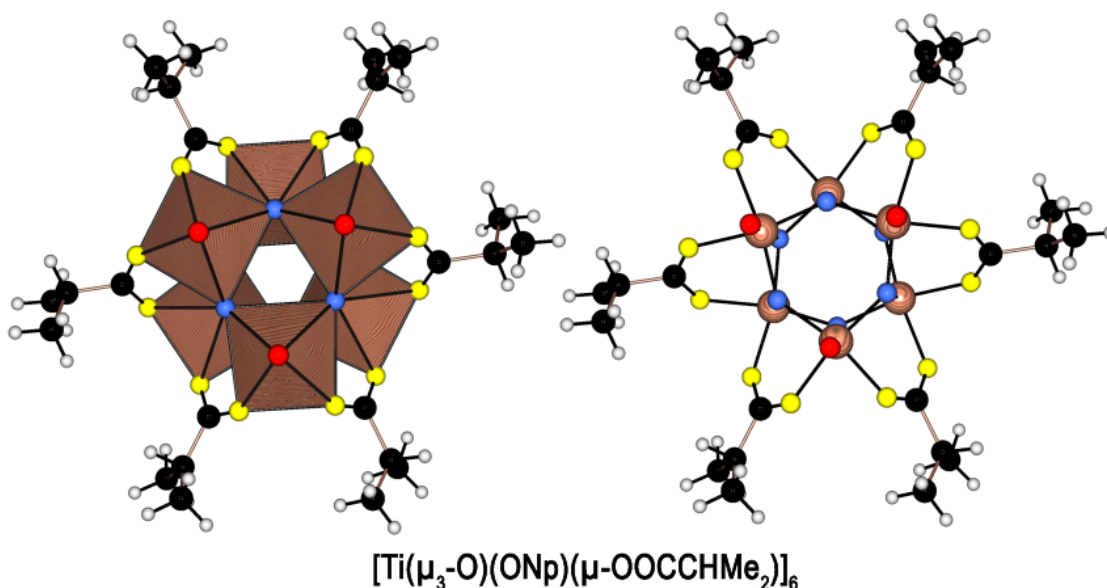


Figure I.8: Forme hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')_6]$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, Z = 1, code CSD GODREW) obtenue par réaction entre l'acide isobutyrique et une solution de néopentyloxyde de titane le toluène à $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux (Ti-O-Ti = 98-137°, $2 \times \text{Ti-O} = 185\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 214\text{-}215$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCHMe}_2$ en jaune (Ti-O = 201-207 pm et O-C-O = 124-128°). Ligands $\eta\text{-ONp}$ en rouge (Ti-O = 178-180 pm et Ti-O-C = 148-156°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Une autre forme hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCHCl}_2)_6]$ toujours centrosymétrique (figure I.9) mais cristallisant dans le groupe spatial C2/c fut ensuite caractérisée en 2000 par ajout d'une solution d'acide dichloroacétique $\text{Cl}_2\text{CH-COOH}$ dans le toluène à une solution de tétraisopropoxyde de titane(IV) également dans le toluène à $R_m = 1$ [4]. En contraste avec les bilans précédents, aucune trace d'ester n'est détectée par spectroscopie IR dans les espèces volatiles. On détecte en revanche la présence d'une bande à 1165 cm^{-1} , caractéristique d'éther isopropylique. Dans ces conditions, un autre bilan réactionnel non hydrolytique doit être écrit autorisant la formation d'une structure hexaprismane à $R_m = 1$:



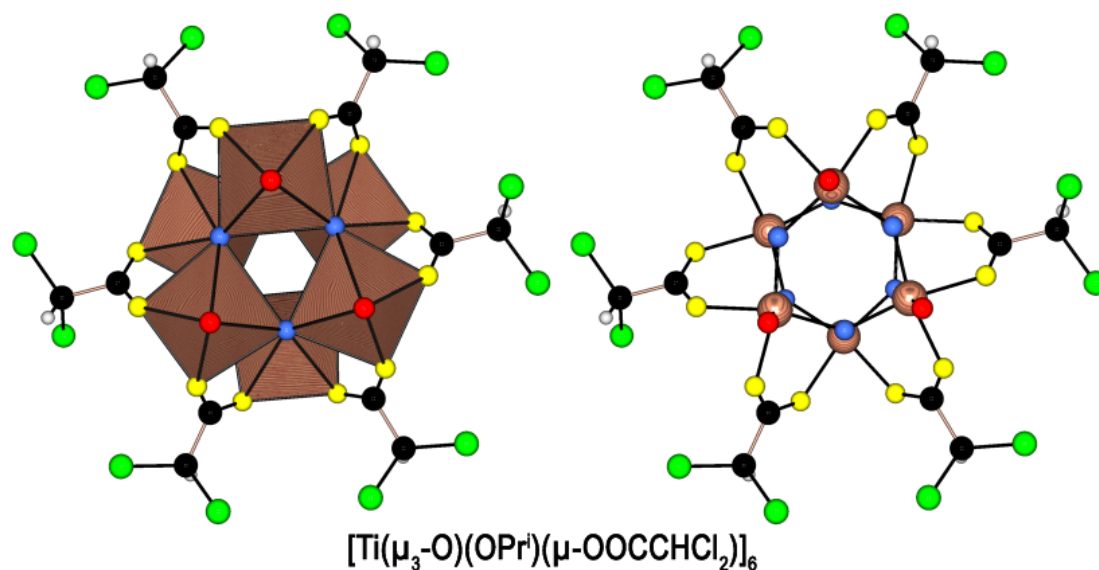


Figure I.9: Forme hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial $C2/c$, $Z = 4$, code CSD MEKQAU) obtenue par réaction entre l'acide dichloroacétique et une solution d'isopropoxyde de titane dans le toluène à $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 187\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 216\text{-}218$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCHCl}_2$ en jaune ($\text{Ti-O} = 206\text{-}209$ pm et $\text{O-C-O} = 126\text{-}128^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 174\text{-}175$ pm et $\text{Ti-O-C} = 146\text{-}147^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

En 2002, notre laboratoire a réussi à obtenir une forme hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph})]_6$ toujours centro-symétrique (figure I.10) cristallisant dans le groupe spatial $P-1$ par ajout d'une solution d'acide phénylacétique $\text{PhCH}_2\text{-COOH}$ dans l'acétone à une solution de tétraisopropoxyde de titane(IV) dans l'isopropanol à $R_m = 3/2$ [5]. Ceci démontre donc que le toluène ou le benzène ne sont pas les seuls solvants où ce type de structure hexaprismane est susceptible d'apparaître.

Une année plus tard, en 2003, la forme hexaprismane est de nouveau apparue en ajoutant du tétra-n-propoxyde de titane(IV) à une suspension d'un complexe tétranucléaire $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OOCPh})_8(\text{py})_8]$ dans le toluène à reflux [6]. Le composé $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{ONp})(\mu\text{-OOCPh})]_6$ (figure I.11) se forme après refroidissement et ajout de néopentanol. Vu le mode de synthèse assez particulier, il est impossible de donner un rapport R_m pour cette synthèse.

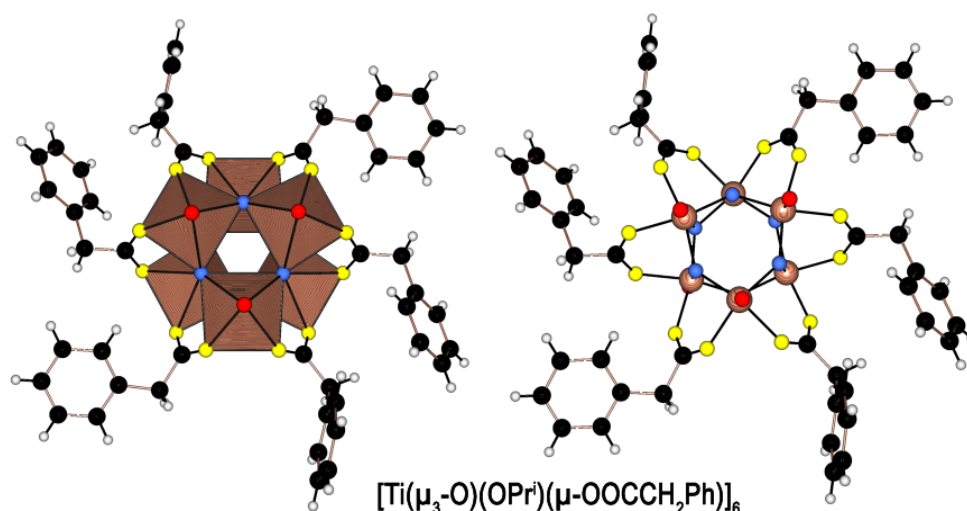


Figure I.10: Forme hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, code CSD LUXDOX) obtenue par réaction entre l'acide phénylacétique et une solution d'isopropoxyde de titane dans un solvant mixte acétone/isopropanol à $R_m = 3/2$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 189\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 217\text{-}218$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 206\text{-}208$ pm et $\text{O-C-O} = 126\text{-}128^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}178$ pm et $\text{Ti-O-C} = 142\text{-}151^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

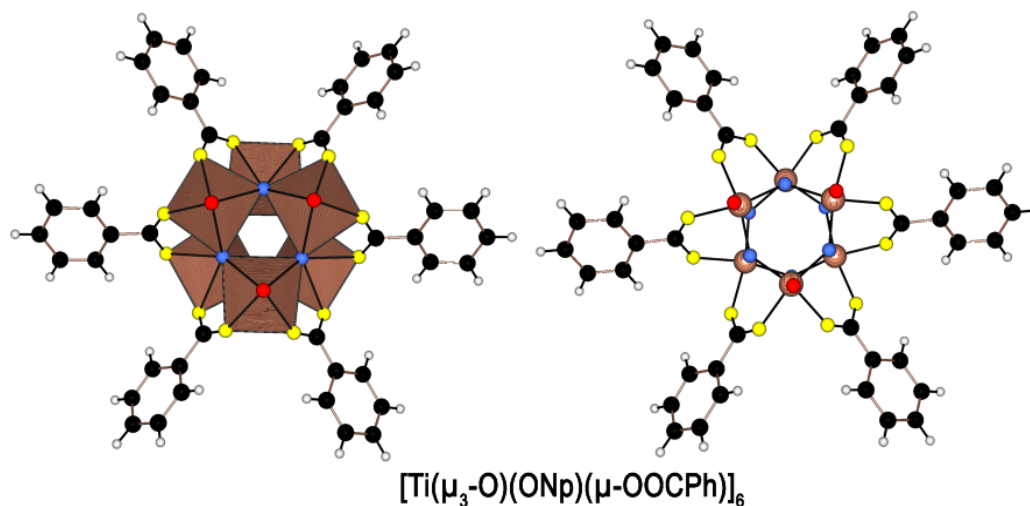


Figure I.11: Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial R-3, $Z = 9$, code CSD AJIMAH) obtenue par réaction de $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$ avec le complexe polynucléaire $[\text{Fe}_4(\mu_3\text{-O})_2(\text{OOCPh})_8(\text{py})_8]$ dans le toluène à reflux en présence de néopentanol. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 99\text{-}135^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 188\text{-}192$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 214\text{-}215$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCPh}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 202\text{-}210$ pm et $\text{O-C-O} = 124\text{-}127^\circ$). Ligands $\eta\text{-ONp}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}179$ pm et $\text{Ti-O-C} = 144\text{-}150^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

En 2004, le groupe de P. Piszczek à la recherche de nouveaux précurseurs CVD de TiO_2 isole aussi la forme hexaprismane en ajoutant de l'acide triméthylacétique Me_3CCOOH en solution dans le toluène à de l'isopropoxyde de titane(IV) dans le toluène sans reflux [7]. Le composé $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCMe}_3)]_6$ (figure I.12) se forme lorsqu'un rapport molaire $R_m = 1$ est employé alors pour $R_m = 2$ rien ne cristallise. On notera que l'emploi de néopentyloxyde de titane avec le même rapport molaire $R_m = 1$ conduit après réaction à un dimère sans ponts oxo $[\text{Ti}_2(\text{ONp})_6(\mu\text{-OOCCMe}_3)_2]$ [2].

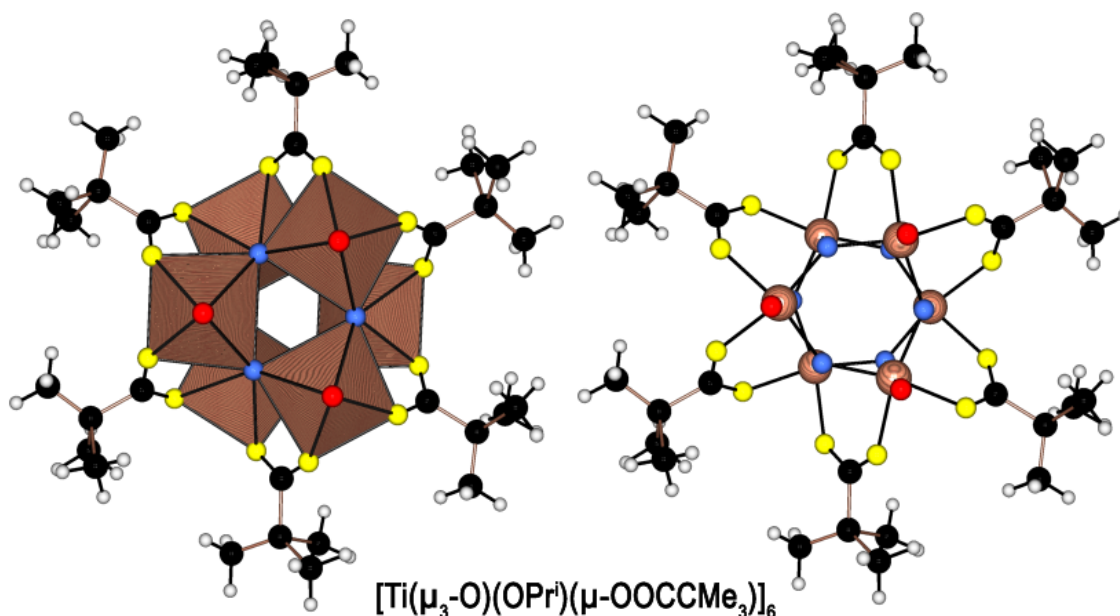


Figure I.12: Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial R-3, $Z = 1$, code CSD EBEHAV) obtenue par réaction entre l'acide triméthylacétique et une solution d'isopropoxyde de titane le toluène à $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 188\text{-}189$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 214$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCMe}_3$ en jaune ($\text{Ti-O} = 205$ pm et $\text{O-C-O} = 124,5^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175$ pm et $\text{Ti-O-C} = 157^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

En 2006, le groupe de M.C. Jennings spécialisé dans les synthèses sol-gel en milieu supercritique isole encore la forme hexaprismane en mélangeant à $R_m = 4/3$ de l'acide acétique et de l'isopropoxyde de titane(IV) avec du dioxyde de carbone en conditions supercritiques [8]. Deux types de structures sont alors obtenues, l'une correspondant à la forme birutilane $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\mu\text{-$

$\text{OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCCH}_3)_8$ connue depuis 1990 [9] et l'autre au composé $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCH}_3)]_6$ identifié par RMN en 1998 [3] mais dont la structure cristalline demeurait inconnue.

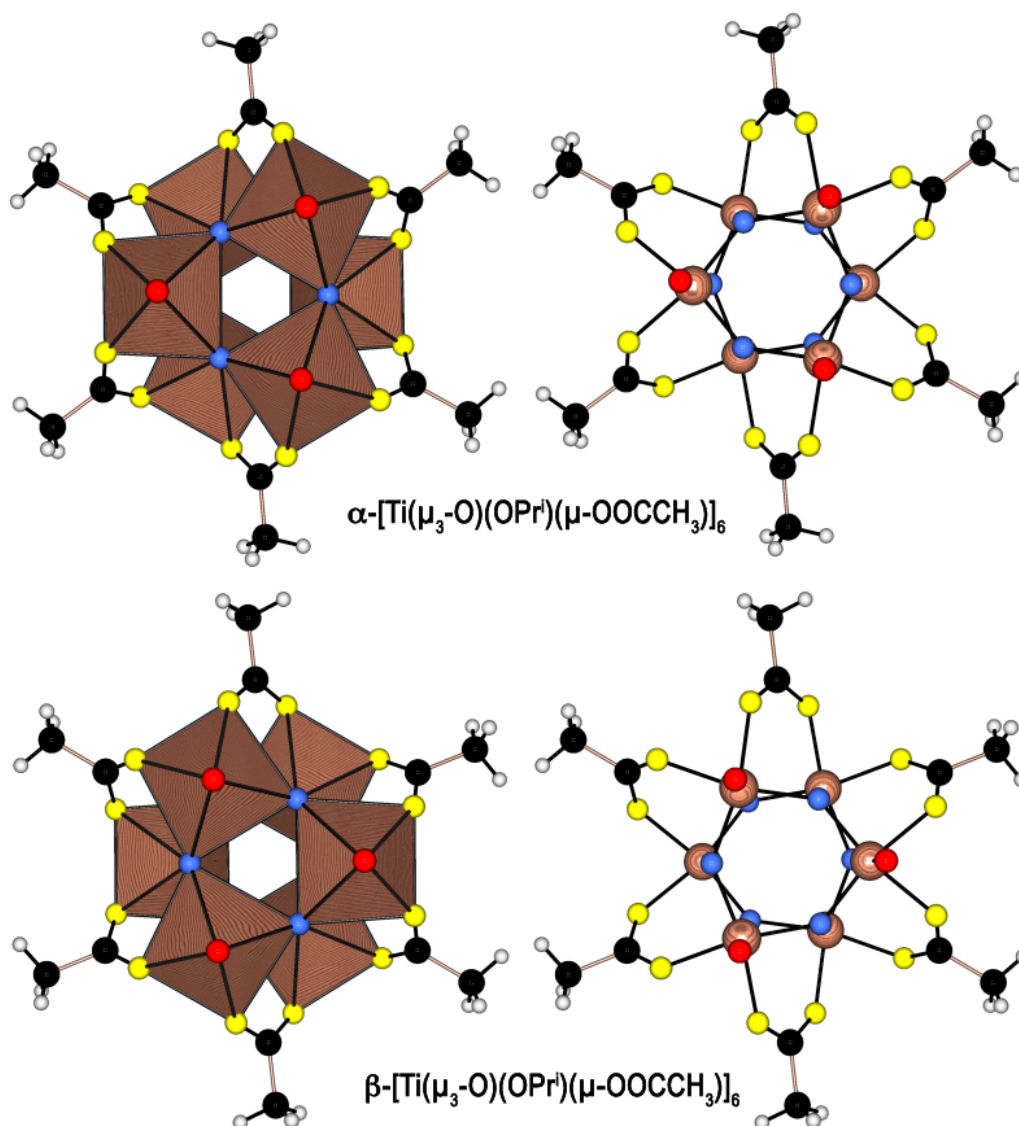


Figure I.13: Structures hexamères $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 2$, code CSD TECPOH) identifiables dans la maille du produit obtenu en mélangeant à $R_m = 4/3$ de l'acide acétique et de l'isopropoxyde de titane(IV) avec du dioxyde de carbone en conditions supercritiques. En haut, structure basée sur atomes Ti1, Ti2 et Ti3. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}135^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 187\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 216\text{-}217$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ en jaune ($\text{Ti-O} = 204\text{-}206$ pm et $\text{O-C-O} = 123\text{-}125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 174\text{-}176$ pm et $\text{Ti-O-C} = 155\text{-}157^\circ$). En bas, structure basée sur atomes Ti4, Ti5 et Ti6. Ponts μ_3 -oxo en rouge de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}135^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 188\text{-}190$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 215\text{-}218$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ en jaune ($\text{Ti-O} = 205\text{-}206$ pm et $\text{O-C-O} = 124\text{-}126^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 145\text{-}163^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La figure I.13 montre cette structure présentant deux motifs hexaprismane non-équivalents dans sa maille. On notera que l'un des groupements isopropoxyde terminaux de l'isomère β est trouvé désordonné sur deux positions (45 et 55%). Durant sa thèse, Hamid Senouci a réussi à faire cristalliser cette structure hexaprismane sans emploi de conditions supercritiques en portant au reflux pendant 6h un mélange d'isopropoxyde de titane et d'acide acétique dans un rapport $R_m = 6/5$. Le produit ainsi obtenu cristallise aussi dans le groupe spatial P-1 mais avec une maille légèrement plus réduite (différence de 66 \AA^3) que la précédente. La structure présente aussi deux motifs non-équivalents dans sa maille caractérisés par des distances Ti-O dans la gamme 176-178 pm pour les groupements OPr^i terminaux (angles Ti-O-C dans la gamme $145\text{-}161^\circ$). Les ponts acétate sortent dans la gamme 205-207 pm (angles O-C-O = $124\text{-}125^\circ$) tandis que les ponts μ_3 -oxo sont trigonaux (Ti-O-Ti = $100\text{-}135^\circ$) et présentent deux liaisons courtes dans la gamme 188-192 pm et une longue dans la gamme 215-217 pm. Un désordre structural est également trouvé pour l'isomère β impliquant quatre groupements isopropoxy terminaux sur les six qui présentent des taux d'occupation de 50-50% pour le premier et 44%-56% pour le second.

Pour conclure cette revue des structures de type hexaprismane, nous citerons trois nouveaux exemples obtenus lors de mon DEA et repris par Hamid Senouci dans sa thèse. Le premier composé de formule $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OEt})(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph})]_6$ a été obtenu en mélangeant à $R_m = 1$ l'éthoxyde de titane avec l'acide phénylacétique en solution dans l'acétone ou dans un mélange à 20 vol% de dioxane dans le toluène avec un taux d'hydrolyse $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 1$. Ce composé qui cristallise dans le groupe spatial P-1 avec $Z = 1$ (voir la figure I.10 pour la structure du dérivé isopropoxy isostructural de ce composé) se caractérise par des distances Ti-O dans la gamme 176-177 pm pour les groupements OEt terminaux (angles Ti-O-C dans la gamme $141\text{-}158^\circ$). Les ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph}$ sortent dans la gamme 202-209 pm (angles O-C-O = 125°) tandis que les ponts μ_3 -oxo trigonaux (Ti-O-Ti = $100\text{-}135^\circ$) présentent deux liaisons courtes dans la gamme 187-192 pm et une nettement plus longue dans la gamme 214-215 pm.

Avec les mêmes conditions ($R_m = 1$, $h = 1$) et en utilisant une solution d'acide diphénylacétique dans le dioxane, nous avons obtenu (figure I.14) le complexe analogue $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OEt})(\mu\text{-OOCCHPh}_2)]_6$ qui cristallise aussi dans le groupe spatial P-1 avec $Z = 1$ (structure centro-symétrique).

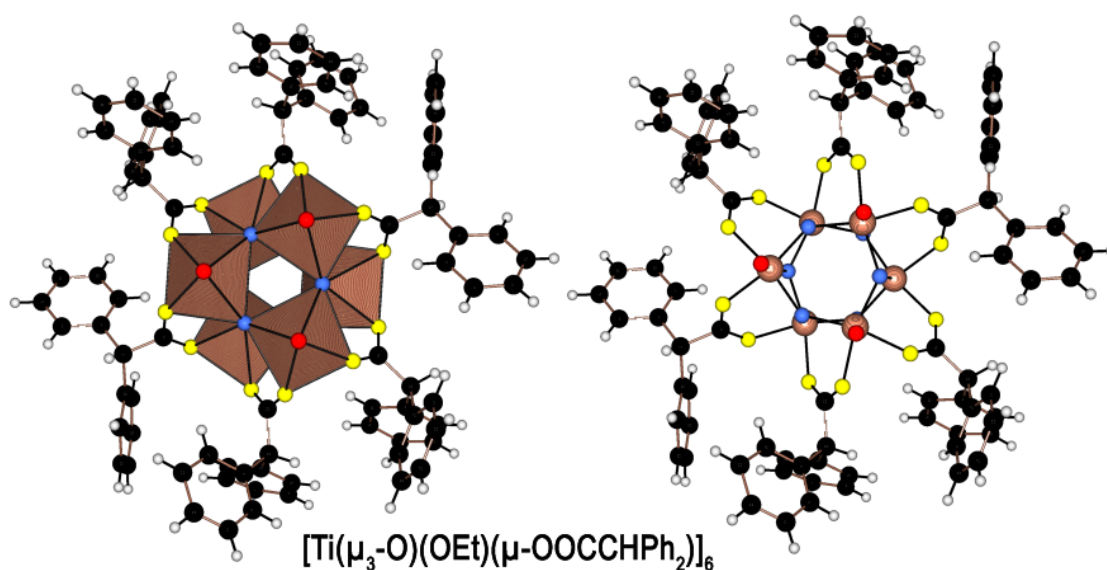


Figure I.14: Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, thèse H. Senouci et DEA M. Yaakoub) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide diphenylacétique en solution dans le dioxane à $R_m = 2$ et $h = 2/3$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 188\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 215\text{-}217$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCHPh}_2$ en jaune ($\text{Ti-O} = 205\text{-}207$ pm et $\text{O-C-O} = 124\text{-}125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 144\text{-}150^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Enfin pour obtenir une version isopropoxy de ce complexe, nous avons dû travailler à $R_m = 2$ et $h = 2/3$ toujours en solution dans le dioxane. Le composé cristallise toujours dans le groupe spatial P-1 avec $Z = 1$ (structure centro-symétrique) et se caractérise par des distances Ti-O dans la gamme 175-176 pm pour les groupements OPr^i terminaux (angles Ti-O-C dans la gamme 141-160°). Les ponts diphenylacétate sont trouvés dans la gamme 204-208 pm (angles O-C-O = 124-125°) avec des ponts μ_3 -oxo trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}134^\circ$) présentant deux liaisons courtes dans la gamme 187-192 pm et une longue dans la gamme 216-217 pm.

Le tableau I.1 fait le bilan des 12 structures hexaprismane discutées dans ce chapitre. On remarque que cet assemblage peut être extrêmement symétrique (symétrie -3 avec tous les octaèdres TiO_6 équivalents), centro-symétrique (symétrie -1 avec octaèdres TiO_6 équivalents par paires) ou bien complètement asymétrique (tous les octaèdres TiO_6 non-équivalents). Avec le groupement carboxylate le moins encombré (ligand formate), il y a systématiquement inclusion d'une molécule de solvant dans la structure.

R'	R	pK _a	Solvant	R _m	h	Groupe	Z	Symétrie	Inclusion
H ^[1]	Pr ¹	3,8	C ₇ H ₈	2	0	P2 ₁ /c	4	1	C ₇ H ₈
H*	Pr ¹	3,8	C ₆ H ₆	1	0	P-1	2	-1	C ₆ H ₆
o-C ₆ H ₄ OPh ^[3]	Et	3,5	C ₇ H ₈	2	0	P-1	1	-1	-
CHMe ₂ ^[2]	Np	4,9	C ₇ H ₈	1	0	P-1	1	-1	-
CHCl ₂ ^[4]	Pr ¹	1,4	C ₇ H ₈	1	0	C2/c	4	-1	-
CH ₂ Ph ^[5]	Pr ¹	4,3	Me ₂ CO	3/2	0	P-1	1	-1	-
CH ₂ Ph**	Et	4,3	Me ₂ CO	1	1	P-1	1	-1	-
Ph ^[6]	Np	4,2	^t BuCH ₂ O H	?	0	R-3	9	-1	-
CMe ₃ ^[7]	Pr ¹	5,0	C ₇ H ₈	1	0	R-3	1	-3	-
CH ₃ ^[3]	Pr ¹	4,8	CO ₂	4/3, 6/5	0	P-1	2	-1	-
CHPh ₂ **	Et	3,9	dioxane	1	1	P-1	1	-1	-
CHPh ₂ **	Pr ¹	3,9	dioxane	2	2/3	P-1	1	-1	-

Tableau I.1 : Les douze structures de type hexaprismane considérées dans ce chapitre formées par réaction entre un acide carboxylique R'COOH et un alcoxyde de titane Ti(OR)₄. R_m = R'COOH/Ti(OR)₄ est le rapport molaire de synthèse et h = H₂O/Ti(OR)₄, le taux d'hydrolyse (eau ajoutée sous forme liquide). * Structure obtenue dans ce travail. ** Thèse de A. Senouci.

Au moins 3 mécanismes semblent impliqués dans l'auto-assemblage de la structure hexaprismane:

- i) Hydrolyse/condensation directe avec élimination d'alcools ROH
- ii) Estérification avec formation d'esters R'COOR
- iii) Oxolation directe avec formation d'éthers ROR

Cette grande variété de chemins de condensation explique la très grande variabilité du rapport molaire de synthèse R_m (quasiment toute valeur entre 1 et 2) et du temps de cristallisation (entre une nuit et plusieurs mois) qui peuvent être utilisés pour isoler cette espèce. Le solvant semble jouer un rôle assez négligeable puisque cette structure est obtenue en travaillant aussi bien dans le toluène, dans le benzène, dans le dioxane, dans l'acétone que dans l'alcool. La structure semble elle-même assez versatile puisqu'elle permet d'accueillir à sa périphérie une grande variété d'acides carboxylique en position pontante. On remarquera aussi qu'avec une gamme de pK_a

s'étendant de 1,4 à 5,0, l'acidité du ligand carboxylique n'est pas un paramètre très pertinent pour comprendre l'auto-assemblage de la forme hexaprismane. La même remarque peut être faite en ce qui concerne le rôle de l'encombrement stérique qui est nul pour HCOOH et relativement important pour Me₃CCOOH. Ce dernier point fait d'ailleurs l'objet de la suite de l'étude.

3. Réaction entre l'acide triphénylacétique et les alcoxydes de titane

3.1 Travaux antérieurs

Au cours de mon DEA et dans le prolongement des thèses d'Adel Rammal et d'Hamid Senouci, le laboratoire s'est intéressé à la série Ph_xCH_{3-x}COOH qui n'avait fait l'objet d'aucune étude antérieure. Le terme x = 3 (acide triphénylacétique) de cette série s'est révélé être un système riche de potentialité en raison d'un pK_a = 3,4 plus acide que celui de l'acide formique (pK_a = 3,9) et d'un encombrement stérique nettement plus important que celui de l'acide triméthylacétique dont le pK_a = 5,0 est au contraire plus basique que celui de l'acide formique.

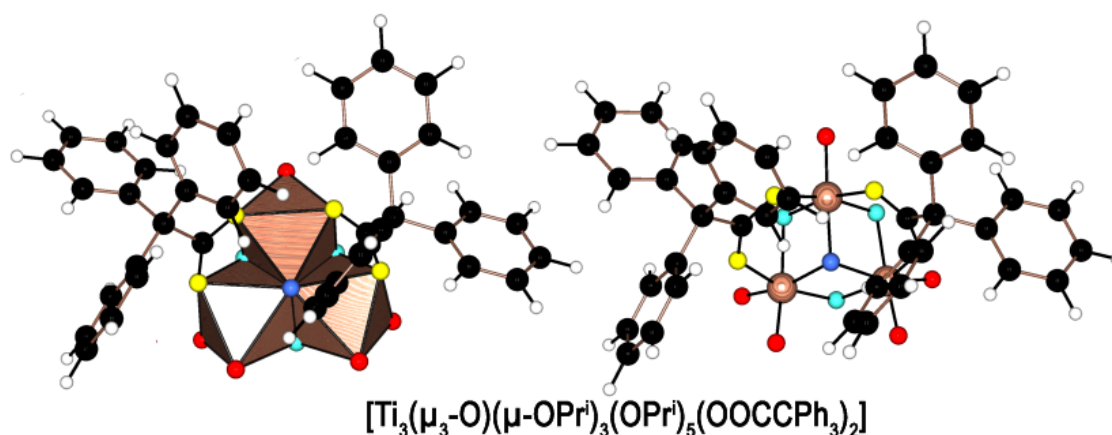


Figure I.15: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$ de type hémicubane (groupe spatial P-1, Z = 2, code CSD FAMRUH) obtenue par réaction entre $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et l'acide triphénylacétique en solution dans un mélange 50 vol% acétone/isopropanol à $R_m = 1/2$. Pont μ_3 -oxo tétraédrique en bleu (Ti-O-Ti = 104-105°, Ti-O = 193, 196 et 200 pm). Ponts μ -OCCPh₃ en jaune (O-C-O = 125° et Ti-O = 209 pm). Ponts μ -OPrⁱ en turquoise symétriques en *trans* de μ -OCCPh₃ (Ti-O = 201-203 pm et Ti-O-Ti = 103°) et asymétriques en *trans* de η -OPrⁱ (Ti-O = 192-220 pm et Ti-O-Ti = 96-98°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 176-182 pm et Ti-O-C = 139-162°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Un premier complexe $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_5(\text{OCCPh}_3)_2]$ (figure I.15) a pu ainsi être synthétisé [10] en ajoutant de l'isopropoxyde de titane à de l'acide triphénylacétique dissous dans un mélange à 50 vol% d'acétone et d'isopropanol. Les cristaux sont obtenus à $R_m = 1/2$ au bout d'une nuit. On retrouve ici dans une version moléculaire la forme hémicubane de la figure I.5, brique de base des polymorphes $\text{TiO}_2(\text{R})$ et $\text{TiO}_2(\text{H})$. L'encombrement stérique de ce ligand se manifeste pour sa part par le fait que pour $R_m = 1$ dans l'acétone, on n'obtient pas une structure hexaprismane mais plutôt une structure cubane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\text{OCCPh}_3)]_4$ de groupe spatial $\text{Fdd}2$ avec $Z = 8$ (figure I.16).

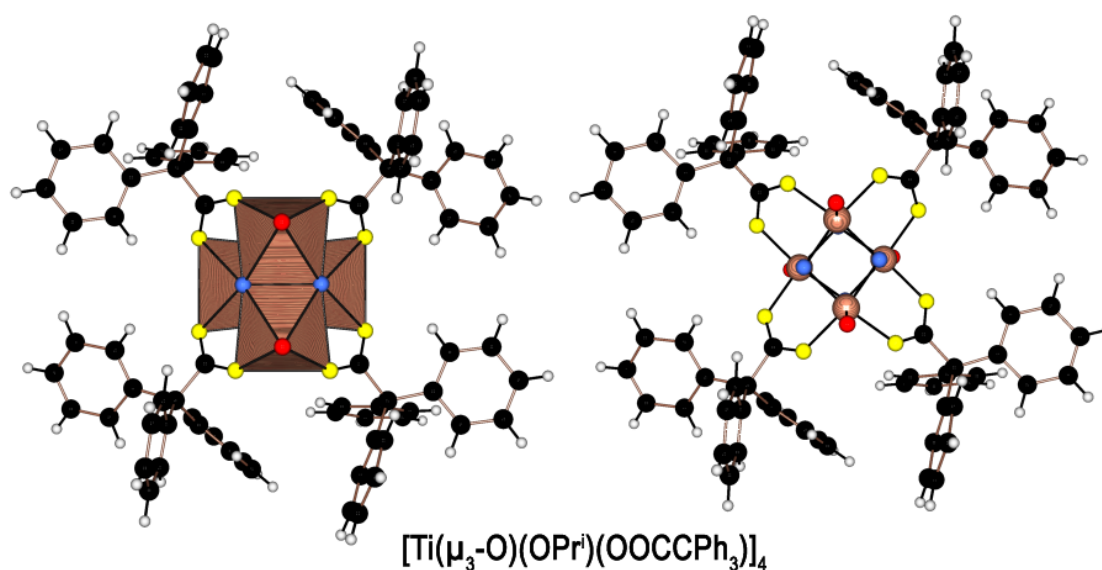


Figure I.16: Structure tétramère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_4$ de type cubane (groupe spatial $\text{Fdd}2$, $Z = 8$, thèse H. Senouci et DEA M. Yaakoub) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide triphénylacétique en solution dans l'acétone à $R_m = 1$. Ponts $\mu_3\text{-oxo}$ en bleu de type tétraédrique ($\text{Ti-O-Ti} = 97\text{-}98^\circ$, $2\times\text{Ti-O} = 192\text{-}193$ pm et $1\times\text{Ti-O} = 209\text{-}212$ pm). Ponts $\mu\text{-OCCPh}_3$ en jaune ($\text{Ti-O} = 205\text{-}207$ pm et $\text{O-C-O} = 124\text{-}125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 154\text{-}157^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Les quatre groupements isopropoxy terminaux sont trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation 50%-50% pour deux d'entre eux et 75%-25% pour les deux autres. La figure I.17 montre les deux trimères de type hémicubane qui peuvent être obtenus en

supprimant un octaèdre TiO_6 de cet assemblage de type cubane, indiquant que cette géométrie est fondamentalement différente de la géométrie butterflane où une telle ablation conduit soit à un trimère de type hémicubane, soit à un trimère de type anatasane.

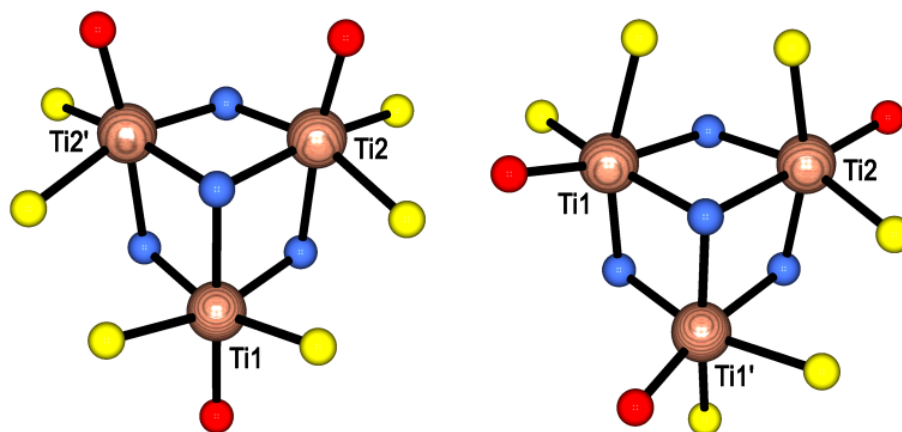


Figure I.17: Les deux trimères $\{Ti_3O_{13}\}$ avec partage d'arêtes faciales (type hémicubane) identifiables dans la forme cubane $[Ti_4O_4(OR)_4(OOCCPh_3)_4]$. Code des couleurs : bois = atomes de titane, rouge = groupements OR terminaux, bleu = ponts μ_3 -oxo et jaune = groupements triphénylacétate pontants.

Toujours dans le cadre de mon DEA nous avons observé un phénomène peu banal concernant l'évolution dans le temps de cristaux de la forme cubane laissés au contact de leur solution mère. Ainsi, alors que le composé de type cubane donne naissance à des cristaux incolores transparents, nous avons observé dans le pilulier de synthèse au bout d'environ un mois de vieillissement l'apparition de cristaux de couleur rouge. Une analyse par diffraction des rayons X a révélé l'existence d'une nouvelle espèce également tétramère mais présentant un enchaînement plan d'octaèdres TiO_6 . Ce type d'enchaînement sera appelé « brucitane » puisque dans sa version $\{M_4(OH)_{16}\}$ il donne naissance à un feuillet de type brucite. Cette topologie bien connue dans la chimie des alcoxydes de titane fut identifiée dès 1963 dans la structure de $Ti(OEt)_4$ [11], puis en 1965 dans la structure de $Ti(OMe)(OEt)_3$ [12] et enfin en 1968 dans la structure de $Ti(OMe)_4$ [13]. L'analyse aux rayons X a aussi révélé l'existence d'un ligand auto-assemblé tridenté de type « énolate » lié directement au titane. Ici aussi, l'apparition d'un tel ligand dans un milieu réactionnel où coexistent de l'isopropoxyde de titane, de l'isopropanol et de l'acétone n'est pas une surprise. En effet, en 1997, le groupe de Robin Whyman a pu montrer que la réaction de $Ti(OPr^i)_4$ avec l'acétone dans des conditions anhydres conduisait à l'auto-

assemblage d'un trimère à pont μ_3 -oxo de formule $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_3(\text{OPr}^i)_4\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\mu_3\text{-O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}]$ représenté en figure I.18 [14]. La même structure fut aussi caractérisée en 1999 par le groupe de C. Sanchez [15]. Au laboratoire, cette structure a été baptisée « bipyramidane », puisqu'elle contient un anneau à trois atomes de titane et trois ponts μ -OR mais stabilisé ici par deux ponts μ_3 -O en vis-à-vis, générant de ce fait une bipyramide à base triangulaire.

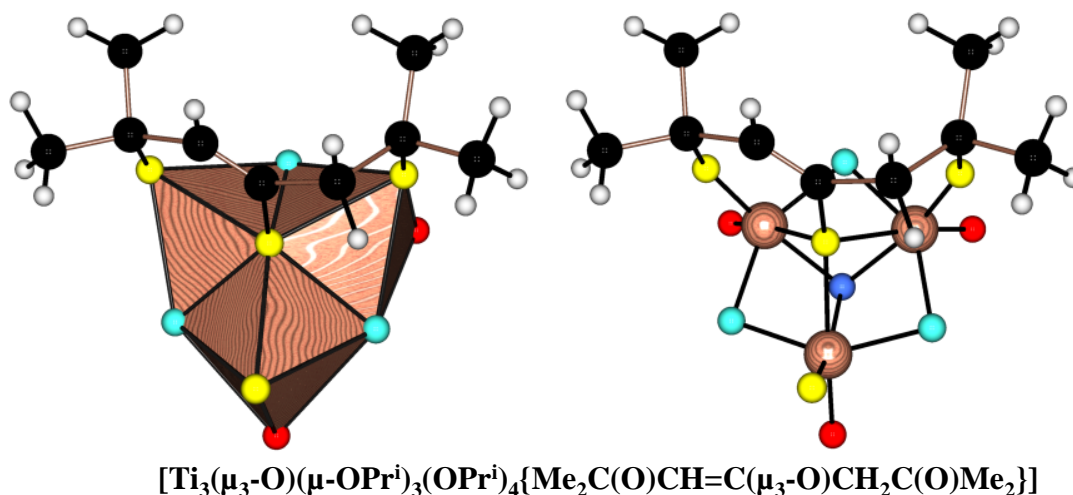


Figure I.18: Trimère de type bipyramidane $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_7(\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2)]$ (groupe spatial R-3m, Z = 2, code CSD NIMSOR) obtenu par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acétone en conditions anhydres. Pont μ_3 -oxo en bleu de type tétraédrique (Ti-O-Ti = 98° , $3 \times \text{Ti-O} = 197$ pm. Ligand μ_3, η^2 -2,6-diméthyl-3-hepten-2,4,6-triol en jaune (Ti- μ_3 -O = 220 pm, Ti-O-Ti = 85° , Ti- η -O = 179 pm et Ti-O-C = 146°). Ponts μ -OPrⁱ en turquoise (Ti-O = 203 pm et Ti-O-Ti = 94°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 178-180 pm et Ti-O-C = 145°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La figure I.19 montre la structure « brucitane » de notre composé qui se formule $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\mu\text{-O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}(\mu\text{-OOCPh}_3)]_2$ et cristallise dans le groupe spatial P-1 avec Z = 1. On notera que le pont μ_3 -oxo de cette structure présente une asymétrie inverse de celle observée dans les formes hexaprismane ou cubane avec une liaison Ti-O courte et deux plus longues. Au niveau de l'assemblage des octaèdres TiO_6 , la figure I.20 montre que cette forme brucitane contient deux types de trimères, l'un de type hémicubane comme dans les formes cubane et butterflane et l'autre de type linéaire coudé de type « spirane » non identifié à

ce jour comme espèce moléculaire isolée mais facilement identifiable dans la structure de TiO₂ anatase.

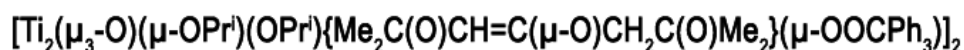
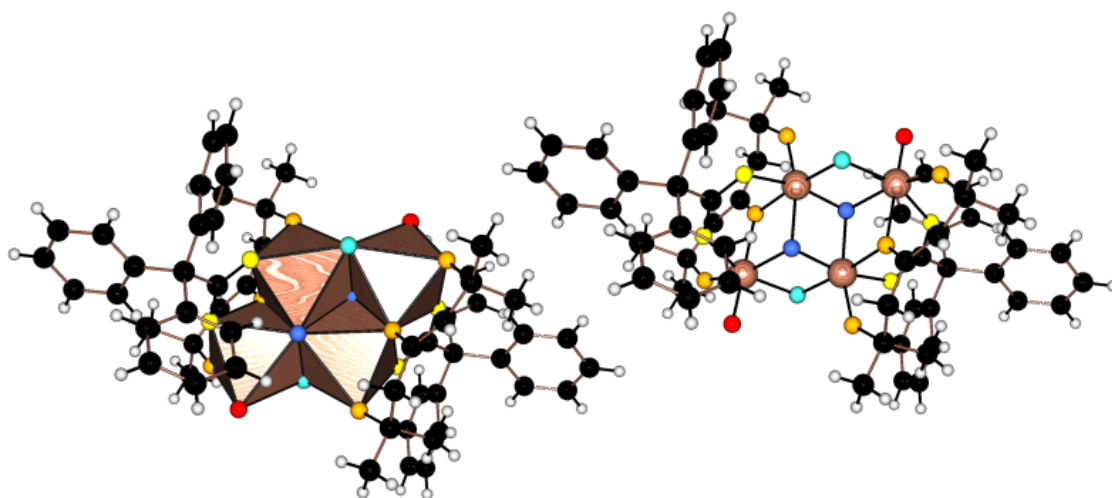


Figure I.19: Structure tétramère $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OPr}^i)\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{OOCR}')]_2$ de type brucitane (groupe spatial P-1, Z = 1, DEA M. Yaakoub et thèse H. Senouci) obtenue après un mois de vieillissement par réaction entre l'isopropoxyde de titane, l'acétone et l'acide triphénylacétique à $R_m = 1$. Pont μ_3 -oxo en bleu de type tétraédrique (Ti-O-Ti = 98°, 1×Ti-O = 188 pm et 2×Ti-O = 200-204 pm). Ligand μ, η^2 -2,6-diméthyl-3-hepten-2,4,6-triol en orange (Ti- μ -O = 201-211 pm, Ti-O-Ti = 100°, Ti- η -O = 181 pm et Ti-O-C = 137-143°). Ponts μ -OOCPh₃ en jaune (Ti-O = 208-210 pm et O-C-O = 125°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 178 pm et Ti-O-C = 154°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Dans ce contexte de compétition entre ligand énolate obtenu par condensation de l'acétone en présence d'isopropoxyde de titane et imposant une géométrie plane et acide triphénylacétique stériquement encombré favorisant une géométrie tétraédrique de type cubane, nous nous sommes posé deux questions.

i) L'utilisation d'isopropoxyde de titane est-elle une condition *sine qua none* pour former le ligand énolate *in situ*?

ii) Au cas où le ligand énolate se formerait aussi en présence d'éthoxyde ou de butoxyde de titane, obtiendrait-on le même type de structure brucitane?

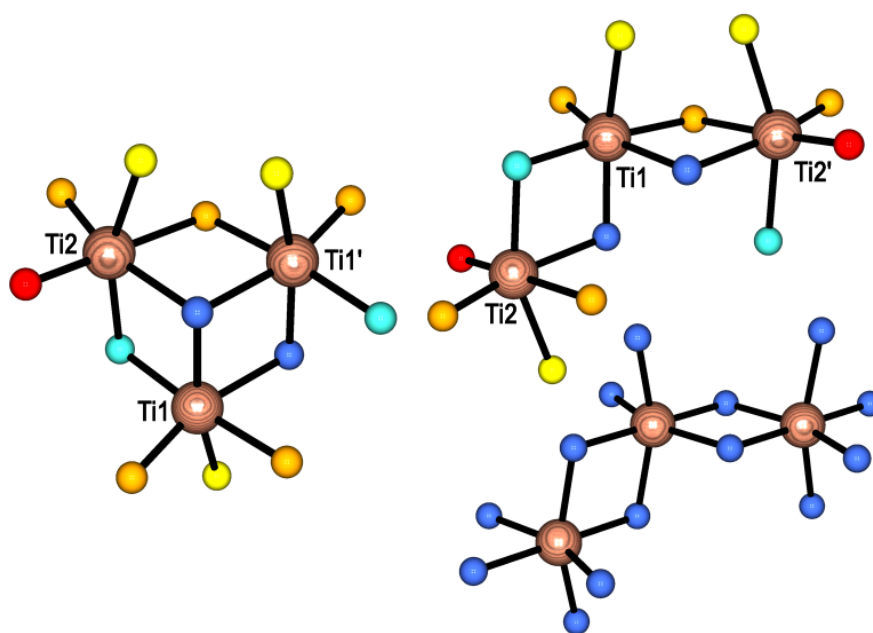


Figure I.20: Les deux trimères cyclique $\{Ti_3O_{13}\}$ (à gauche) et linéaire coudé $\{Ti_3O_{14}\}$ (en haut à droite) identifiables dans la forme brucitane. En bas à droite un trimère linéaire coudé $\{Ti_3O_{14}\}$ de type spirane extrait de la structure TiO_2 anatase. Code des couleurs : bois = atomes de titane, rouge = groupements isopropoxo terminaux, orange = groupement 2,6-diméthyl-3-hepten-2,4,6-triol pontant, jaune = groupements triphénylacétate pontants, bleu = pont μ_3 -oxo, turquoise = ponts isopropoxo, noir = atomes de carbone et gris = atomes d'hydrogène.

3.2 Résultats expérimentaux

a) Synthèses

Les expériences menées avec le n-butoxyde de titane (prises de 0,62 ml) se sont avérées peu concluantes. Pour $R_m = 1$ et en présence de 20 ml d'acétone, on obtient des cristaux au bout de 5 jours, mais ils ne sont pas d'une qualité suffisante pour la diffraction des RX et trop peu solubles dans les solvants ordinaires pour une étude RMN. Pour $R_m = 2/5$ et en présence de 7,5 ml d'acétone, on observe la cristallisation de l'acide triphénylacétique après 3 jours. Nous avons eu plus de succès avec l'éthoxyde de titane (prises de 0,4 ml). Pour $R_m = 1$ et en présence de 18 ml d'acétone, on obtient des cristaux de mauvaise qualité pour la diffraction des rayons X et insolubles dans le chloroforme ou le dichlorométhane. En revanche pour $R_m = 2/5$ des cristaux de bonne qualité sont obtenus. Le mode opératoire pour obtenir ces cristaux consiste à solubiliser, dans un pilulier, 0,21g (0,72 mmol) d'acide triphénylacétique dans l'acétone et à ajouter en sac à

gants, 0.4ml (1.75 mmol) de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. Après 10 min d'agitation à température ambiante, on laisse reposer pour cristallisation. Au bout de six jours, on observe la formation de cristaux (2) incolores.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (2)

La taille du cristal utilisé pour la diffraction est $0,08 \times 0,08 \times 0,06 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0.692 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{Mo K}\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à une température de $173(2) \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise 1.95 et 27.28° . Le composé cristallise dans le système triclinique avec le groupe d'espace $P-1$ et avec les paramètres de mailles: $a = 11.7693(6) \text{ \AA}$, $b = 12.1029(6) \text{ \AA}$, $c = 19.3179(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 89.5110(10)^\circ$, $\beta = 81.5140(10)^\circ$, $\gamma = 63.8820(10)^\circ$. Le volume de la maille est $V = 2438.7(2) \text{ \AA}^3$ avec une formule brute $\text{Ti}_8\text{O}_{29}\text{C}_{85}\text{H}_{108}$ ($Z = 1$, P.M. = $1976.91 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.346 \text{ g.cm}^{-3}$). 20615 réflexions ont été enregistrées (10778 uniques) et 7512 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F (553 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,07570$, $R_w = 0,2200$ et $\text{GOF} = 1,058$.

L'entité moléculaire est un octamère de type β -dibrucitane, puisque formé par association de deux tétramères de type brucitane par partage d'arêtes (figure I.21). Sur le plan structural, le complexe se formule $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_3(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCPh}_3)\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{-CH}=\text{C}(\mu\text{-O})\text{-CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}]_2$. Deux des six groupements éthoxy terminaux sont trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%.

3.3 Discussion

La modification chimique des alcoxydes de titane par l'acide triphénylacétique se distingue par l'absence de formes hexaprismane ou birutilane habituellement rencontrées avec les autres acides carboxyliques et s'articule nettement autour de la forme hémicubane présente aussi bien dans la forme cubane que dans la forme brucitane. L'encombrement stérique élevé procuré par le ligand triphénylacétate est bien illustré par le fait que la forme hémicubane s'exprime ici comme une entité moléculaire isolée, non associée à d'autres polyèdres comme dans les formes butterflane, cubane ou brucitane. On remarquera aussi que parmi les autres structures contenant des trimères isolés de formule similaire $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCR}')_2]$, aucune n'adopte cette forme hémicubane. Ces trimères isolés préfèrent en général adopter une géométrie de type β_1 -

anatasane comme illustré dans le cas de l'acide formique ($R' = H$) avec $R = ONp$ (voir figure I.3) et présentant un atome de titane en coordinence 5.

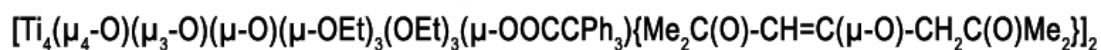
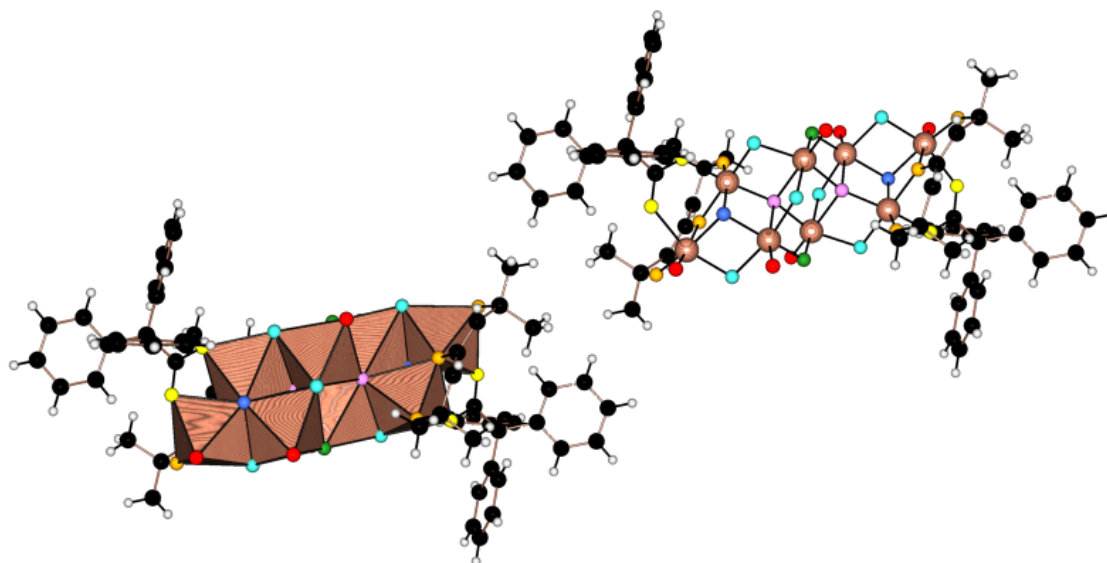


Figure I.21: Structure octamère $[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OR})_6\{\text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{Me}_2\}(\text{OOCR}')_2]$ de type β -dibrucitane (groupe spatial P-1, $Z = 1$) du composé (2) obtenu par réaction entre l'éthoxyde de titane, l'acétone et l'acide triphénylacétique à $R_m = 2/5$. Pont μ_4 -oxo pyramidal en violet (Ti-O = 194, 199, 214, 225 pm avec $5\times\text{Ti-O-Ti} = 90\text{-}101$ et $1\times\text{Ti-O-Ti} = 156^\circ$). Pont μ_3 -oxo de type tétraédrique en bleu (Ti-O = 194-198 pm et Ti-O-Ti = 106°). Pont μ -oxo en vert (Ti-O = 182-185 pm et Ti-O-Ti = 111°). Ligand μ,η^2 -2,6-diméthyl-3-hepten-2,4,6-triol en orange (Ti- μ -O = 198-213 pm, Ti-O-Ti = 101° , Ti- η -O = 179-180 pm et Ti-O-C = $139\text{-}140^\circ$). Ponts μ -OOCCPh₃ en jaune (Ti-O = 204-211 pm et O-C-O = 125°). Ponts μ -OEt en turquoise de type symétrique en *trans* de μ_4 -O (Ti-O = 199-200 pm et Ti-O-Ti = 104°) et asymétrique en *trans* de μ -OEt (Ti-O = 192-209 pm et Ti-O-Ti = $100\text{-}111^\circ$). Ligands η -OEt en rouge (Ti-O = 178-180 pm et Ti-O-C = $136\text{-}154^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

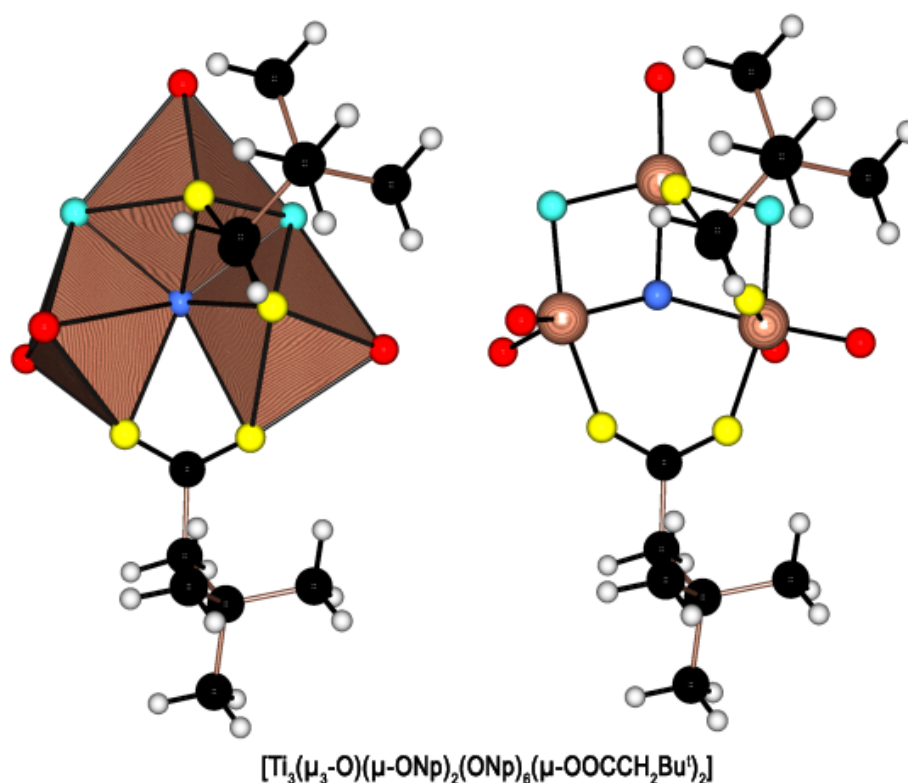


Figure I.22: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$ de type β_1 -anatasane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 4$, code CSD GOFWAZ) obtenue par réaction entre l'acide *tert*-butyl-acétique et une solution de néopentyloxyde de titane dans le toluène dans un rapport molaire $R_m = 2$. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu (Ti-O-Ti = 102-141°, $1 \times \text{Ti-O} = 185$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 198$ -204 pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t$ en jaune (O-C-O = 125° et Ti-O = 204 pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$, Ti-O = 213-216 pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$). Ponts $\mu\text{-ONp}$ en turquoise (Ti-O = 199-204 pm et Ti-O-Ti = 100-102°). Ligands $\eta\text{-ONp}$ en rouge (Ti-O = 179-181 pm et Ti-O-C = 136-147°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Cette préférence pour la forme β_1 -anatasane est bien illustrée par la structure du composé $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-ONp})_2(\text{ONp})_6(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t)_2]$ (figure I.22) obtenue en ajoutant de l'acide *tert*-butyl-acétique à du néopentyloxyde de titane en solution dans le toluène à $R_m = 2$ [2]. Ce même type d'assemblage β_1 -anatasane a aussi pu être obtenu en ajoutant de l'acide benzoïque au cluster $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_{10}]$ en solution dans le toluène à $R_m = 3/2$ conduisant au composé $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCPh})_2]$ (figure I.23) [16].

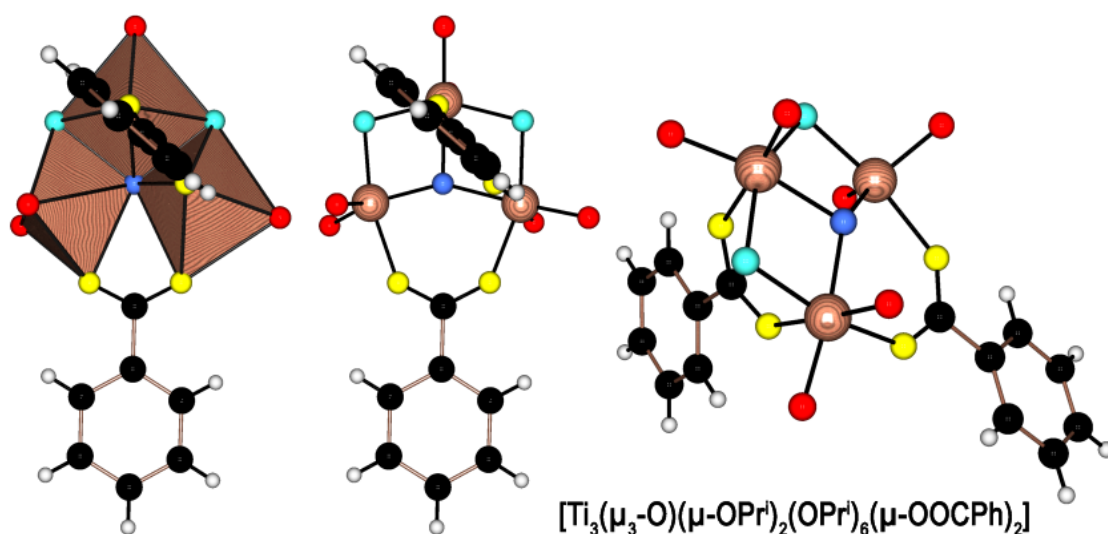


Figure I.23: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$ de type β_1 -anatasane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$, code CSD LURGIO) obtenue par réaction entre l'acide benzoïque et une solution de $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OPr}^i)_{10}]$ dans le toluène à $R_m = 3/2$. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu ($\text{Ti-O-Ti} = 104\text{-}142^\circ$, $1 \times \text{Ti-O} = 186 \text{ pm}$ et $2 \times \text{Ti-O} = 201 \text{ pm}$). Ponts μ -OOCPh en jaune ($\text{O-C-O} = 126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 205\text{-}207 \text{ pm}$ en *trans* de μ -OPrⁱ, $\text{Ti-O} = 214\text{-}216 \text{ pm}$ en *trans* de η -OPrⁱ). Ponts μ -OPrⁱ en turquoise ($\text{Ti-O} = 200\text{-}202 \text{ pm}$ et $\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}103^\circ$). Ligands η -OPrⁱ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}181 \text{ pm}$ et $\text{Ti-O-C} = 134\text{-}160^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Pour leur part T.J. Boyle et al. [2] ont montré qu'en ajoutant de l'acide acétique à du néopentyloxyde de titane en solution dans le toluène on obtenait également un trimère de stoechiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-ONp})_2(\text{ONp})_6(\mu\text{-OOCCH}_3)_2]$. La figure I.24 montre que l'on a plutôt affaire à la forme β_2 -anatasane ou l'atome de titane en coordinence 5 se trouve au centre de l'assemblage et non aux extrémités. L'un des six groupements ONp terminaux est trouvé désordonné sur deux positions avec un taux d'occupation de 50% pour chacun des sites. Cette stabilisation d'une coordinence cinq pour l'un des trois atomes de titane dans les topologies de type anatasane pourrait être liée à l'encombrement stérique relativement important apporté par le groupement *tert*-butyl des chaînes néopentyloxyde (acides HCOOH , $\text{Bu}^t\text{CH}_2\text{COOH}$, et PhCOOH) et dans une moindre mesure par les groupements *gem*-diméthyl des chaînes isopropoxy (acide PhCOOH). Toutefois, des exemples de topologie anatasane basées uniquement sur des octaèdres TiO_6 sont aussi disponibles.

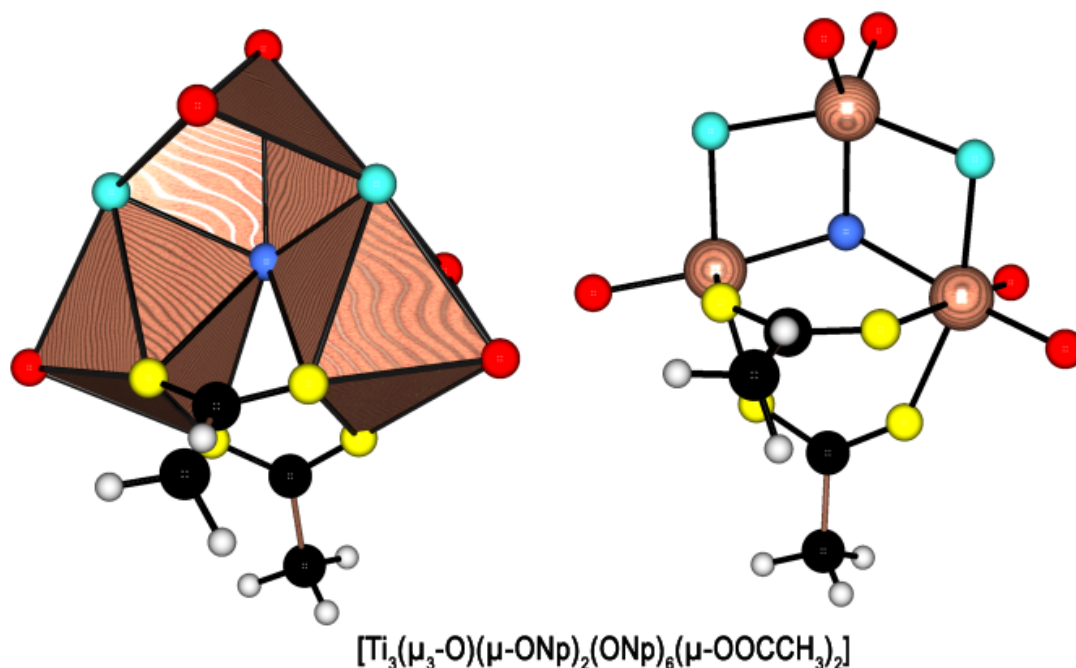


Figure I.24: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$ de type β_2 -anatasane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$, code CSD GODKUF) obtenue par réaction entre l'acide acétique et une solution de néopentyloxyde de titane dans le toluène à $R_m = 1$. Pont μ_3 -oxo non-tétraédrique en bleu ($\text{Ti-O-Ti} = 106\text{-}133^\circ$, $1 \times \text{Ti-O} = 187$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 198\text{-}199$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ en jaune ($\text{O-C-O} = 124^\circ$ et $\text{Ti-O} = 202\text{-}204$ pm en *trans* de $\mu\text{-ONp}$, $\text{O-C-O} = 126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 211\text{-}215$ pm en *trans* de $\eta\text{-ONp}$). Ponts $\mu\text{-ONp}$ en turquoise ($\text{Ti-O} = 198\text{-}204$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}101^\circ$). Ligands $\eta\text{-ONp}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}180$ pm et $\text{Ti-O-C} = 124\text{-}166^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Hamid Senouci a ainsi pu montrer dans sa thèse qu'en ajoutant de l'isopropoxyde de titane à de l'acide acétique à $R_m = 1$, on pouvait isoler après plusieurs mois de vieillissement un composé trimère de type α_1 -anatasane parfaitement octaédrique de stoechiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_5(\mu\text{-OOCCH}_3)_3]$ (figure I.25). L'un des deux groupements isopropoxy pontants est trouvé désordonné sur deux positions avec un taux d'occupation de 50% pour chacun des sites. On remarquera que le passage de la forme β ($1 \times \text{TiO}_5$ et $2 \times \text{TiO}_6$) à la forme α ($3 \times \text{TiO}_6$) conduit à un pont μ_3 -oxo nettement plus symétrique avec trois distances Ti-O à peu près égales alors que l'on avait systématiquement une Ti-O courte et deux autres plus longues pour les topologies β .

En contre-partie deux des ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ deviennent très asymétriques alors qu'ils étaient bien symétriques dans le cas des topologies β .

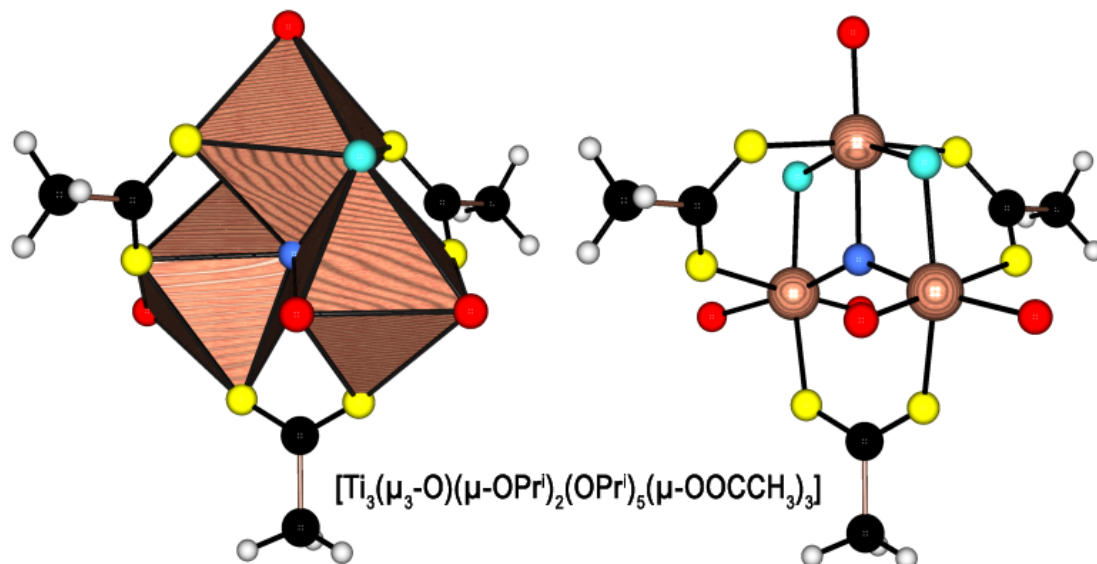


Figure I.25: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_7(\text{OOCR}')_3]$ de type α_1 -anatasane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$, thèse H. Senouci) obtenue par réaction entre l'acide acétique et l'isopropoxyde de titane à $R_m = 1$ et après plusieurs mois de vieillissement. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu ($\text{Ti-O-Ti} = 107\text{-}147^\circ$, $3 \times \text{Ti-O} = 191\text{-}193$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ en jaune ($\text{O-C-O} = 126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 205\text{-}207$ pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$, $\text{O-C-O} = 122\text{-}125^\circ$ et $\text{Ti-O} = 201\text{-}221$ pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise ($\text{Ti-O} = 199\text{-}204$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 100^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 179\text{-}181$ pm et $\text{Ti-O-C} = 133\text{-}159^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La moindre distorsion du pont μ_3 -oxo et l'apparition de ponts $\mu\text{-OOCR}'$ asymétriques dans le cas des topologies basées uniquement sur des octaèdres TiO_6 sont pleinement confirmées par l'existence d'un stéréoisomère α_2 -anatasane de formule $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_5(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl}_3)_3]$ (figure I.26) obtenu par ajout d'acide trichloroacétique à de l'isopropoxyde de titane en solution dans le toluène à $R_m = 1$ [4]. Cinq atomes de chlore sur les neuf appartenant aux ponts trichloroacétate sont trouvés désordonnés sur deux positions avec un taux d'occupation de 50-50% pour trois sites et de 73-27% et 81-19% pour les deux autres.

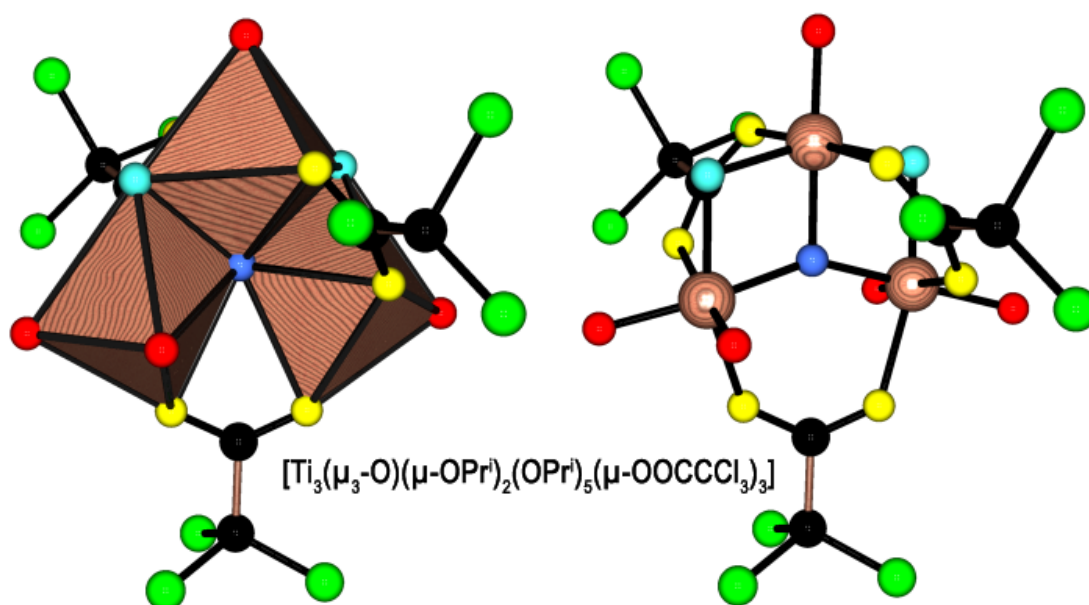


Figure I.26: Structure trimère $[Ti_3O(OR)_7(OOCR')_3]$ de type α_2 -anatasane (groupe spatial Pbc_a, $Z = 8$, code CSD MEKPOH) obtenue par ajout d'acide trichloroacétique à de l'isopropoxyde de titane en solution dans la toluène à $R_m = 1$. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu (Ti-O-Ti = 106-149°, $3 \times Ti-O = 192-193$ pm). Ponts μ -OOCCCl₃ en jaune (O-C-O = 130° et Ti-O = 209-210 pm en *trans* de μ -OPrⁱ, O-C-O = 129° et Ti-O = 202-228 pm en *trans* de η -OPrⁱ). Ponts μ -OPrⁱ en turquoise (Ti-O = 197-203 pm et Ti-O-Ti = 100°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 176-178 pm et Ti-O-C = 138-168°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Avec six structures de type anatasane formées avec l'acide formique, acétique, benzoïque *tert*-butylacétique ou trichloroacétique et une seule de type hémicubane formée avec l'acide triphénylacétique, on conçoit bien la place à part qu'occupe ce dernier acide en raison à son encombrement stérique important. Ce dernier point est aussi parfaitement confirmé par l'obtention d'une structure de type cubane observée jusqu'à ce jour uniquement avec des acides carboxyliques où le radical R' correspond à des clusters à base de métaux carbonyle. L'exemple le plus étudié dans la littérature est l'acide μ_3 -carboxyméthylidine-nonacarbonyl-tricobalt $(CO)_9Co_3CCOOH$ qui présente une acidité nettement affaiblie par rapport à l'acide acétique ($pK_a \sim 6,4$) en raison de l'effet inductif σ -donneur et p -rétrodonneur du cluster $\{(CO)_9Co_3C\}$ lié directement à la fonction carboxylique [17].

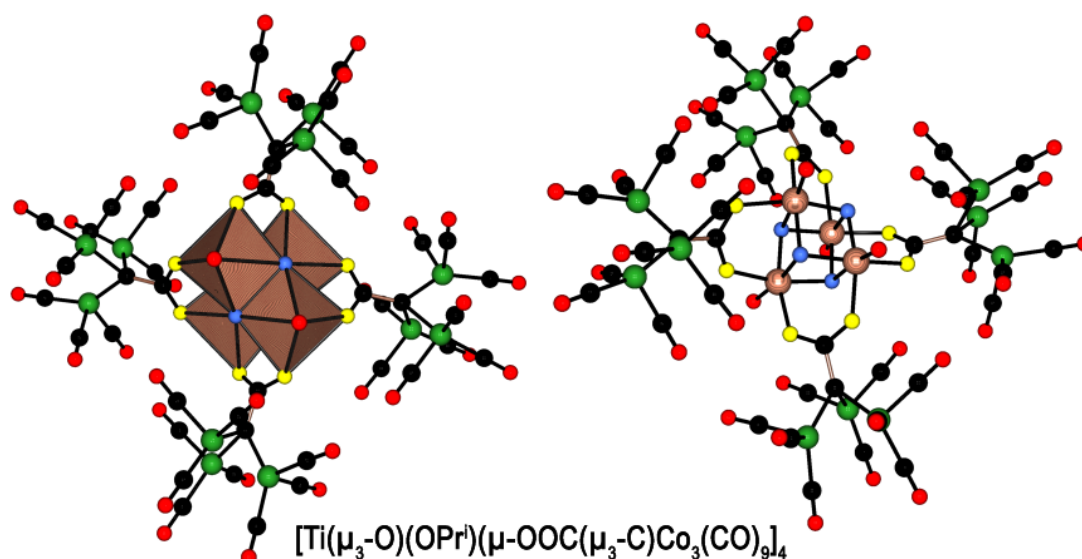


Figure I.27: Structure tétramère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')_4]$ de type cubane (groupe spatial $C2/c$, $Z = 4$, code CSD TOWXEI) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide μ_3 -carboxyméthylidène-nonacarbonyl-tricobalt en solution dans le THF à $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type pyramidal ($\text{Ti-O-Ti} = 97\text{-}98^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 190\text{-}193$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 210\text{-}211$ pm). Ponts $\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ en jaune ($\text{Ti-O} = 204\text{-}205$ pm et $\text{O-C-O} = 125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ et atomes d'oxygène $\eta\text{-OC}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 153\text{-}154^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de cobalt en vert, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La figure I.27 montre un exemple d'une structure cubane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr})(\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9)_4]$ qui peut être obtenue en ajoutant de l'isopropoxyde de titane à une solution de $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCOOH}$ dans le THF à $R_m = 2$ [18, 19]. Le même type de structure est aussi obtenue dans les mêmes conditions en utilisant le tétrabutoxyde de titane (code CSD PAGWAV avec des chaînes butoxy et seul un groupement tri-cobalt désordonnés), le tétraphénoxyde de titane (code CSD TOWXOS avec trois groupements tri-cobalt sur quatre désordonné) ou le tétra(2,6-diméthylphénoxyde) de titane (code CSD PAGXUQ avec chaînes diméthylphénoxyde, groupements carboxylate et un groupements tri-cobalt désordonnés). On retrouve ici des ponts μ_3 -oxo de type pyramidaux déjà observés dans le cas du dérivé à l'acide triphénylacétique alors qu'ils étaient plutôt du type trigonaux dans le cas des topologies anatasane. On retrouve également la même distorsion métrique avec deux distances Ti-O courtes et une nettement plus allongée.

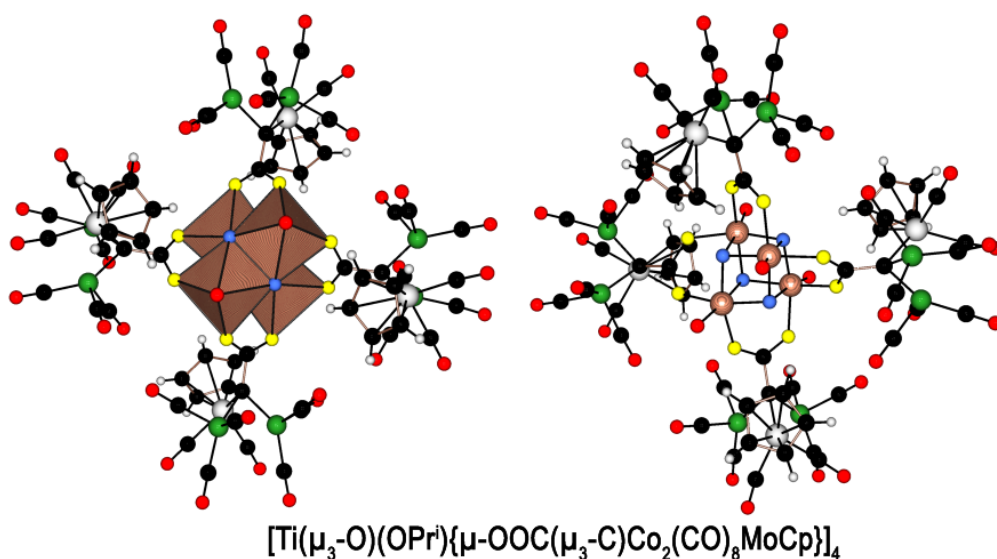


Figure I.28: Structure tétramère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_4$ de type cubane (groupe spatial $P2_1$, $Z = 2$, code CSD PAHQEU) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide μ_3 -carboxyméthylidène-octacarbonyl-dicobalt- η^5 -cyclopentadiényl-molybdène en solution dans le THF à $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type pyramidal ($\text{Ti-O-Ti} = 98\text{-}99^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 191\text{-}194$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 209\text{-}211$ pm). Ponts $\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{MoCp}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 202\text{-}205$ pm et $\text{O-C-O} = 123\text{-}125^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ et atomes d'oxygène $\eta\text{-OC}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 150\text{-}155^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de cobalt en vert, atomes de molybdène en argent, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La substitution d'un groupement $\text{Co}(\text{CO})_3$ par des groupements $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}'(\text{CO})_2$ ($\text{M}' = \text{Mo}$ ou W) rend l'acide correspondant $\text{CpM}'(\text{CO})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C})\text{COOH}$ encore plus faible que l'acide parent $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCOOH}$ mais ne change pas le comportement vis-à-vis des alcoxydes de titane puisque l'on obtient de nouveau des structures de type cubane [20]. La figure I.28 montre ainsi un exemple d'une structure cubane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{MoCp})_4$ qui peut être obtenue en ajoutant de l'isopropoxyde de titane à une solution de $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C})\text{COOH}$ dans le THF à $R_m = 2$ [20]. L'un des quatre groupements isopropoxy terminaux est trouvé désordonné sur deux positions avec des taux d'occupation de 50% pour chacun des sites. La substitution $\text{CoCO} \rightarrow \text{MoCp}$ induit principalement une perte du centre d'inversion au niveau du cœur cubane et de légères distortions au niveau métrique. Une

structure similaire (code CSD PAHQOE) a aussi été obtenue en utilisant l'éthoxyde de titane en lieu et place de l'isopropoxyde de titane.

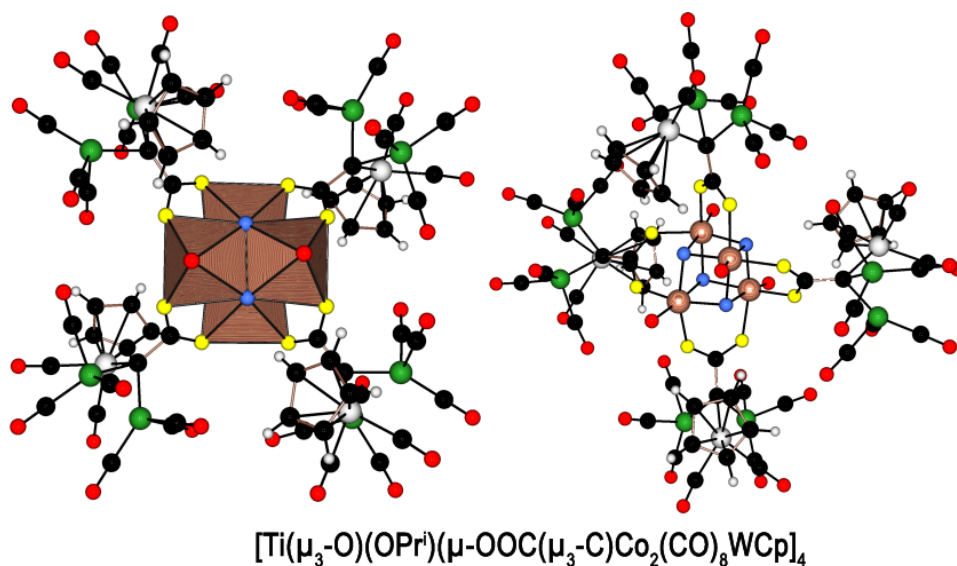


Figure I.29: Structure tétramère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCR}')]_4$ de type cubane (groupe spatial $P2_1$, $Z = 2$, code CSD PAHQIY) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide μ_3 -carboxyméthylidène-octacarbonyl-dicobalt- η^5 -cyclopentadiényl-tungstène en solution dans le THF à $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type tétraédrique ($\text{Ti-O-Ti} = 97\text{-}99$, $2 \times \text{Ti-O} = 190\text{-}194$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 210\text{-}212$ pm). Ponts $\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_8\text{WCp}$ en jaune ($\text{Ti-O} = 202\text{-}205$ pm et $\text{O-C-O} = 121\text{-}124^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ et $\eta\text{-OC}$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}178$ pm et $\text{Ti-O-C} = 151\text{-}154^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de cobalt en vert, atomes de tungstène en argent, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La figure I.29 montre un dernier exemple d'une structure cubane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr})(\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{WCp})]_4$ qui peut être obtenue en ajoutant de l'isopropoxyde de titane à une solution de $\text{CpW}(\text{CO})_2\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C})\text{COOH}$ dans le THF à $R_m = 2$ [20]. Ici aussi une version éthoxy de cette structure (code CSD PAHQUK) a été obtenue en utilisant l'éthoxyde de titane en lieu et place de l'isopropoxyde de titane. Dans tous les cas on retrouve des ponts μ_3 -oxo de type pyramidaux avec deux distances Ti-O courtes et une nettement plus longue. Un survol de la banque de données CSD montre que les structures de type cubane n'ont été obtenues à ce jour qu'en présence de ces clusters carbonyles. Les ligands carboxyliques portant de tels clusters étant relativement peu stables à l'état libre et leur synthèse étant assez délicate car faisant appel

aux méthodes de la chimie organométallique, le fait que l'on puisse obtenir aisément une structure cubane avec un produit commercial tel que l'acide triphénylacétique constitue donc un résultat majeur pour la chimie sol-gel et/ou CVD. Un autre attrait pour ce ligand triphénylacétate est qu'il permet également de stabiliser une forme brucitane lorsqu'il entre en compétition avec le ligand auto-assemblé 2,6-diméthyl-3-hepten-2,4,6-triol. En effet, à notre connaissance, aucun carboxylate de titane n'adopte cette topologie brucitane qui est en général plutôt observée avec les alcoxydes de titane non hydrolysés. On la retrouve d'ailleurs aussi avec les alcoxydes de titane modifiés par les dérivés du tris(hydroxyméthyl)méthane $\text{XC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ avec $\text{X} = \text{Me}$, Et [21] ou $\text{X} = \text{NO}_2$ [22] ou bien modifiés par le 2,6-bis(hydroxyméthyl)-*p*-crésol [23].

4. Réaction entre l'acide succinique et les alcoxydes de titane

4.1 Travaux antérieurs

Toujours dans le souci d'étendre nos connaissances structurales de la chimie des carboxylates de titane, nous nous sommes intéressés aux dérivés de l'acide succinique $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ après avoir vérifié dans la banque de donnée Cambridge qu'aucune structure n'avait été isolée à ce jour. Notre motivation pour l'emploi d'un tel diacide était l'observation que la plupart des carboxylates de titane sont obtenus pour $R_m = 1$, les synthèses à $R_m < 1$ conduisant rarement à des monocristaux. L'idée était donc que l'introduction de deux fonctions carboxylique devrait pouvoir conduire à des phases cristallines en travaillant plutôt à $R_m = 1/2$ qu'à $R_m = 1$ ou 2. Un autre intérêt est que cet acide présente deux valeurs de pK_a assez différentes (4,2 et 5,6) [24] et qu'il était intéressant de savoir s'il allait bien utiliser ses deux fonctions carboxylates pour se coordiner avec le titane.

4.2 Résultats expérimentaux

a) Synthèses

Pour ces expériences exploratoires, nous avons choisi de travailler en solution dans l'alcool parent à partir d'éthoxyde ou d'isopropoxyde de titane. Les expériences menées à $R_m = 1$ avec les deux types d'alcoxydes ont conduit à des solutions transparentes ne déposant pas de cristaux. En revanche nous avons obtenu, comme attendu, avec l'isopropoxyde de titane pour $R_m = 1/2$ des phases cristallines. Le protocole expérimental utilisé consiste à solubiliser 0.2 g (1.7 mmol) d'acide succinique dans 4 ml d'isopropanol, puis à ajouter dans un sac à gants 1 ml (3.5

mmol) d'isopropoxyde de titane. La solution initialement transparente se trouble après quelques minutes d'agitation. Après quelques semaines de vieillissement, on obtient des cristaux (3) dispersés dans un gel et de taille suffisante pour être passés en diffraction des rayons X.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (3)

La taille du cristal utilisé pour la diffraction était de $0,16 \times 0,12 \times 0,09 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption du cristal était $\mu = 0,706 \text{ mm}^{-1}$ (raie Mo $K\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données ont été enregistrées à une température de $173(2) \text{ K}$, avec une gamme angulaire comprise $1,87$ et $30,12^\circ$. Le composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ et avec les paramètres de maille: $a = 23,086(5) \text{ \AA}$, $b = 10,115(2) \text{ \AA}$, $c = 32,493(7) \text{ \AA}$, $\beta = 109,60(3)^\circ$. Le volume de la maille est de $7148(3) \text{ \AA}^3$ pour une formule brute $\text{Ti}_6\text{O}_{25}\text{C}_{50}\text{H}_{106}$ ($Z = 4$, P.M = $1394,75 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,296 \text{ g.cm}^{-3}$). 163542 réflexions ont été enregistrées (20975 uniques) et 10245 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F (732 paramètres) a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0672$; $R_w = 0,1776$ et $\text{GOF} = 1,084$.

L'entité moléculaire se trouve être un hexamère de formule $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_{10}(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2]$ constitué de deux unités β_1 -anatasane reliées entre elles par un pont μ -oxo impliquant les deux polyèdres TiO_5 et deux ponts μ -succinate (figure I.30). Un des groupements OPr^i terminaux est trouvé désordonné sur deux positions avec des taux d'occupation de 57% et 43% pour chacun des sites, les neuf autres groupements étant bien ordonnés. Comme pour tous les dérivés de type β_1 -anatasane on retrouve des ponts μ_3 -oxo de type trigonaux avec une distance Ti-O courtes et deux nettement plus longues. Comme attendu au vu des autres structures, les ponts carboxylate sont trouvés allongés en *trans* des groupements OPr^i terminaux et nettement plus courts en *trans* des groupements $\mu\text{-OPr}^i$. La présence de deux atomes de titane en coordinence cinq est aussi parfaitement logique puisque notre complexe présente un rapport $R_s = \text{COO}/\text{Ti} = 2/3$ au niveau de chacune des deux unités de type β_1 -anatasane et que l'on sait par la discussion menée au §3.3 qu'un tel rapport est systématiquement associé à cette réduction de coordinence au niveau d'un des trois atomes de titane. Dans le cas présent cette réduction de coordinence semble se faire préférentiellement en position terminale plutôt que centrale suggérant que la formation des ponts succinate procure un certain encombrement stérique.

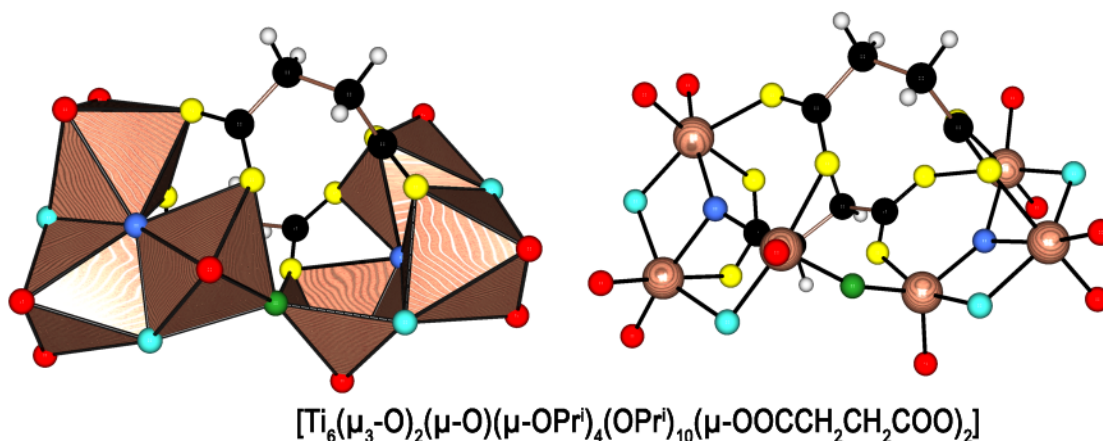


Figure I.30: Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{OR})_{14}(\text{OOCR}')_2]$ de type bi- β_1 -anatasane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$) du composé (3) obtenu par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide succinique en solution dans l'isopropanol à $R_m = 1/2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux (Ti-O-Ti = 103-145°, $1 \times \text{Ti-O} = 185\text{-}186$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 197\text{-}204$ pm). Pont μ -oxo en vert symétrique et très ouvert (Ti-O-Ti = 158° et Ti-O = 181-182 pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ en jaune (O-C-O = 125-126° et Ti-O = 203-206 pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$, O-C-O = 126° et Ti-O = 212-214 pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise (Ti-O = 198-203 pm et Ti-O-Ti = 102-104°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 176-181 pm et Ti-O-C = 137-153°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

4.3 Discussion

Les dimères de trimères ne sont pas nouveaux dans la chimie des carboxylates de titane. Le premier exemple $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OPr}^i)_6(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]$ fut caractérisé dès 1989 par Sylvie Doeuff [24] à partir d'un mélange équimolaire ($R_m = 1$) d'isopropoxyde de titane et d'acide acétique (figure I.31). Ce composé étant formé de deux unités hémicubane partageant deux sommets est nommé α -bihémicubane dans la nomenclature de notre laboratoire, le préfixe β étant plutôt réservé aux structures impliquant un partage d'arêtes. La même structure fut obtenue en 1998 après ajout d'isopropoxyde de titane à de l'acide acétique à $R_m = 5/6$ suivi d'un reflux de deux jours à 80°C [25]. On notera toutefois que dans ces conditions de synthèse la structure se trouve mélangée à un produit d'hydrolyse $[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OPr}^i)_{16}]$ non complexé par l'acide acétique.

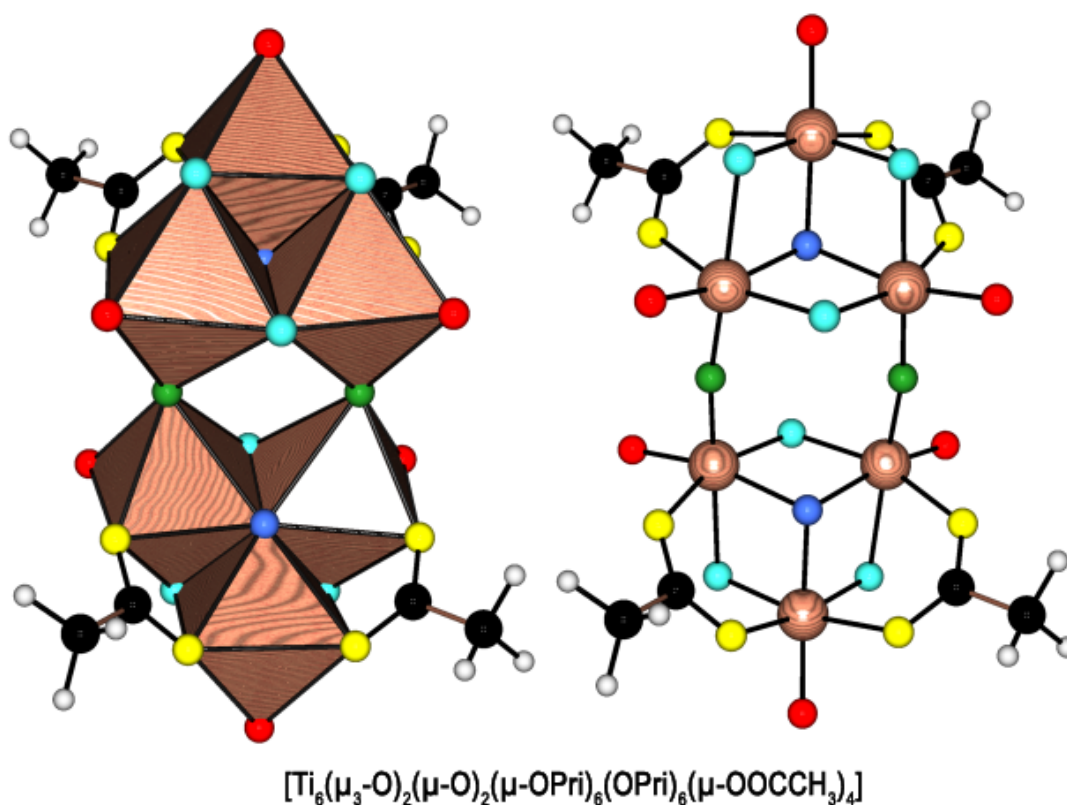


Figure I.31: Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_4]$ de type α -bihémicubane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$, code CSD GEQLAP) obtenue par réaction entre l'isopropoxyde de titane et l'acide acétique à $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type pyramidaux ($\text{Ti-O-Ti} = 105\text{-}106^\circ$, $3 \times \text{Ti-O} = 192\text{-}196$ pm). Pont μ -oxo en vert symétrique et quasi-linéaire ($\text{Ti-O-Ti} = 171^\circ$, $\text{Ti-O} = 180\text{-}181$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_3$ en jaune ($\text{O-C-O} = 126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 206\text{-}208$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu\text{-OOCCH}_3$ ($\text{Ti-O} = 201\text{-}202$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$) et asymétriques en *trans* de $\mu\text{-O}$ ($\text{Ti-O} = 192\text{-}220$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 97^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 178\text{-}181$ pm et $\text{Ti-O-C} = 140\text{-}156^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Cette géométrie α -bihémicubane est assez peu fréquente puisque le seul autre exemple connu dans la littérature concerne un carboxy-catécholate de stoechiométrie $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_2(\mu, \eta^2\text{-O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_4\{\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9\}_4]$ (code CSD TOWXIM) obtenu par ajout d'acide μ_3 -carboxyméthylidène-nonacarbonyl-tricobalt en solution dans le THF ($R_m = 2$) à un mélange équimolaire de catéchol et d'isopropoxyde de titane en solution dans le toluène [19].

Une alternative au partage de sommets entre unités hémicubane consiste à partager une ou plusieurs arêtes (dérivés nommés β_n -bihémicubane, avec n nombre d'arêtes partagées) pour former l'unité hexamérique.

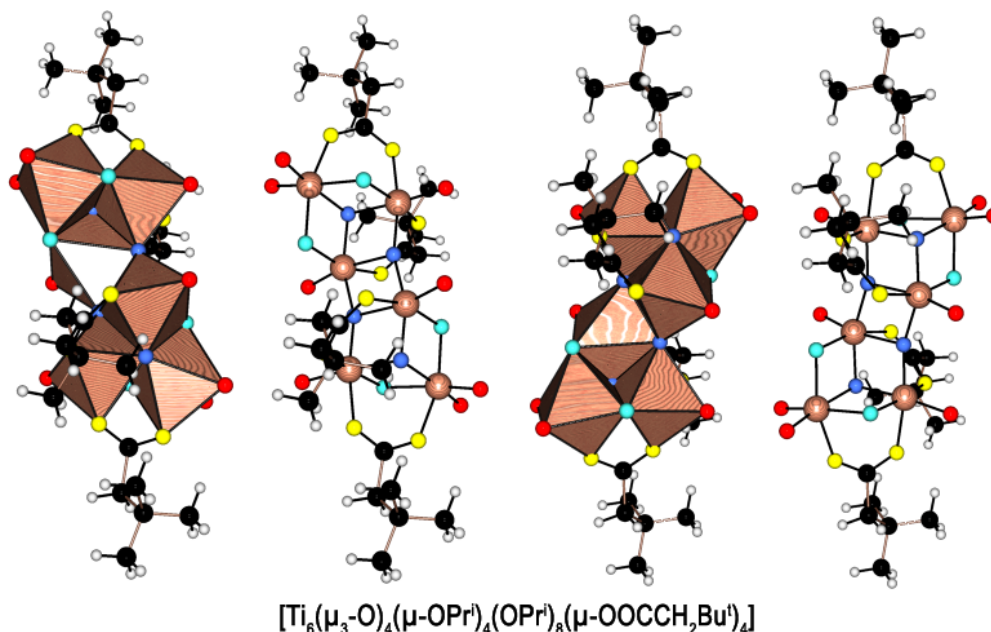


Figure I.32: Structures hexamères $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}^i)_4]$ de type β_1 -bihémicubane (groupe spatial P-1, Z = 2, code CSD GOFWIH) obtenues par ajout d'acide *tert*-butylacétique à de l'isopropoxyde de titane en solution dans le toluène à $R_m = 1$. A gauche, isomère basé sur les atomes de titane Ti1, Ti2 et Ti3 avec ponts μ_3 -oxo en bleu de type pyramidaux (Ti-O-Ti = 100-107°, 1×Ti-O = 189 pm et 2×Ti-O = 198-200 pm) ou trigonaux (Ti-O-Ti = 97-159°, 2×Ti-O = 186-194 pm et 1×Ti-O = 209 pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t$ en jaune (O-C-O = 125-126° et Ti-O = 205-209 pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t$ (Ti-O = 199-204 pm et Ti-O-Ti = 102°) et asymétriques en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ (Ti-O = 193-212 pm et Ti-O-Ti = 100°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 176-182 pm et Ti-O-C = 137-160°). A droite, isomère basé sur atomes de titane Ti4, Ti5 et Ti6 avec ponts μ_3 -oxo en bleu pyramidaux (Ti-O-Ti = 100-106°, 1×Ti-O = 190 pm et 2×Ti-O = 197-199 pm) ou trigonaux (Ti-O-Ti = 97-159°, 2×Ti-O = 187-193 pm et 1×Ti-O = 210 pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t$ en jaune (O-C-O = 124-126° et Ti-O = 204-211 pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t$ (Ti-O = 200-204 pm et Ti-O-Ti = 101°) et asymétriques en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ (Ti-O = 192-215 pm et Ti-O-Ti = 99°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 178-180 pm et Ti-O-C = 142-147°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La forme β_1 -bihémicubane a pu ainsi être caractérisée sous deux versions différentes. La première forme $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Bu}^t)_4]$ (figure I.32) cristallise après ajout d'acide *tert*-butylacétique à une solution d'isopropoxyde de titane dans le toluène à $R_m = 1$ [2]. On y trouve deux motifs non-équivalents par maille avec un pont μ_3 -oxo de type pyramidal au niveau de l'unité hémicubane et l'autre de type trigonal au niveau de la jonction par arête entre les deux unités hémicubane.

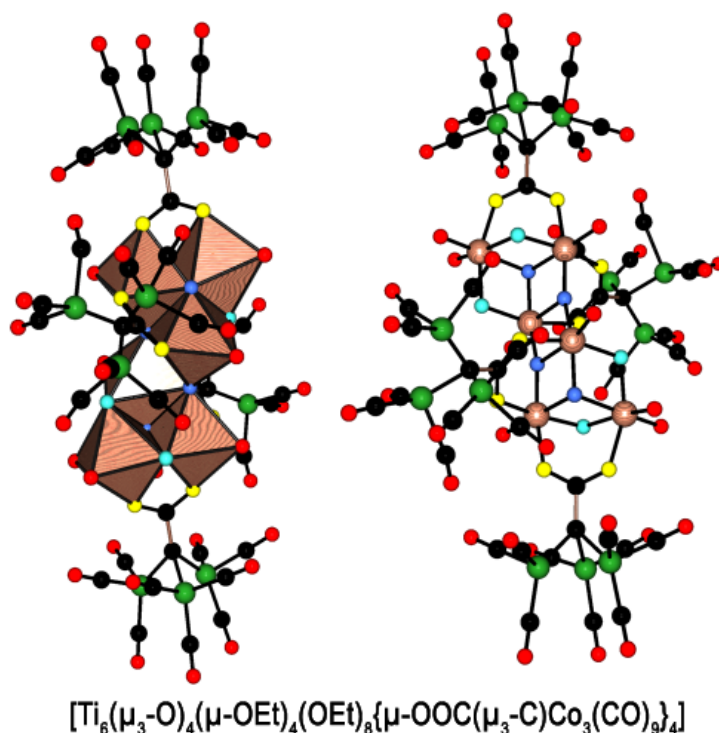


Figure I.33: Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_4]$ de type β_1 -bihémicubane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$, code CSD TOWXAE) cristallisant après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'acide μ_3 -carboxyméthylidène-nonacarbonyl-tricobalt dans le THF à $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu pyramidaux ($\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}106^\circ$, $1 \times \text{Ti-O} = 189$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 199\text{-}200$ pm) ou trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 97\text{-}159^\circ$, $1 \times \text{Ti-O} = 187\text{-}192$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 211$ pm). Ponts $\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ en jaune ($\text{O-C-O} = 126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 206\text{-}211$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ ($\text{Ti-O} = 199\text{-}201$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$) et asymétriques en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ ($\text{Ti-O} = 193\text{-}211$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 101^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}180$ pm et $\text{Ti-O-C} = 138\text{-}150^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de cobalt en vert, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La deuxième forme $[\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_8\{\mu\text{-OOC}(\mu_3\text{-C})\text{Co}_3(\text{CO})_9\}_4]$ (figure I.33) cristallise après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'acide μ_3 -carboxyméthylidinenonacarbonyl-tricobalt dans le THF à $R_m = 2$ [19]. On trouve deux groupements tri-cobalt sur les quatre et six groupements éthoxy terminaux sur les huit désordonnés sur deux positions.

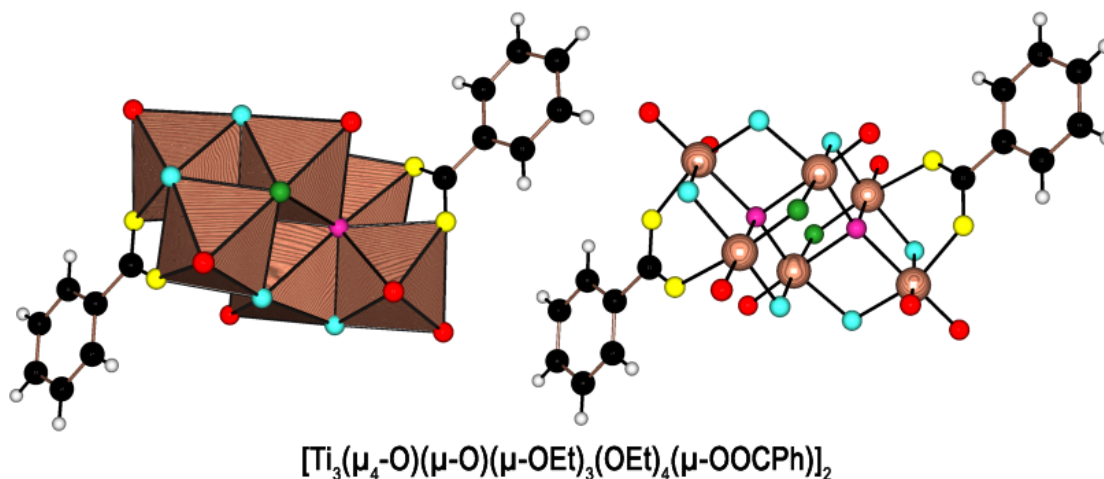


Figure I.34: Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{14}(\text{OOCR}')_2]$ de type β_3 -bihémicubane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$, code CSD UBUHII) cristallisant après ajout d'acide benzoïque à une solution de $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ dans le benzène à $R_m = 3/14$. Ponts μ_4 -oxo en violet ($\text{Ti-O-Ti} = 91\text{-}151^\circ$, $\text{Ti-O} = 197, 208, 209, 214$ pm). Ponts μ_2 -oxo en vert symétriques ($\text{Ti-O} = 183\text{-}184$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 110^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCPh}$ asymétriques en jaune ($\text{O-C-O} = 125^\circ$ et $\text{Ti-O} = 204\text{-}217$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu_4\text{-O}$ ($\text{Ti-O} = 201\text{-}202$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 107^\circ$) et asymétriques en *trans* de $\mu\text{-O}$ ou $\eta\text{-OPr}^i$ ($\text{Ti-O} = 194\text{-}209$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 102\text{-}104^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 140\text{-}161^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Une forme hexamère de type β_3 -bihémicubane $[\text{Ti}_3(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_3(\text{OEt})_4(\mu\text{-OOCPh})_2]$ est également connue (trois arêtes partagées entre deux unités hémicubane, voir figure I.34) et cristallise après ajout d'acide benzoïque à une solution de $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ dans le benzène à $R_m = 3/14$ [26]. On remarquera que l'enchaînement des octaèdres TiO_6 est profondément modifié par la réaction avec l'acide benzoïque puisque le produit d'hydrolyse $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ se caractérise par un cœur brucitane partageant quatre arêtes avec une unité trimère coudée de type spirane (figure I.35 à gauche) [27-29]. Ce comportement est en net contraste avec celui du 1,3-propanediol [30] qui substitue pour sa part de manière sélective les deux groupements *cis*-éthoxy

pontants de l'octaèdre central $\{\text{Ti}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_2\}$ du composé $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}]$ (figure I.35 à droite).

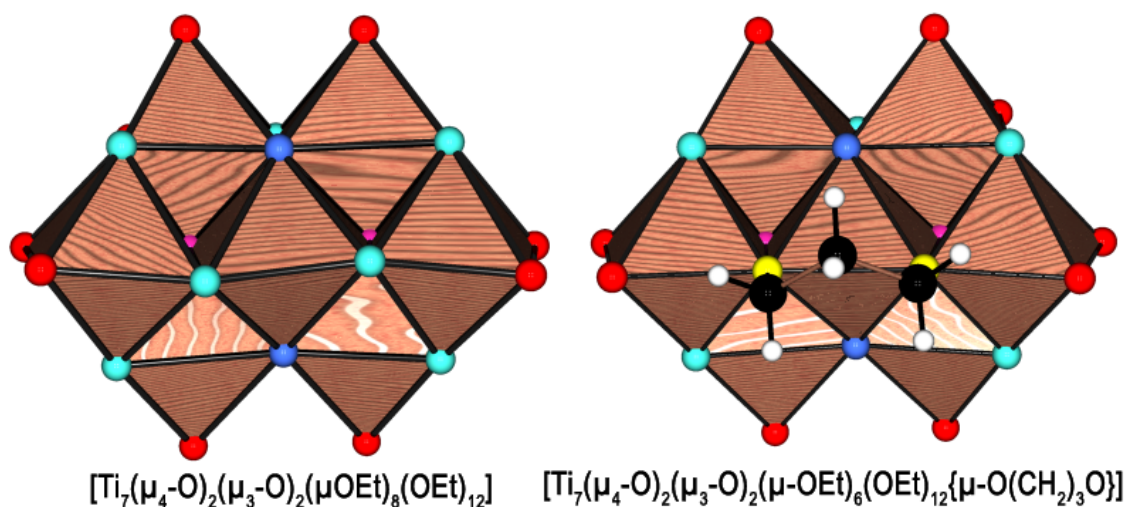


Figure I.35: A gauche : Structure heptamère $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OR})_{20}]$ du premier produit d'hydrolyse ($h = 2/3$) de l'éthoxyde de titane en solution dans l'éthanol. A droite : Structure heptamère $[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OR})_{18}\{(\text{OCH}_2)_2\text{CH}_2\}]$ cristallisant à partir d'une solution d'éthoxyde de titane et de 1,3-propandiol dans le benzène à $R_m = 5/22 \sim 2/7$.

Pour conclure, nous noterons l'existence de deux dimères de type β_2 -bihémicubane (soit deux arêtes partagées entre deux unités hémicubane) liés entre eux par deux autres arêtes dans le composé $[\text{Ti}_6(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})_5(\mu\text{-OEt})_2(\text{OEt})_7(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph})_3]_2$ obtenu par H. Senouci durant sa thèse et qui cristallise après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'acide phénylacétique dans l'éthanol contenant 17 vol% de dioxane à $R_m = 1$ et $h = 1$. Sur les 14 chaînes éthoxy terminales présentes, quatre sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 51-49% et 65-35%. Comme attendu, les deux ponts μ_3 -oxo de deux unités hémicubane sont trouvés pyramidaux par rapport aux huit autres ponts μ_3 -oxo appartenant aux quatre arêtes partagées qui sont plutôt de type trigonaux. Les ponts μ_4 -oxo appartenant aux deux autres unités hémicubane se caractérisent pour leur part par une distance Ti-O assez courte et trois significativement plus longues et adoptent une géométrie de type « papillon » (octaèdre OTi_6 *cis*-divacant).

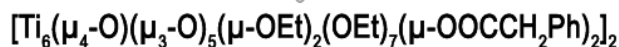
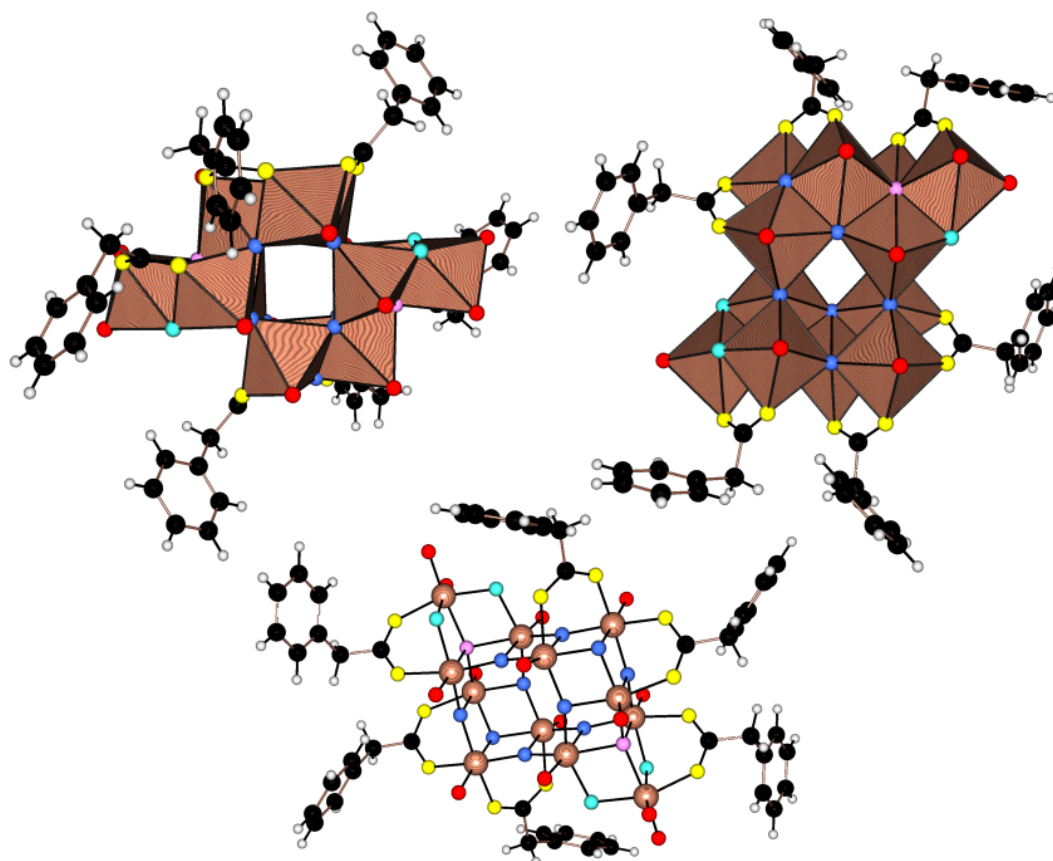


Figure I.36: Structure dodécamère $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OR})_9(\text{OOCR}')_3]_2$ de type tétrahémicubane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$, thèse H. Senouci) cristallisant après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'acide phénylacétique dans l'éthanol contenant 17 vol% de dioxanne à $R_m = 1$ et $h = 1$. Ponts μ_4 -oxo en violet de type pyramidal ($\text{Ti-O-Ti} = 98\text{-}101^\circ$ et 151° , $\text{Ti-O} = 196, 209, 210, 214$ pm). Deux ponts μ_3 -oxo en bleu pyramidaux ($\text{Ti-O} = 189, 196, 204$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 99\text{-}102^\circ$) et huit trigonaux ($\text{Ti-O} = 187\text{-}215$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 98\text{-}156^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph}$ en jaune ($\text{O-C-O} = 126\text{-}127^\circ$ et $\text{Ti-O} = 205\text{-}212$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ en turquoise symétrique en *trans* de $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Ph}$ ($\text{Ti-O} = 199\text{-}200$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 108^\circ$) et asymétriques en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ ($\text{Ti-O} = 197\text{-}207$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 105^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}180$ pm et $\text{Ti-O-C} = 136\text{-}165^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

5. Conclusion

Au terme de ce chapitre nous avons passé en revue 33 structures d'oxo(alcoxy)carboxylates de titane (IV), trois d'entre elles étant nouvelles car synthétisées ici

pour la première fois. Bien que cette liste ne soit pas exhaustive puisque d'autres structures seront étudiées ou synthétisées dans les chapitres 2 et 3 de cette thèse, nous pouvons faire un premier bilan en terme de topologie (mode d'enchaînement des polyèdres TiO_5 et/ou TiO_6) et de métrique (distorsions structurales par rapport à des géométries idéales). Sur le plan topologique, nous avons recensé trois types de trimères (anatasane, hémicubane et dihédrane), trois types de tétramères (butterflane, brucitane et cubane), trois types d'hexamère (hexaprismane, bihémicubane, bianatasane) un type d'octamère (dibrucitane) et un type de dodécamère (tétrahémicubane). On remarquera que les trois unités tétramères contiennent toutes comme sous-unité topologique (retrait d'un octaèdre TiO_6) la forme hémicubane. Pour ce qui concerne la forme hexaprismane on peut formellement la scinder en deux unités trimères équivalentes de type dihédrane (voir figure I.4). Nous pouvons donc rationaliser l'existence de ces 33 structures à l'aide de seulement trois unités topologiques fondamentales : anatasane, hémicubane et dihédrane partageant arêtes ou sommets. Parmi ces trois unités, deux présentent la stoechiométrie $\{\text{Ti}_3\text{O}_{14}\}$ (anatasane et dihédrane) et proviennent de la condensation par partage d'une arête méridienne (anatasane) ou faciale (dihédrane) entre un octaèdre TiO_6 et un dimère dioctaédrique $\{\text{Ti}_2\text{O}_{10}\}$. L'unité hémicubane $\{\text{Ti}_3\text{O}_{13}\}$ provient pour sa part du partage de deux arêtes faciales (voir figure I.37). Il existe donc une logique topologique assez remarquable tendant à suggérer que la formation de tous ces (oxo)alcoycarboxylates s'articule autour d'une unité dioctaédrique de type $\{\text{M}_2\text{O}_{10}\}$ via des partages d'arêtes. Cette conclusion devient encore plus évidente si l'on remarque qu'il y a possibilité de reconnaissance moléculaire entre cette unité $\{\text{M}_2\text{O}_{10}\}$ et un groupement carboxylate qui peut venir renforcer le pont di- μ -oxo central en se positionnant en pont sur les deux sommets orthogonaux au carré $\{\text{M}_2\text{O}_2\}$ et situés en positions *cis* l'un de l'autre. Le fait que les deux dernières possibilités représentées en figure I.37 ne soient pas observées à l'état isolé tend aussi à prouver que le partage d'arêtes se produit préférentiellement à partir de l'un des deux atomes d'oxygène formant le carré $\{\text{M}_2\text{O}_2\}$ aboutissant ainsi à la formation de topologies avec pont μ_3 -oxo plutôt qu'à pont μ -oxo. Or en suivant des arguments statistiques, on s'attendait au résultat inverse, puisqu'il y a deux fois plus de chances de partager des arêtes de type *cis* que des arêtes de type *mer* ou *fac* qui sont deux fois moins nombreuses. La condensation est donc clairement sous contrôle électronique, en cohérence avec le modèle des charges partielles qui prévoit que les atomes d'oxygénés en positions pontantes sont systématiquement plus riches en densité électronique que ceux placés en positions terminales [22,30].

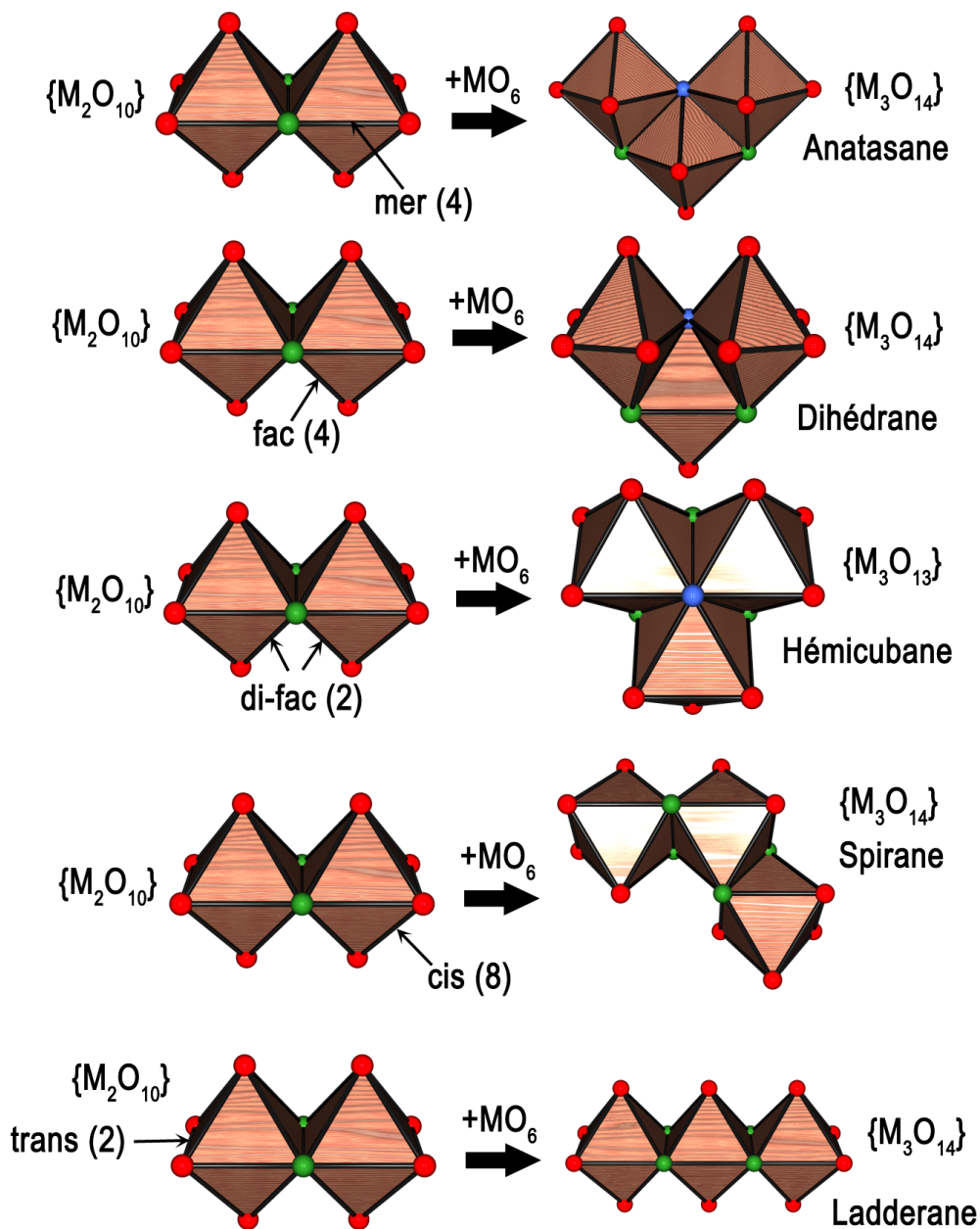


Figure I.37: Les cinq types de trimères qui peuvent être générés en ajoutant un octaèdre MO_6 à une unité dioctaédrique $\{M_2O_{10}\}$. Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre d'arêtes de type « mer », « fac », « cis » et « trans » présentes autour du pont di- μ -oxo central. Les atomes d'oxygène terminaux sont colorés en rouge, ceux de type μ -oxo en vert et ceux de type μ_3 -oxo en bleu.

L'existence de trois types de trimères fondamentaux peut aussi être reliée au fait que ces trois formes correspondent à trois types d'hybridation différents pour les ponts μ_3 -oxo. Ainsi la forme anatasane correspond clairement à une hybridation trigonale plane sp^2 (moyenne des angles Ti-O-Ti proche de 120°) tandis que la forme dihydrane correspond plutôt à une hybridation de type tétraédrique sp^3 (moyenne des angles Ti-O-Ti proche de 110°). La forme hémicubane correspond pour sa part à une hybridation de type p^3 (moyenne des angles Ti-O-Ti inférieure ou proche de 100°). Ceci nous amène donc au niveau métrique, où l'on peut distinguer six types d'environnement pour les atomes d'oxygène : ponts μ_4 -oxo, ponts μ_3 -oxo, ponts μ -oxo, ponts μ -OOCR', ponts μ -OR et groupements OR terminaux.

Quatre ponts μ_4 -oxo ont été rencontrés dans ce chapitre dans les formes butterflane (Ti-O = 204-208 pm), dibrucitane (Ti-O = 194-225 pm), β_3 -bihémicubane (Ti-O = 197-214 pm) et tétrahémicubane (Ti-O = 196-214 pm), pour une moyenne $\langle \text{Ti-O} \rangle = 207(6)$ pm. On notera que ces ponts μ_4 -oxo ne sont jamais tétraédriques car ils se caractérisent tous par un angle Ti-O-Ti relativement ouvert de $151(2)^\circ$ et cinq autres valant en moyenne $99(3)^\circ$. Ceci correspond à une géométrie de type « papillon », c'est-à-dire à un octaèdre OTi_6 *cis*-divacant. La métrique la plus régulière est observée dans la forme butterflane tandis que la plus irrégulière correspond à la forme dibrucitane.

Les ponts μ_3 -oxo sont quant à eux très fréquemment rencontrés et se caractérisent par une distance moyenne $\langle \text{Ti-O} \rangle = 198(10)$ pm. La meilleure statistique est observée pour la forme hexaprismane formée de deux unités trimères de type dihydrane avec un angle moyen Ti-O-Ti voisin de $112(16)^\circ$ et caractérisée par deux angles égaux à $100.2(7)^\circ$ et un autre beaucoup plus ouvert de $135(1)^\circ$. Au plan métrique, chaque pont μ_3 -oxo adopte une configuration caractéristique avec deux liaisons Ti-O très courtes égales en moyenne à 189(2) pm (groupement μ -OOC en position *trans*) et une très longue égale en moyenne à 216(1) pm (ligand OR terminal en position *trans*). Le même type de distorsion est observée avec la topologie cubane qui se caractérise par trois angles Ti-O-Ti égaux à $97(2)^\circ$ avec deux Ti-O courtes de 193(2) pm (groupement μ -OOC en position *trans*) et une plus longue de 211(2) pm (ligand OR terminal en position *trans*). La topologie hémicubane semble se caractériser au contraire par un pont μ_3 -oxo peu distordu de type pyramidal présentant trois distances Ti-O de 196(5) pm ainsi que trois angles Ti-O-Ti de $104(3)^\circ$. La topologie anatasane se caractérise pour sa part par un angle Ti-O-Ti moyen de $119(23)^\circ$ avec un angle Ti-O-Ti très ouvert de $150(8)^\circ$ et deux autres très fermés de

103(3)°. Pour cette topologie, trois types de distorsions métriques sont observées selon la nature des ligands en position *trans* de chaque liaison Ti-O. Ainsi dans la topologie β -anatasane où le pont μ_3 -oxo se trouve dans le plan équatorial de la bipyramide à base trigonale, on observe une distance extrêmement courte de 185,6(9) pm pour la liaison Ti-O n'ayant pas de ligand en vis-à-vis. Les deux autres Ti-O ayant en *trans* des groupements OR terminaux sont trouvées significativement plus longues à 200(3) pm. Par contraste, la topologie α -anatasane basée uniquement sur des octaèdres TiO₆ se caractérise par trois distances Ti-O de 194(3) pm lorsqu'il n'y a pas de groupement OR terminal en position *trans* ou lorsque toutes les positions *trans* sont occupées par des groupements OR terminaux. Lorsqu'il y a un seul groupement OR terminal, on observe une distance très longue de 211(2) pm pour la liaison Ti-O située en *trans* de ce groupe. Les deux autres positions *trans* occupées par des ligands pontants (μ_4 -O, μ_3 -O, μ -OR ou μ -OOC) correspondent alors à des distances Ti-O significativement plus courtes de 189(3) pm.

Les ponts μ -oxo sont pour leur part toujours extrêmement symétriques avec une distance moyenne courte $\langle \text{Ti-O} \rangle = 182(2)^\circ$ et un angle Ti-O-Ti moyen de $142(29)^\circ$ qui varie entre 107° (pont coudé avec atome d'oxygène tétraédrique) et 171° (pont quasi-linéaire). Si l'on tient compte du fait qu'une liaison Ti=O terminale vaut en moyenne 165(3) pm [31-36] et que pour un pont μ_5 -oxo on a $\langle \text{Ti-O} \rangle = 219(11)$ pm [37], on voit donc que la distance moyenne Ti-O augmente de manière monotone avec le nombre d'atomes de titane liés : $\text{OTi} < \text{OTi}_2 < \text{OTi}_3 < \text{OTi}_4 < \text{OTi}_5$. Les distances Ti-O couvrent donc une très large gamme allant de 160 pm pour les plus courtes à 230 pm pour les plus longues.

Les ponts carboxylates toutes structures confondues se caractérisent par des distances moyennes $\langle \text{Ti-O} \rangle = 207(4)$ pm et $\langle \text{C-O} \rangle = 126(2)$ pm. On notera toutefois que la distance Ti-O est assez fortement influencée par le ligand se trouvant en position *trans* par rapport au titane. Par ordre croissant, on trouve $\langle \text{Ti-O} \rangle = 203(2)$ pm en *trans* d'un autre groupement carboxylate, $\langle \text{Ti-O} \rangle = 205(2)$ pm en *trans* d'un pont μ_3 -oxo ou μ_4 -oxo, $\langle \text{Ti-O} \rangle = 206(2)$ pm en *trans* d'un pont μ -OR, $\langle \text{Ti-O} \rangle = 215(1)$ pm en *trans* d'un pont μ -oxo et enfin $\langle \text{Ti-O} \rangle = 216(5)$ pm en *trans* d'un ligand OR terminal. Cette *trans*-influence explique ainsi très bien pourquoi certains ponts apparaissent bien symétriques tandis que d'autres peuvent être au contraire extrêmement asymétriques avec une distance Ti-O très courte et l'autre très longue. La distance la plus courte (201 pm) est ainsi trouvée dans la forme α_1 -anatasane et la plus longue (228 pm) dans la forme α_2 -anatasane. Au plan angulaire, on trouve des angles moyens $\langle \text{O-C-O} \rangle = 125(2)^\circ$ et $\langle \text{Ti-O-C} \rangle$

= 129(3)°. L'angle le plus fermé (121°) est observé dans la topologie cubane avec $R' = (\mu_3\text{-C})(\text{CO})_6\text{Co}_2(\text{CO})_2\text{WCp}$ tandis que l'angle le plus ouvert (130°) est observé dans la topologie α_2 -anatasane avec $R' = \text{CCl}_3$.

Les ponts μ -OR toutes structures confondues se caractérisent par des distances moyennes $\langle\text{Ti-O}\rangle = 202(6)$ pm et par des angles moyens $\langle\text{Ti-O-C}\rangle$ ou $\langle\text{Ti-O-Ti}\rangle$ de 127(4)° et 102(3)° respectivement. Comme pour les ponts carboxylate, la distance Ti-O semble influencée par le ligand se trouvant en position *trans* par rapport au titane. Par ordre croissant, on trouve $\langle\text{Ti-O}\rangle = 196(3)$ pm en *trans* d'un pont μ_3 -oxo ou μ_4 -oxo, $\langle\text{Ti-O}\rangle = 199(3)$ pm en *trans* d'un groupement carboxylate, $\langle\text{Ti-O}\rangle = 200(3)$ pm en *trans* d'un pont μ -OR, $\langle\text{Ti-O}\rangle = 209(8)$ pm en *trans* d'un pont μ -oxo et enfin $\langle\text{Ti-O}\rangle = 213(3)$ pm en *trans* d'un ligand OR terminal. Cette *trans*-influence est toutefois moins marquée que dans le cas des ponts carboxylate probablement en raison d'une distance moyenne $\langle\text{Ti-O}\rangle$ plus courte.

Enfin, les groupements OR terminaux présentent tous des distances Ti-O extrêmement courtes de 178(2) pm avec des angles $\langle\text{Ti-O-C}\rangle$ relativement ouverts de 149(9)° mais pouvant atteindre les valeurs extrêmes de 124° et 170°. Les distances C-O moyennées sur les groupes Ti-OR et μ -OR sont trouvées à 141(4) pm.

Références

- [1] T.J. Boyle, T.M. Alam, C.J. Tafoya et B.L. Scott, *Inorg. Chem*, **37** (1998) 5588-5594
- [2] T.J. Boyle, R.P. Tyner, T.M. Alam, B.L. Scott, J.W. Ziller et B.G. Potter, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 12104-12112
- [3] R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann et M.C. Henrique Baptista Goncalves, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (1998) 2285-2287
- [4] A. Pandey, V.D. Gupta et H. Nöth, *Eur. J. Chem*, (2000) 1351-1357.
- [5] A. Rammal, F. Brisach et M. Henry, *C. R. Chimie*, **5** (2002) 59-66.
- [6] P.S. Ammala, S.R. Batten, C.M. Kepert, L. Spiccia, A.M. van den Bergen et B.O. West, *Inorg. Chim. Acta*, **353** (2003) 75-81.
- [7] P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Richert et A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004) 2769-2775.
- [8] R. Sui, P.A. Charpentier, A.S. Rizkalla et M.C. Jennings, *Acta Cryst. E*, **62** (2006) m373-m375
- [9] I. Laaziz, A. Larbot, J. Durand, L. Cot et J. Joffre, *Acta Cryst. C*, **42** (1990) 2332-2334
- [10] A. Senouci, M. Yaakoub, C. Huguenard et M. Henry, *J. Mater. Chem*, **14** (2004) 3215-3230.
- [11] J.A. Ibers, *Nature*, **197** (1963) 686-687.
- [12] R.D. Witters et C.N. Caughlan, *Nature*, **205** (1965) 1312-1313.
- [13] D.A. Wright et D.A. Williams, *Acta Cryst. B*, **24** (1968) 1107-1114.
- [14] J.V. Barkley, J.C. Cannadine, I. Hannaford, M.M. harding, A. Steiner, J. Tallon et R. Whyman, *Chem. Commun*, (1997) 1653-1654.
- [15] N. Steunou, F. Ribot, K. Boubekour, J. Maquet et C. Sanchez, *New J. Chem*, **23** (1999) 1079-1086.
- [16] I. Mijatovic, G. Kickelbick, M. Puchberger et U. Schubert, *New J. Chem*, **27** (2003) 3-5.
- [17] W. Cen, K.J. Haller et T.P. Fehlner, *Inorg. Chem*, **32** (1993) 995-1000.
- [18] X. Lei, M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **15** (1996) 3779-3781.
- [19] X. Lei., M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **16** (1997) 5289-5301.
- [20] H. Shimomura, X. Lei, M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **16** (1997) 5302-5311.
- [21] T.J. Boyle, R.W. Schwartz, R.J. Doedens et J.W. Ziller, *Inorg. Chem*, **34** (1995) 1110-1120.
- [22] S. Weymann-Schildknecht et M. Henry, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (2001) 2425-2428.

- [23] A. Rammal, F. Brisach et M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 5612-5613.
- [24] S. Doeuff, Y. Dromzee et C. Sanchez, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **308** (1989) 1409-1412.
- [25] N. Steunou, F. Robert, K. Boubekeur, F. Ribot et C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta*, **279** (1998) 144-151.
- [26] I. Mijatovic, G. Kickelbick et U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 1933-1935.
- [27] K. Watenpaugh et C.N. Caughlan, *Chem. Commun.*, (1967) 76-77.
- [28] V.W. Day, T.A. Eberspacher, W.G. Klemperer, C.W. Park et F.S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8190-8192.
- [29] R. Schmid, A. Mosset et J. Galy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1991) 1999-2005.
- [30] F. Biechel, J. Dubuc et M. Henry, *New J. Chem.*, **28** (2004) 764-769.
- [31] P.N. Dwyer, L. Puppe, J.W. Buchler et R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **14** (1975) 1782-1785.
- [32] R. Guillard, J.-M. Latour, C. Lecomte, J.-C. Marchon, J. Protas et D. Ripoll, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 1228-1237.
- [33] J.E. Hill, P.E. Fanwick et I.P. Rothwell, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 3602-3604.
- [34] Peng-Ju Li, Sheng-Hua Huang, Kun-Yao Huang, Wang-Ru Ji et T.C.W. Mak, *Inorg. Chim. Acta*, **175** (1990) 105-110.
- [35] A. Bodner, P. Jeske, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, E. Dubler, H. Schmalle et B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **31** (1992) 3737-3748.
- [36] P. Jeske, G. Haselhorst, Y. Weyhermüller, K. Wieghardt et B. Nuber, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 2462-2471.
- [37] P. Toledano, M. In et C. Sanchez, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. II* (1991) 1247-1253.

Chapitre II

Etude structurale (XRD et RMN)

de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) insaturés

1. Introduction

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la complexation des alcoxydes de titane par des acides carboxyliques XCOOH contenant une double liaison en α du groupement carbonyle. Deux types d'acides représentatifs seront considérés : l'acide méthacrylique où le groupement X correspond à la fonction méthylvinyle $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})-$ et l'acide benzoïque où la fonction X est un cycle benzénique. Le but de ce chapitre est de voir à la lumière des connaissances acquises au premier chapitre si la conjugaison du groupement carboxylate avec une ou plusieurs doubles liaisons amène un comportement significativement différent au niveau de la structure des oligomères de titane. Cette question est particulièrement importante dans le cas de l'acide méthacrylique par rapport à la disponibilité de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ pour la formation de matériaux polymères hybrides mixtes organique-inorganique [1]. Pour ce qui concerne l'acide benzoïque, on notera que les quelques structures publiées à ce jour ont toutes été obtenues après échange de ligands et non par réaction directe entre l'alcoxyde de titane et l'acide. La raison de cet état de fait nous échappant complètement, des expériences complémentaires ont donc été entreprises afin de voir si une synthèse directe conduisait aux mêmes structures qu'une synthèse indirecte, où l'on part d'un oxo-alcoxyde déjà formé en solution et où l'on échange certains groupements alcoxy par l'acide benzoïque.

2. Réaction entre l'acide méthacrylique et les alcoxydes de titane

2.1 Rappels bibliographiques

C'est le groupe d'Ulrich Schubert à l'Institut Fraunhofer für Silicatforschung de Würzburg qui a le plus investi en ce domaine car la synthèse par voie sol-gel de matériaux avancés fait grand usage d'alcoxydes de titane modifiés chimiquement par des fonctions polymérisables afin de réaliser des matériaux hybrides organique/inorganique [1-3]. Ce groupe s'est intéressé à deux types de ligands polymérisables: l'acide acrylique $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ présentant un $\text{pK}_a = 4,25$ et l'acide méthacrylique $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ présentant un $\text{pK}_a = 4,66$. Plusieurs structures ont ainsi pu être obtenues se différenciant assez notablement de celles étudiées au chapitre 1. La figure II.1 montre la structure tétramère $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}=\text{CH}_2)_3]_2$ obtenue au bout de 3 semaines à partir d'un mélange d'isopropoxyde de titane

et d'acide acrylique dans un rapport $R_m = 2$ [4]. On notera l'arrangement très caractéristique de deux octaèdres partageant une arête sur lequel viennent se greffer par partage de sommets deux autres octaèdres.

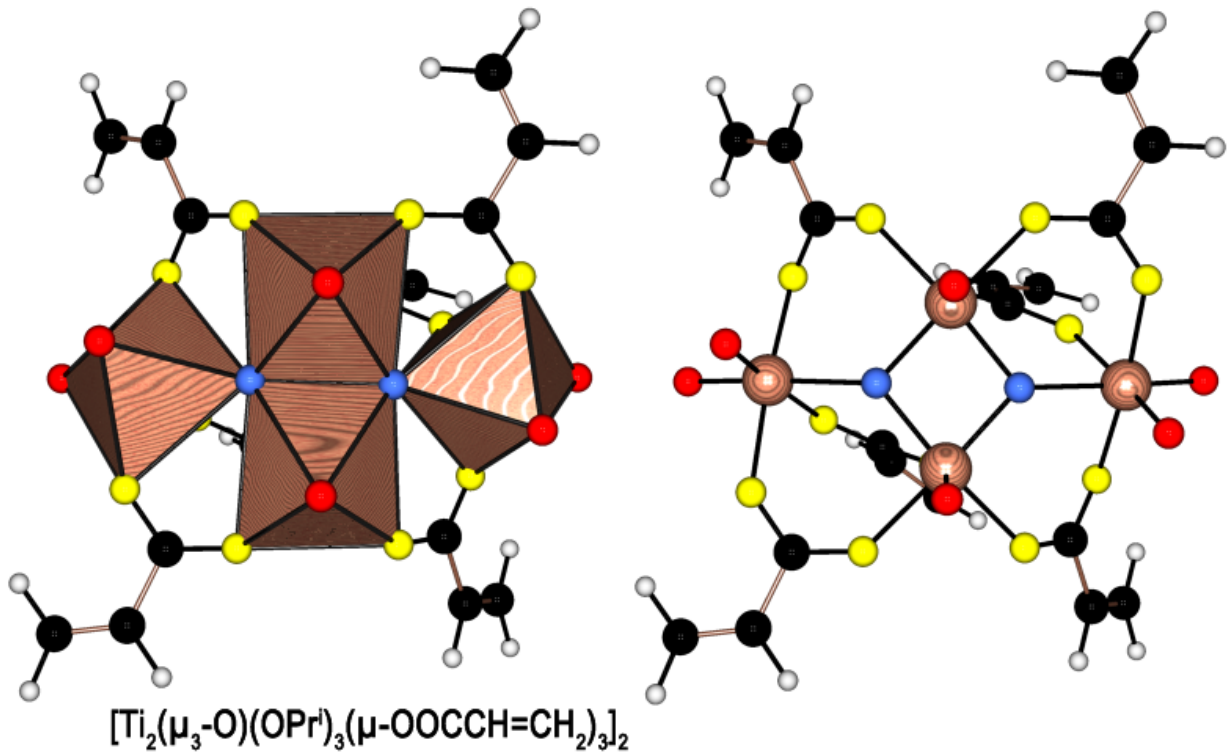


Figure II.1 : Structure tétramère $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-OOCCH=CH}_2)_6]$ de type super-rutilane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$, code CSD XOSYIN) cristallisant après mélange d'isopropoxyde de titane et d'acide acrylique dans un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 98^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 128\text{-}131^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 208\text{-}209$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH=CH}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 124\text{-}126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 202\text{-}209$ pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 178$ pm et $\text{Ti-O-C} = 139\text{-}147^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Dans la terminologie de notre laboratoire, un tel arrangement est qualifié de topologie « super-rutilane » puisqu'on le retrouve dans la structure de l'oxyde de titane TiO_2 correspondant au polymorphe rutil (figure II.2). Le préfixe « super » est ajouté ici pour faire référence à la forme tétramère, le qualificatif « rutilane » étant réservé pour la forme trimère qui dérive de la forme tétramère par retrait d'un octaèdre à droite ou à gauche du dimère à arête partagée.

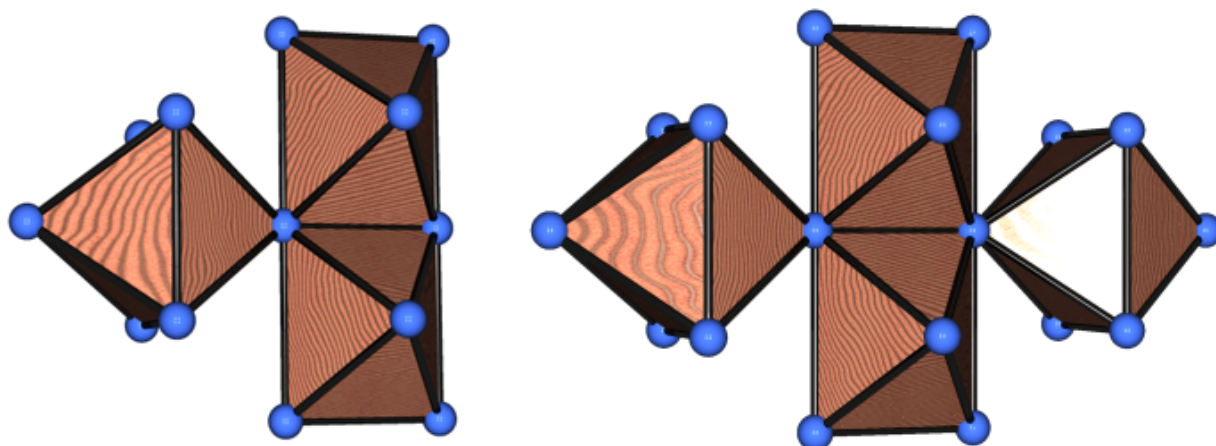


Figure II.2 : Trimère de topologie « rutilane » (à gauche) et tétramère de topologie « super-rutilane » (à droite) extraits de la structure du polymorphe TiO₂ rutil. Tous les atomes en bleu correspondent à des ponts μ_3 -OXO.

Le passage de l'acide acrylique à l'acide méthacrylique semble ne pas perturber ce mode de liaison des octaèdres puisque le même type d'assemblage (figure II.3) est obtenu au bout de 3 semaines à partir d'un mélange d'isopropoxyde de titane et d'acide acrylique dans un rapport $R_m = 7/3$ [4]. La raison de cette augmentation du rapport stœchiométrique de synthèse par rapport à celui utilisé pour l'acide acrylique n'est pas clairement explicitée par les auteurs. On remarquera que le fait d'ajouter un ligand méthyle sur la double liaison carbone-carbone induit une augmentation significative de pK_a (effet électronique) et apporte en même temps un certain encombrement stérique autour de cette double liaison. Or la même topologie est obtenue pour les deux acides acrylique et méthacrylique, ce qui illustre bien l'importance d'avoir une double liaison en alpha de la fonction carboxylique. On notera toutefois que le groupe spatial passe de $P2_1/c$ à $P-1$ et qu'au lieu d'avoir quatre motifs équivalents dans la maille on trouve dans le cas de l'acide méthacrylique plutôt deux paires de tétramères non équivalentes. La présence du groupe méthyle semble donc essentiellement influencer sur l'empilement des motifs à l'état solide.

En changeant la nature de l'alcoxyde de titane utilisé pour la synthèse, le même groupe a pu obtenir d'autres structures apparentées à ce tétramère super-rutilane, mais qui correspondent cette fois-ci à des hexamères. La figure II.4 montre ainsi qu'en mélangeant de l'acide acrylique avec du n-propoxyde de titane dans un rapport $R_m = 11/5$ on obtient, toujours au bout de trois semaines, un hexamère $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu-O)(\mu-OPr^n)(OPr^n)_3(\mu-OOCCH=CH_2)_4]_2$ [4].

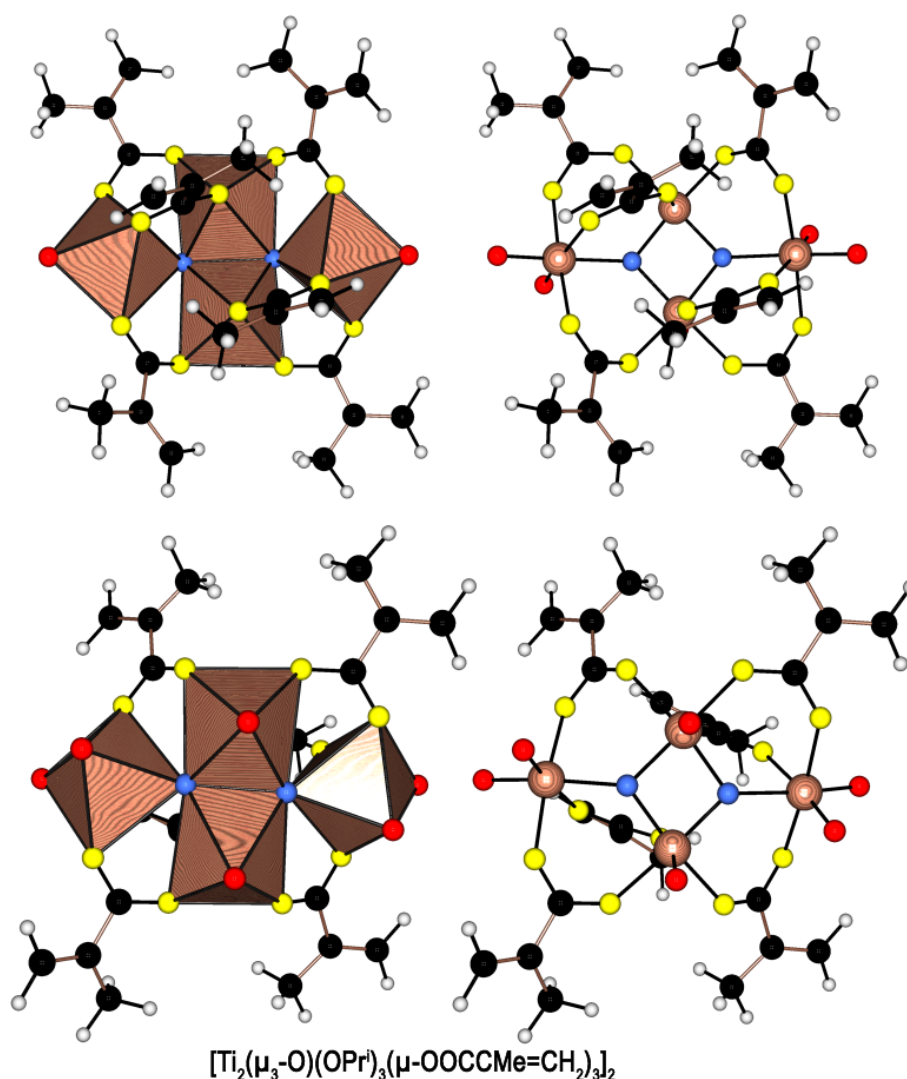


Figure II.3 : Structures tétramères $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_6(\mu\text{-OOCCMe=CH}_2)_6]$ de type super-rutilane (groupe spatial P-1, Z = 4, code CSD XOSYOT) cristallisant après mélange d'isopropoxyde de titane et d'acide méthacrylique dans un rapport $R_m = 7/3$. En haut, structure basée sur les atomes Ti1 à Ti4. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 98^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 127\text{-}132^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 191\text{-}192$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 208$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCMe=CH}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 123\text{-}126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 201\text{-}209$ pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 178\text{-}179$ pm et $\text{Ti-O-C} = 137\text{-}148^\circ$). En bas, structure basée sur les atomes Ti5 à Ti8. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 99^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 126\text{-}132^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 190\text{-}192$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 207\text{-}210$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCMe=CH}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 123\text{-}126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 202\text{-}211$ pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}179$ pm et $\text{Ti-O-C} = 139\text{-}167^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

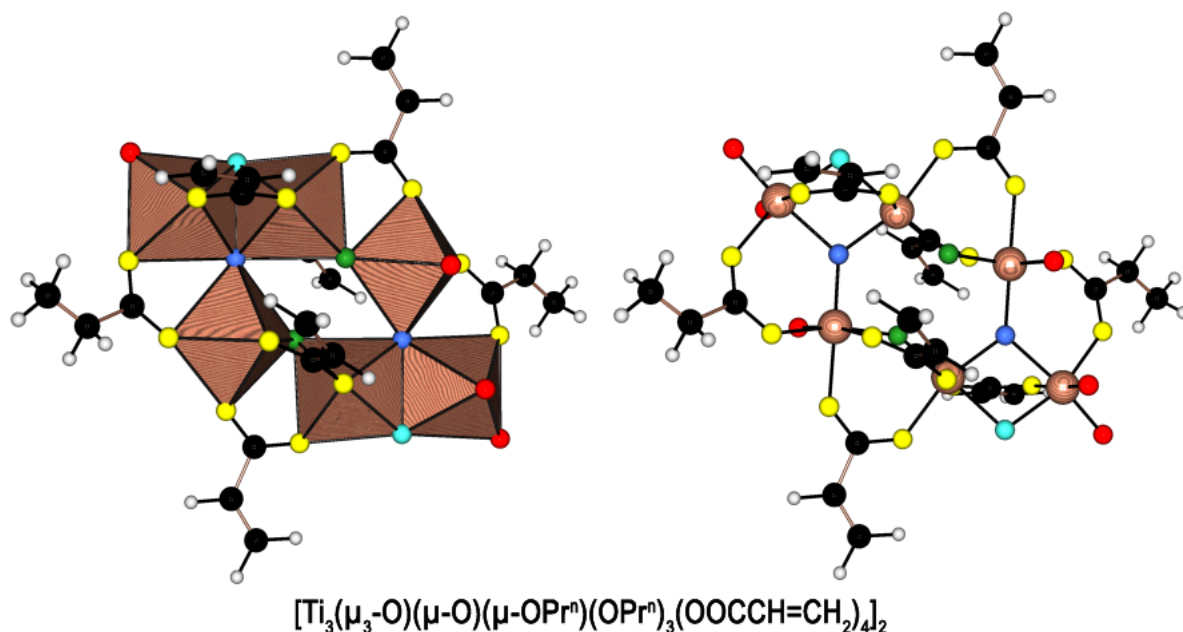


Figure II.4 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}=\text{CH}_2)_8]$ de type birutilane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 2$, code CSD XOSYEJ) cristallisant après mélange de n-propoxyde de titane et d'acide acrylique dans un rapport $R_m = 11/5$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 103^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 128\text{-}129^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 190\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 210$ pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques ($\text{Ti-O} = 176$ et 188 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 136^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCCH}=\text{CH}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 124\text{-}126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 201\text{-}216$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^n$ asymétriques en turquoise ($\text{Ti-O} = 197$ et 207 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 101^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}180$ pm et $\text{Ti-O-C} = 144\text{-}153^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

On remarquera que cette nouvelle topologie, tout comme la topologie super-rutilane discutée ci-dessus, présente une parenté claire avec la topologie rutilane (voir figure II.2). Cette structure hexamère est donc appelée « birutilane » dans notre laboratoire puisqu'on l'obtient en associant deux unités trimères de type rutilane qui partagent deux sommets sous la forme de ponts μ -oxo. Au niveau structural, on notera que contrairement aux ponts μ -oxo rencontrés dans le chapitre précédent qui étaient tous à peu près symétriques, on a ici affaire à un pont asymétrique avec une distance relativement courte de 176 pm pour la liaison Ti-O située en *trans* du pont $\mu\text{-OPr}^n$ et une autre nettement plus longue en *trans* du pont $\mu\text{-OOCCH}=\text{CH}_2$.

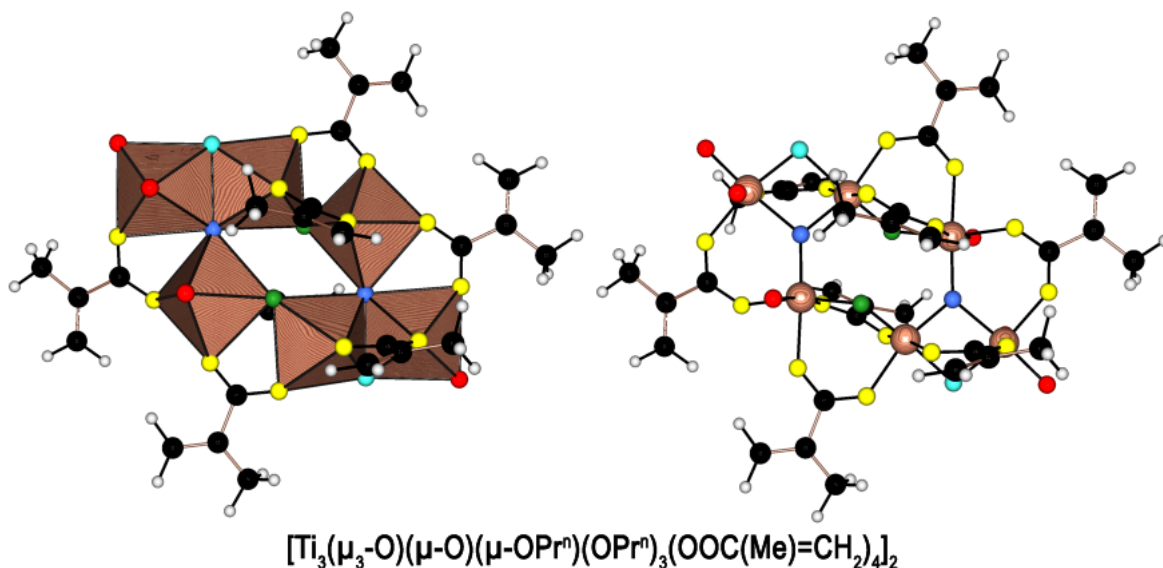


Figure II.5 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2)_8]$ de type birutilane (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{n}$, $Z = 2$, code CSD XOSYUZ) cristallisant après mélange de *n*-propoxyde de titane et d'acide méthacrylique dans un rapport $R_m = 11/5$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 103^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 127\text{-}130^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 207$ pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques ($\text{Ti-O} = 177$ et 189 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 135^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 124\text{-}125^\circ$ et $\text{Ti-O} = 201\text{-}215$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^n$ asymétriques en turquoise ($\text{Ti-O} = 197$ et 208 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 100^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}181$ pm et $\text{Ti-O-C} = 138\text{-}151^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Comme dans le cas de la forme super-rutilane, le fait de passer de l'acide acrylique à l'acide méthacrylique ne change pas la topologie globale de l'assemblage. La figure II.5 montre la structure hexamère $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^n)(\text{OPr}^n)_3(\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2)_4]_2$ obtenue en mélangeant de l'acide méthacrylique avec du *n*-propoxyde de titane pour un même rapport $R_m = 11/5$ [4]. On notera qu'une version éthoxy de cette topologie avait déjà été publiée par le même groupe en 1992 (groupe spatial $\text{P2}_1/\text{c}$, $Z = 2$, code CSD XUWQIP) et avait été obtenue en ajoutant lentement de l'acide méthacrylique à de l'éthoxyde de titane dans un rapport $R_m = 2$ [5]. Comme attendu, les ponts μ_3 -oxo sont trouvés trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 128\text{-}130^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 189\text{-}190$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 209$ pm) et associés à des ponts μ -oxo asymétriques ($\text{Ti-O} = 175$ et 186 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 137^\circ$). Les distances Ti-O pour les ponts $\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2$ sont trouvées dans la gamme $200\text{-}214$ pm avec des angles O-C-O compris entre 124 et 125° .

Comme pour les deux précédentes structures, les ponts μ -OEt sont trouvés asymétriques (Ti-O = 194 et 208 pm, Ti-O-Ti = 100°) tandis que les ligands η -OEt présentent des distances Ti-O dans la gamme 176-179 pm associés à des angles Ti-O-C relativement fermés compris entre 134 et 142°). On notera toutefois que parmi les quatre groupements éthoxy, deux terminaux et un pontant sont trouvés désordonnés sur deux positions.

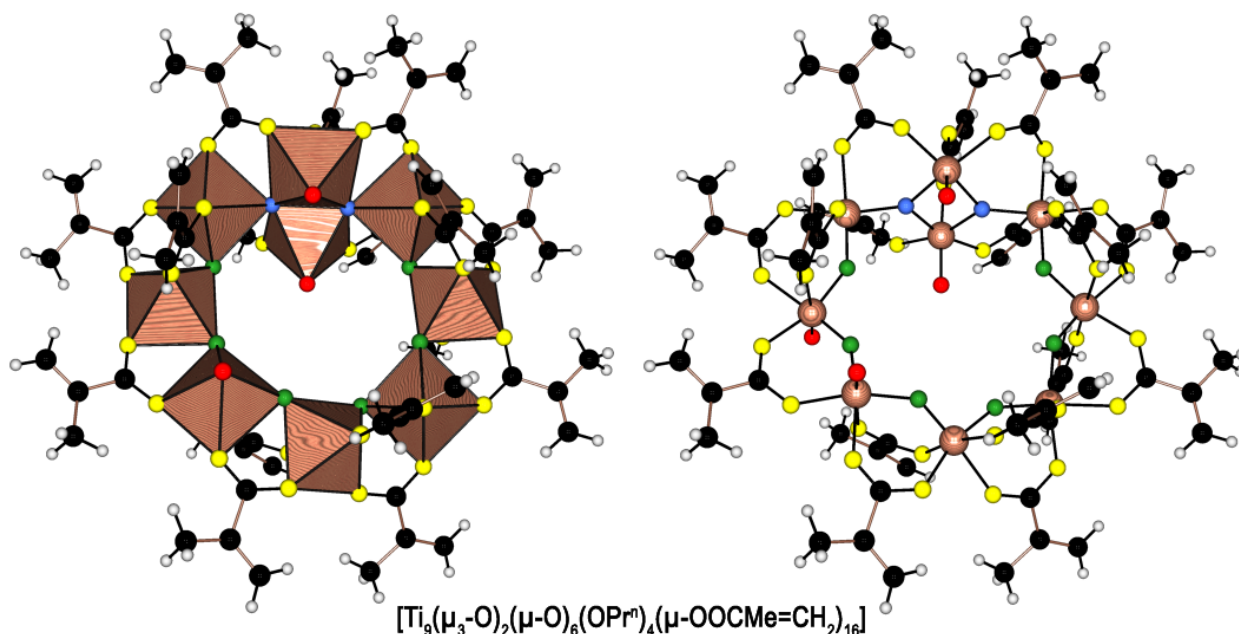


Figure II.6 : Structure nonamère $[\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OR})_4(\mu\text{-OOCCMe=CH}_2)_{16}]$ de type nonacyclane (groupe spatial Ia, Z = 4, code CSD SUPQOJ) cristallisant après ajout d'acide méthacrylique à du n-propoxyde de titane dans un rapport $R_m = 4$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}101^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 125\text{-}134^\circ$, $3 \times \text{Ti-O} = 193\text{-}195$ pm). Ponts μ -oxo en vert symétriques (Ti-O = 179 et 181 pm, Ti-O-Ti = 143°) et asymétriques (Ti-O = 171-192 pm, Ti-O-Ti = $134\text{-}136^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCCMe=CH}_2$ en jaune (O-C-O = $120\text{-}128^\circ$ et Ti-O = 197-216 pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 173-178 pm et Ti-O-C = $140\text{-}172^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

La dernière structure obtenue par le groupe de U. Schubert en 1998 est assez originale. Il s'agit d'un anneau impliquant 9 octaèdres TiO_6 présentant la stœchiométrie $[\text{Ti}_9(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_6(\text{OPr}^n)_4(\mu\text{-OOCCMe=CH}_2)_{16}]$ et obtenu en mélangeant sous argon l'acide méthacrylique avec du n-propoxyde de titane dans un rapport $R_m = 4$ [6]. Dans la terminologie de notre laboratoire cette structure bâtie à partir d'une unité super-rutilane prise dans une chaîne de cinq octaèdres

TiO₆ partageant des sommets a été baptisée « nonacyclane ». Comme pour les structures birutilane, les ponts μ -oxo sont systématiquement trouvés asymétriques à l'exception d'un seul correspondant au pont impliquant les deux octaèdres portant un ligand n-propoxy terminal et qui n'appartiennent pas à l'unité super-rutilane. Cette asymétrie des ponts μ -oxo explique l'asymétrie des ponts carboxylate puisque à chaque Ti-O courte d'un pont μ -oxo (Ti-O < 180 pm) correspond une Ti-O longue (Ti-O > 210 pm) pour le ligand carboxylate qui se trouve en position *trans* de cette liaison courte.

Au vu de ces résultats, on peut affirmer que la modification chimique des alcoxydes de titane par les acides acrylique et méthacrylique se distingue assez nettement par la présence de ponts par sommets entre octaèdres TiO₆. En particulier les topologies impliquant le partage d'arêtes très fréquentes au chapitre 1 semblent ne pas apparaître ici. Il nous a semblé donc utile de reprendre ce système en se limitant au cas de l'acide méthacrylique afin d'essayer de voir si d'autres topologies pouvaient être isolées en faisant varier à la fois la nature de l'alcoxyde de départ et le rapport stœchiométrique de synthèse R_m . Une autre motivation était de refaire la synthèse du nonacyclane dont les paramètres RMN restent inconnus à ce jour et qui se trouve être assez singulier dans la chimie des carboxylates de titane.

2.2 Système acide méthacrylique/isopropoxyde de titane

a) Synthèses

Dans un premier temps, nous avons travaillé sans solvant en ajoutant à une quantité variable d'acide méthacrylique de l'isopropoxyde de titane. Les rapports stœchiométriques de synthèse explorés étaient $R_m = 1/2, 1, 2, 5/2, 3$ et 4 . Seules les expériences menées pour $2 = R_m = 3$ ont conduit à des cristaux. Lorsque $R_m < 2$ on obtient des gels jaunes ($R_m = 1/2$) ou rouges ($R_m = 1$) alors que pour $R_m = 4$ on obtient une solution de couleur rouge foncé. Ensuite nous avons utilisé l'acétone comme solvant pour $R_m = 1/2, 1, 2$ et 4 . Les cristaux apparaissent uniquement pour $R_m = 1/2$ et l'analyse RMN montre la présence du ligand énolate (cf chapitre 1). Pour les autres rapports on obtient des solutions jaunes pour $R_m = 1$ et qui tirent vers le rouge au fur et à mesure que l'on augmente R_m . Nous décrivons ici plus particulièrement deux synthèses ayant abouti à la formation de cristaux de taille suffisante pour pouvoir être étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans un pilulier, on introduit 1,25 ml (14,3 mmol) d'acide méthacrylique et on y ajoute en sac à gants 2,07 ml (7,3 mmol) de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ de manière à avoir $R_m = 2$. On observe la formation d'un précipité blanc tout de suite après l'addition de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. Après une nuit d'agitation à température ambiante, le précipité blanc disparaît et on obtient une solution de couleur rouge. Des gros cristaux prismatiques incolores (**4**) apparaissent après quelques semaines de vieillissement. La même expérience dans des conditions strictement similaires a été refaite une deuxième fois, conduisant à des cristaux (**5**).

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**4**) et (**5**)

La taille du cristal (**4**) utilisé pour la diffraction était de $0,11 \times 0,09 \times 0,04 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,615 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre $1,56$ et $27,57^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 13,354(3) \text{ \AA}$, $b = 21,801(4) \text{ \AA}$, $c = 22,405(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 118,29(3)^\circ$, $\beta = 100,55(3)^\circ$, $\gamma = 90,95(3)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 5606(2) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = $1081,54 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,281 \text{ g.cm}^{-3}$). 63476 réflexions ont été enregistrées et 16797 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 1191 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0592$, $R_w = 0,1650$ et $\text{GOF} = 1,109$. Deux groupements isopropoxy sont trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation de 0.5/0.5.

La taille du cristal (**5**) utilisé pour la diffraction était de $0,12 \times 0,08 \times 0,07 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,646 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre $1,82$ et $30,28^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 13,102(3) \text{ \AA}$, $b = 20,226(4) \text{ \AA}$, $c = 20,583(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,17(3)^\circ$, $\beta = 82,48(3)^\circ$, $\gamma = 85,71(3)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 5335(2) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = $1088,6 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,355 \text{ g.cm}^{-3}$). 151312 réflexions ont été enregistrées et 31475 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 1165 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0656$, $R_w = 0,1773$ et $\text{GOF} = 1,062$. A la différence de (**4**) cette structure ne présente aucun désordre structural au niveau des chaînes isopropoxy.

Structure	Composé (4)	Composé (5)	Référence [4]
Groupe spatial (Z)	P-1 (4)	P-1 (4)	P-1 (4)
Température (K)	173	173	223
a (Å)	13,354(3)	13,102(3)	13,2191(9)
b (Å)	21,801(4)	20,226(4)	20,423(1)
c (Å)	22,405(5)	20,583(4)	20,751(2)
α (°)	118,29(3)	81,17(3)	81,625(2)
β (°)	100,55(3)	82,48(3)	82,860(2)
γ (°)	80,95(3)	85,71(3)	85,951(2)
Volume (Å ³)	5606(2)	5335(2)	5491,7(7)
Densité (g.cm ⁻³)	1,290	1,356	1,317
R(F) (%) et GOF	5,9 et 1,11	6,6 et 1,06	5,4 et 0,94
Ti- μ_3 -O (pm) [1...4]	189-193(x2), 202-206	188-193(x2), 205-208	191-192(x2), 208
Ti- μ_3 -O (pm) [5...8]	190-192(x2), 209	190-191(x2), 206	190-192(x2), 207-210
Ti- μ_3 -O-Ti (°) [1...4]	128-131(x2), 98-99	125-132(x2), 98	127-132(x2), 98
Ti- μ_3 -O-Ti (°) [5...8]	127-132(x2), 98	127-132(x2), 98	126-132(x2), 99
Ti- μ -OOC (pm) [1...4]	199-212	200-211	201-209
Ti- μ -OOC (pm) [5...8]	201-210	200-209	202-211
O-C-O (°) [1...4]	123-125	124-126	123-126
O-C-O (°) [5...8]	124-126	124-126	123-126
Ti- η -OR (pm) [1...4]	176-179	175-180	178-179
Ti- η -OR (pm) [5...8]	177-179	177-178	175-179
Ti-O-C (°) [1...4]	135-162	139-172	137-148
Ti-O-C (°) [5...8]	139-146	137-147	139-167

Tableau II.1 : Comparaison entre trois structures contenant le même motif [Ti₂(μ_3 -O)(OPrⁱ)₃(μ -OOCMe=CH₂)₃]₂ (P.M. = 1088,7 g.cm⁻³).

Sur le plan moléculaire, ces deux structures sont tout à fait similaires à celle obtenue par B. Moraru et al. [4] et déjà représentée en figure II.3. Le tableau II.1 montre une comparaison métrique entre ces trois structures. On constate ainsi que le composé (4) présente des paramètres de maille très sensiblement différents de (5) ou du composé déjà publié dans la littérature. Afin de mieux mettre en évidence les différences métriques entre les six tétramères existant dans ces trois structures, nous regroupons dans le tableau II.2 les moments principaux d'inertie, le rayon maximum, le volume occupé et la surface exposée de chaque tétramère calculés au moyen du logiciel PACHA. On notera que ces chiffres correspondent à des structures où toutes les liaisons C-H ont été ramenées à la même valeur moyenne (108 pm) afin de s'affranchir des erreurs considérables affectant ces distances lors d'une détermination structurale par diffraction des rayons X. Ces données sont cohérentes avec l'augmentation du volume de maille dans la série (5) < littérature < (4).

Structure	Composé (4)	Composé (5)	Référence [4]
$I_A \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	27,5 et 27,0	26,6 et 26,5	26,7 et 26,9
$I_B \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	25,4 et 25,0	24,7 et 24,5	24,8 et 24,8
$I_C \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	18,6 et 18,9	18,7 et 18,8	18,9 et 18,9
Rayon _{max} (pm)	918 et 889	920 et 905	907 et 914
Volume (Å ³)	910,4 et 909,9	903,5 et 907,8	908,1 et 904,8
Surface (Å ²)	1065,9 et 1042,8	1051,6 et 1042,7	964,2 et 1045,7

Tableau II.2 : Moments principaux d'inertie (I_A , I_B , I_C), rayons maximum, volumes moléculaires et surfaces moléculaires pour six tétramères de stœchiométrie $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_3]_2$. Pour chaque colonne, le premier chiffre se réfère au tétramère basé sur les atomes Ti1 à Ti4 tandis que le deuxième chiffre se réfère au tétramère basé sur les atomes Ti5 à Ti8.

La comparaison des paramètres de maille de (5) et du composé publié par Moraru et al. pourrait suggérer que l'on a affaire à la même structure, puisque la contraction de maille pourrait être attribuée à la différence de température existant entre les deux détermination structurales : 173K pour (5) contre 223K pour le composé de Moraru et al. On notera toutefois que le

tétramère basé sur les atomes Ti1...Ti4 de la structure de Moraru et al. présente une surface moléculaire anormalement basse par rapport aux trois autres. En revanche, (4) se caractérise par une maille plus large que celle de la structure de Moraru et al. alors que la température est plus basse. Il est donc fort probable que l'on a affaire ici à un polymorphe présentant un empilement des motifs différent de celui existant dans (5) ou le composé de Moraru et al.

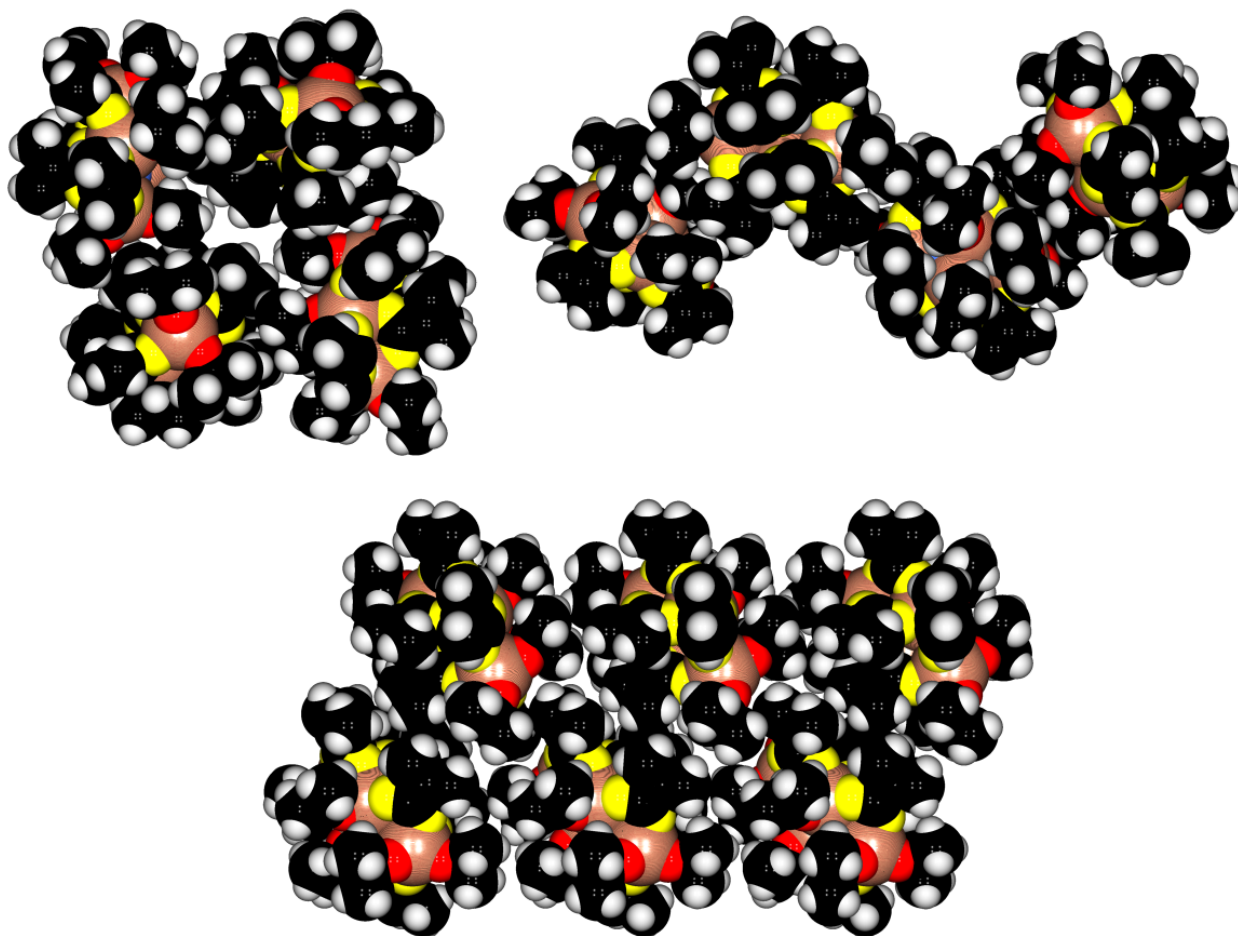


Figure II.7 : En haut à gauche, super-molécule cyclique formée par l'association de quatre tétramères $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_3]_2$ (deux Ti1...Ti4 et deux Ti5...Ti8) identifiable dans le composé (4). En haut à droite, super-molécule linéaire formée par l'association de quatre tétramères $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_3]_2$ (deux Ti1...Ti4 et deux Ti5...Ti8) identifiable dans le composé (5). En bas, double chaîne infinie formée par l'empilement de tétramères $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_3]_2$ (uniquement Ti1...Ti4) identifiable dans le composé publié par Moraru et al.

Afin de clarifier la situation nous avons cherché à identifier au moyen du logiciel PACHA, les associations supramoléculaires responsables de la formation de ces trois réseaux. Ainsi lorsqu'on effectue dans le composé (4) une recherche itérative avec une distance de 220 pm autour de chaque atome, on trouve une super-molécule finie formée par l'association via des interactions de van der Waals de quatre unités super-rutilane (figure II.7, en haut à gauche). Par contre, la même recherche faite avec (5) ou la structure de Moraru et al. conduit dans ces conditions à deux réseaux ne présentant pas le même empilement. Si l'on réduit la distance de recherche à 214 pm, il est possible d'identifier dans la structure de (5) une autre super-molécule finie formée également via des interactions de van der Waals entre quatre unités super-rutilane, mais de topologie linéaire et non plus cyclique (figure II.7, en haut à droite). Avec cette même distance de recherche la structure de Moraru et al. conduit quant à elle à une chaîne infinie représentée au bas de la figure II.7 et basée uniquement sur les atomes de titane Ti1 à Ti4. Si l'on réduit la distance de recherche à 213 pm pour cette structure, cette chaîne peut être résolue en une paire isolée et finie de deux unités super-rutilane. Une recherche à partir de Ti5 avec cette même distance de 213 pm conduit à un tétramère super-rutilane isolé, indiquant que cette structure est formée par chaînes de tétramères connectées par des tétramères isolés. Une telle complexité structurale était difficilement prévisible au vu de la structure représentée en figure II.3.

c) Étude RMN de (4) ou (5)

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C , en solution dans CDCl_3 . L'espèce tétramère isolée, $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_3=\text{CH}_2)_3]_2$, telle que celle observée dans le cristal (voir figure II.3) est bien conservée en solution et ses signatures spectrales peuvent être établies. Dans cette espèce en solution on décompte, comme dans le solide, 3 groupements isopropoxy et 3 ligands méthacrylate chimiquement inéquivalents. Cependant les spectres, ^1H en particulier, révèlent clairement la présence conjointe de nombreuses autres espèces.

Le spectre proton du composé (4) est représenté en figure II.8.a. Les solvants sont détectés à 7,26 ppm (CHCl_3), 4,04 ppm (septuplet, HOCHMe_2) et 1,22 ppm (doublet, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$). On ne détecte pas dans le spectre les signaux d'acide méthacrylique, de méthacrylate d'isopropyle ou encore d'isopropoxyde de titane, impuretés envisageables.

Pour proposer une attribution des signaux de l'espèce tétramère $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_3=\text{CH}_2)_3]_2$, il a été nécessaire de procéder à un ajustement du spectre, grâce au programme dmfit [7]. Les valeurs d'intégrations relatives permettent alors d'identifier sans ambiguïté la signature spectrale de l'espèce (voir figure II.8.b). L'aire de son spectre simulé correspond à 42 % de l'aire totale du spectre expérimental. Le sous-spectre de l'isopropanol représente 14 % de l'aire totale. Les signaux restant, non identifiés, représentent donc 44 % du spectre. On distingue des signaux fins et des composantes larges. Il est clair qu'on a affaire à un mélange complexe d'espèces, exclusivement issues de la réorganisation du tétramère en solution. En effet, en procédant à une intégration par massifs, on retrouve globalement dans le spectre les proportions protons de type CH_3 / protons de type CH du tétramère, respectivement 54 / 18 (voir figure II.8.a, l'aire relative 62 pour les protons de type CH_3 correspondant au 54 protons du composé plus 6 protons de type isopropanol). L'attribution qui suit est en accord avec celle mentionnée en référence [4], tout en étant bien plus détaillée.

Les septuplets ($^3J=6,14 \pm 0,01$ Hz) Ti-OCHMe_2 observés à 4,83 ; 5,15 et 5,61 ppm étant au nombre de trois signaux de même intégration, on décompte trois groupements isopropoxy inéquivalents pour l'oligomère en solution comme en solide. Les groupements méthyles associés $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{CH}_3})_2$ donnent six doublets ($^3J=6,14 \pm 0,01$ Hz) à 1,16 ; 1,18 ; 1,19 ; 1,24 ; 1,26 ; 1,28 ppm. Les deux méthyles de chaque isopropoxy apparaissent donc chimiquement inéquivalents. On décompte six signaux d'intégrations identiques pour les protons alcènes du ligand méthacrylate $\text{Ti-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\underline{\text{CH}}_2$, donc bien trois ligands méthacrylate inéquivalents. Ils sortent sous forme de trois fois deux doublets ($^2J=2,30$ à $2,55$ Hz) déquadruplés : trois protons couplés en *cis* à un méthyle ($^4J_{\text{cis}}=1,50$ Hz) à 5,13 ; 5,52 et 5,54 ppm et trois protons couplés en *trans* à un méthyle ($^4J_{\text{trans}}=0,95$ Hz) à 5,82 ; 6,21 et 6,26 ppm. Les groupements méthyles du ligand méthacrylate $\text{Ti-O}_2\text{CC}(\underline{\text{CH}_3})=\text{CH}_2$ sortent à 1,95 ppm, sous forme d'un unique multiplet que l'on peut simuler comme un doublet dédoublé avec $^4J_{\text{trans}}=0,95$ Hz et $^4J_{\text{cis}}=1,50$ Hz.

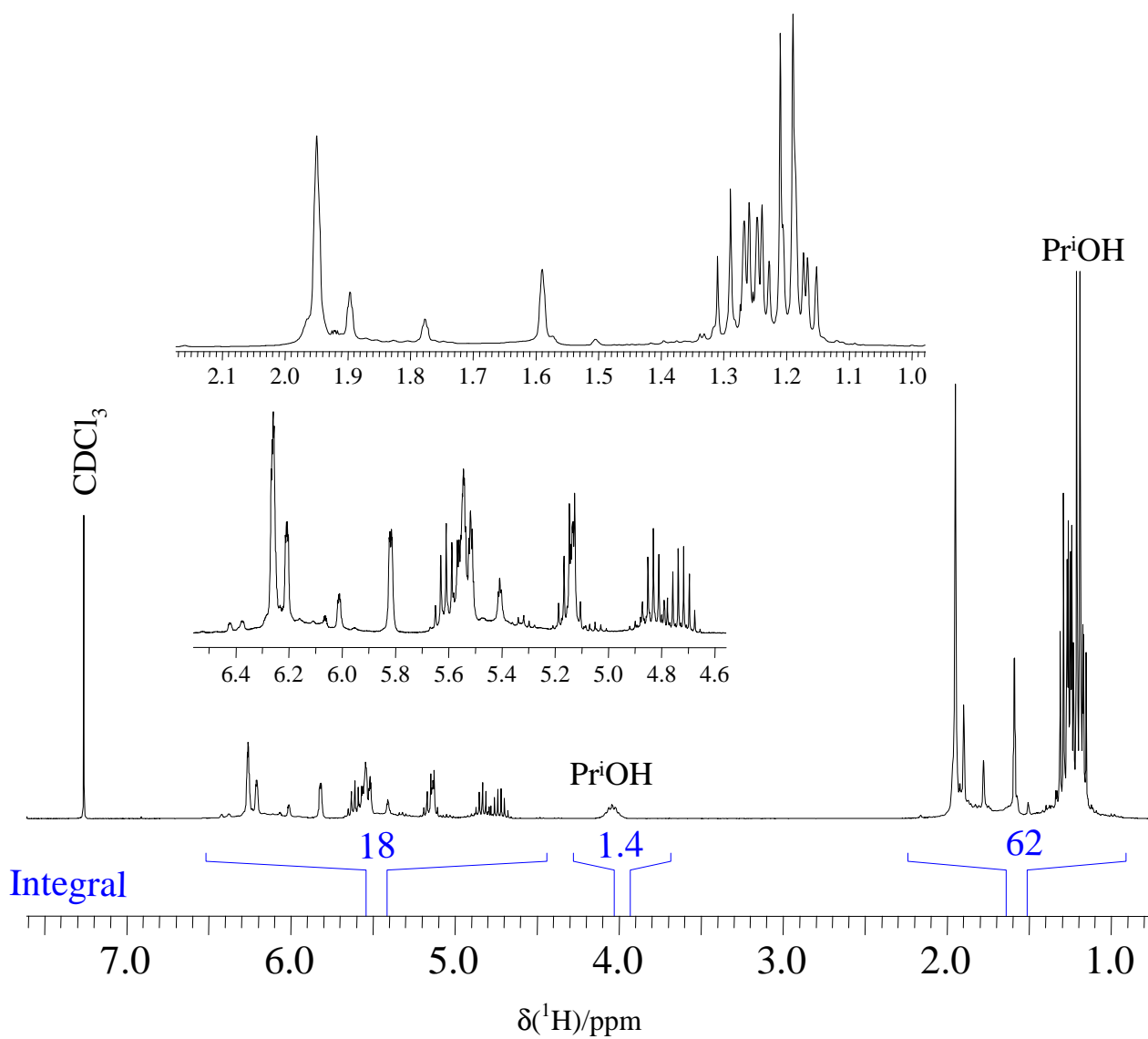


Figure II.8.a : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz obtenu après dissolution des cristaux (4) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_3=\text{CH}_2)_3]_2$

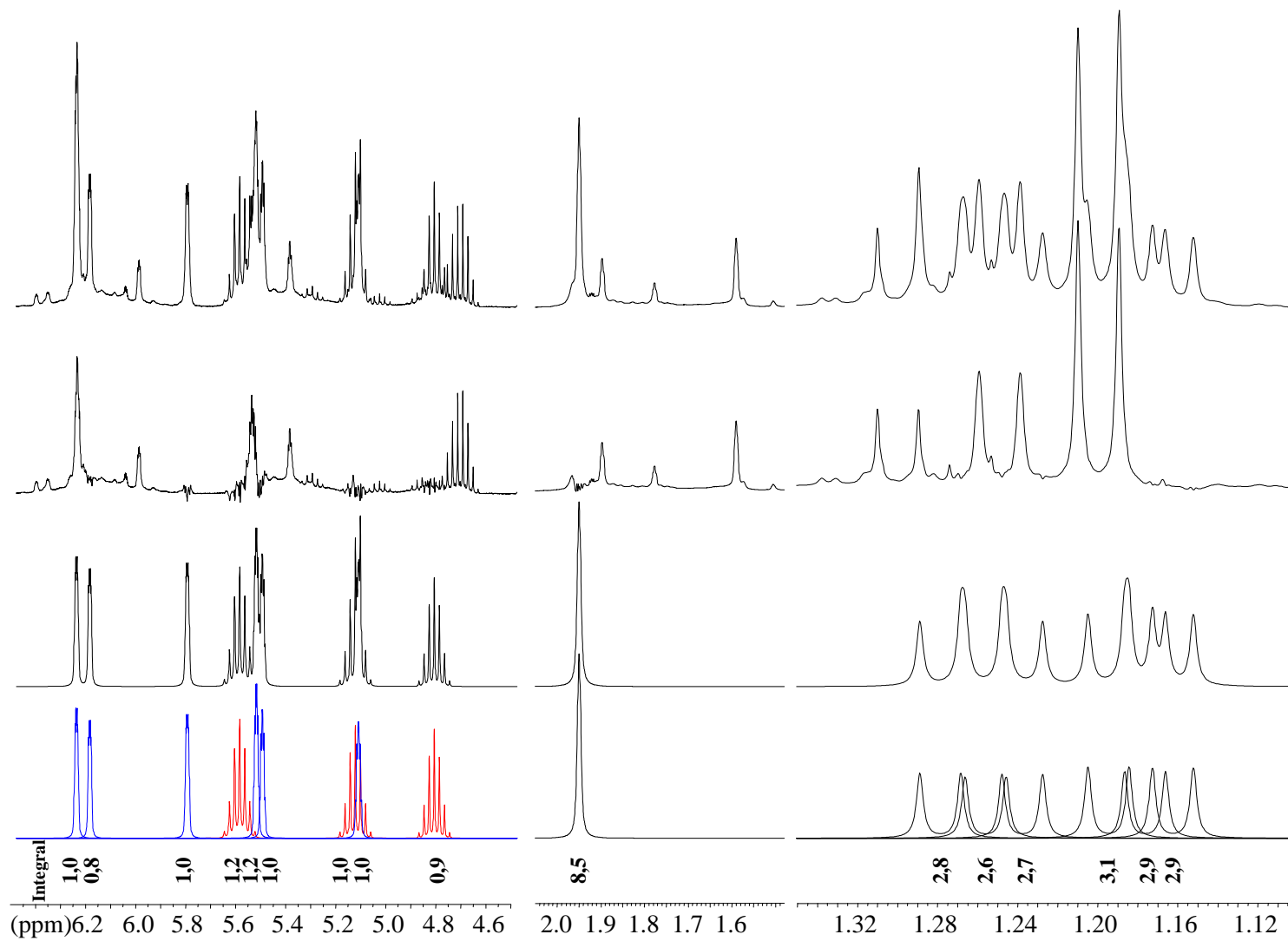


Figure II.8.b De haut en bas : spectre ^1H expérimental (300 MHz, cristaux **(4)**/ CDCl_3) ; spectre différence entre spectre expérimental et signaux simulés attribués à l'espèce tétramère ; spectre simulé de l'espèce tétramère ; détail des composantes de ce spectre simulé.

Les spectres ^{13}C découplé ^1H et ^{13}C DEPT du composé (**4**) sont représentés en figures II.9 et II.10.

Les solvants sont détectés à 25,3 ppm ($\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), 64,5 ppm ($\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$) et 77 ppm ($\underline{\text{C}}\text{DCl}_3$).

On trouve six signaux correspondant aux six groupements méthyles $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ des trois groupements isopropoxy inéquivalents, à 18,19 ; 18,27 ; 18,30 ; 18,49 ; 18,59 et 18,76 ppm.

Entre 24,4 et 25,1 ppm on trouve cinq signaux correspondant à des groupements méthyles de ligand méthacrylate $\text{Ti-O}_2\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=\text{CH}_2$. Par comparaison avec le spectre ^1H et en considérant que les intégrations en ^{13}C peuvent être significatives si l'on compare des groupements de même nature, on peut proposer d'attribuer à l'espèce tétramère le signal à 24,58 ppm, comptant pour un méthyle, et le signal à 24,92 ppm, comptant pour deux méthyles.

Dans l'ensemble de signaux correspondant aux groupements $\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ les trois signaux les plus intenses, à 78,32 ; 80,30 et 80,48 ppm peuvent être attribués aux trois CH inéquivalents de l'espèce tétramère.

Concernant les groupements méthylène du ligand méthacrylate $\text{Ti-O}_2\text{CC}(\text{CH}_3)=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, l'attribution de leurs signaux aux trois groupements attendus est plus délicate car la présence d'un mélange d'espèces donne naissance à 5 signaux distincts, d'importance similaire, à 124,73 ; 125,81 ; 126,67 ; 126,97 et 127,91 ppm.

Les 3 signaux intenses observés à 138,41 ; 138,58 et 139,54 ppm pourront être attribués aux atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti-O}_2\text{CC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=\text{CH}_2$ de l'espèce tétramère.

Enfin, aux atomes de carbone des groupements carboxylates on attribuera les trois signaux intenses à 172,89 ; 173,22 ; et 176,82 ppm. De façon cohérente, on retrouve sur le spectre ^{13}C les signaux fins, proportionnellement plus faibles, révélant la présence d'espèces parentes, détectées sur le spectre ^1H .

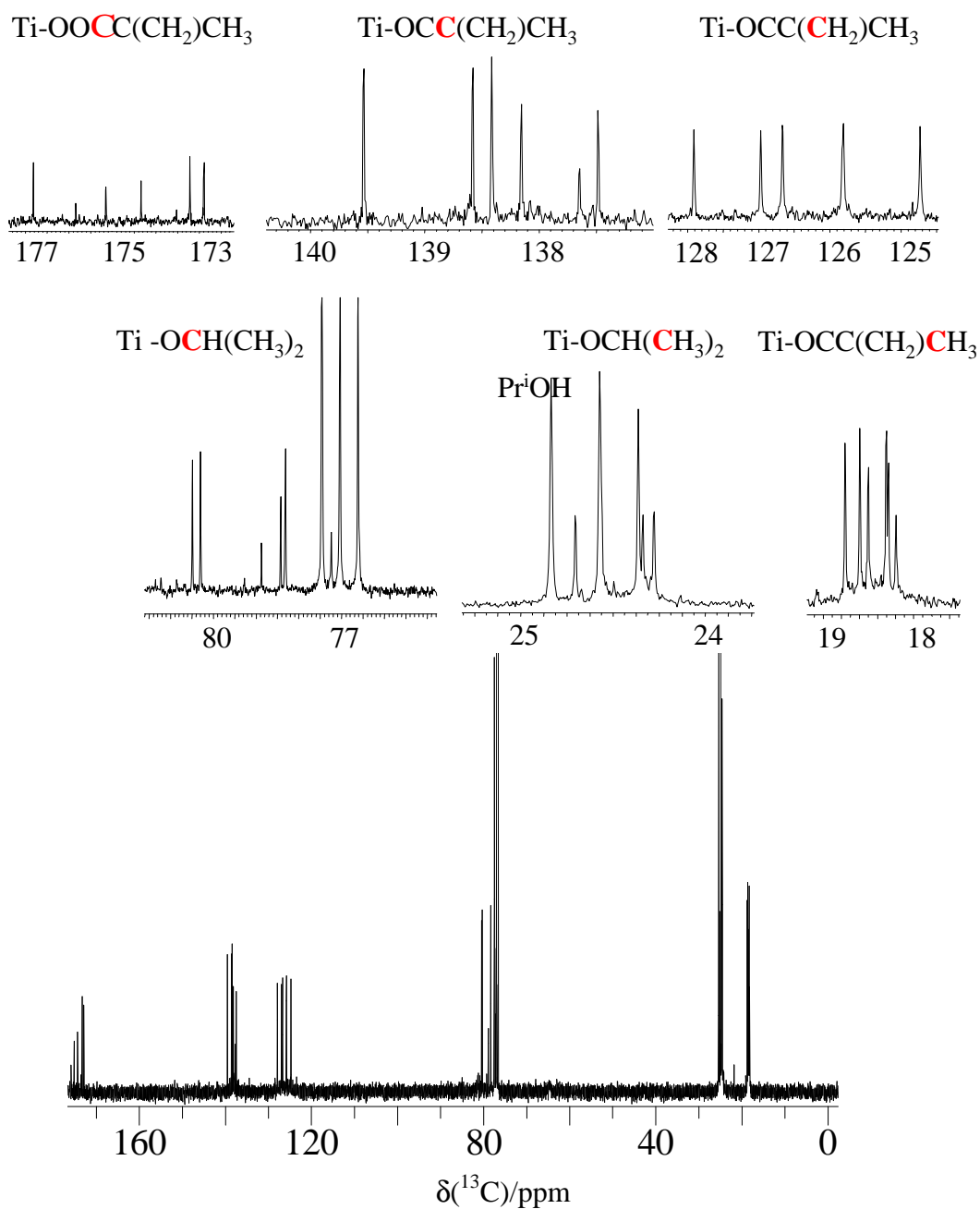


Figure II.9 : Spectre ^{13}C découplé ^1H enregistré à 75 MHz obtenu après dissolution des cristaux (4) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3]_2$

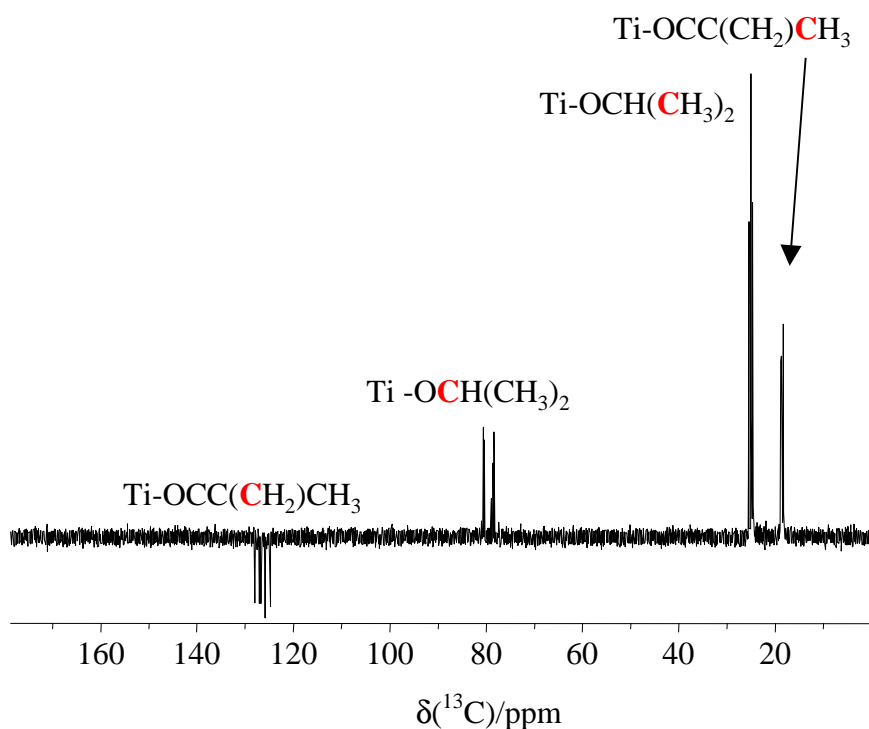


Figure II.10 : Spectre ^{13}C DEPT enregistré à 75 MHz obtenu après dissolution des cristaux (4) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OCCCH}_3=\text{CH}_2)_3]_2$

Une stratégie d'étude détaillée par RMN pourra être envisagée ultérieurement pour : confirmer l'attribution des signaux de l'espèce tétramère établie ici et tenter d'identifier les signatures d'autres espèces prépondérantes (COSY ^1H et corrélation hétéronucléaire ^1H - ^{13}C), caractériser l'échange éventuel entre les espèces dissoutes (2D d'échange, étude à température variable). Une mesure DOSY, permettant de différencier les espèces par leur coefficient de diffusion, donc leur taille, pourrait contribuer à les identifier.

2.3 Système acide méthacrylique/éthoxyde de titane

a) Synthèses

Les expériences ont toutes été réalisées en absence de solvant. On introduit l'acide méthacrylique dans un pilulier, puis on ajoute $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ en sac à gants. On agite ensuite la solution, dont la couleur varie entre le jaune et le rouge foncé, pendant une vingtaine de minutes. Pour $R_m = 1/2$ on observe la formation d'une solution jaune alors que pour $R_m = 1$ la solution est plutôt orange. Ces deux expériences ne permettent pas d'obtenir de phases cristallines. En

revanche, les cristaux apparaissent au bout de 13 jours pour un rapport stœchiométrique de synthèse $R_m = 2$ (6) et au bout de 10 jours pour $R_m = 4$ (7).

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (6) et (7)

La taille du cristal (6) utilisé pour la diffraction était de $0,09 \times 0,08 \times 0,05$ mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,766$ mm⁻¹ (raie MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température (T = 173 K) avec une gamme angulaire comprise entre 1,53 et 27,48°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c) avec les paramètres de maille: $a = 14,0357(6)$ Å, $b = 17,1108(7)$ Å, $c = 14,5361(5)$ Å, $\beta = 108,702(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 3306,7(2)$ Å³ ($Z = 2$, P.M = 1392,52 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,399$ g.cm⁻³). 28020 réflexions ont été enregistrées et 7545 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L' affinement du facteur F^2 sur 354 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0743$; $R_w = 0,2174$ et GOF = 1,064.

La taille du cristal (7) utilisé pour la diffraction était de $0,14 \times 0,12 \times 0,08$ mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,782$ mm⁻¹ (raie MoK α , $\lambda = 0,71073$ Å avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température (T = 173 K) avec une gamme angulaire comprise entre 2,63 et 30,03°. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 10,1848(3)$ Å, $b = 12,7337(4)$ Å, $c = 13,6552(5)$ Å, $\alpha = 104,1870(10)^\circ$, $\beta = 92,6020(10)^\circ$, $\gamma = 107,7630(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 1621,17(9)$ Å³ ($Z = 1$, P.M = 1392,52 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,399$ g.cm⁻³). 26073 réflexions ont été enregistrées et 6465 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L' affinement du facteur F^2 sur 362 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0690$; $R_w = 0,1882$ et GOF = 1,052. A la différence de (6), un groupement éthoxy terminal sur les trois est trouvé désordonné sur deux positions avec des taux d'occupation de 0.56/0.44.

Sur le plan moléculaire, ces deux structures sont tout à fait similaires à celle obtenue par Schubert et al. [5] et déjà représentée en figure II.5. Le tableau II.3 montre une comparaison métrique entre ces trois structures. On constate ainsi que le composé (7) présente un groupe spatial différent de (6) ou du composé publié par Schubert et al.

Structure	Composé (6)	Composé (7)	Référence [5]
Groupe spatial (Z)	P2 ₁ /c (2)	P-1 (1)	P2 ₁ /c (2)
Température (K)	173	173	300
a (Å)	14,0357(6)	10,1848(3)	14,120(3)
b (Å)	17,1108(7)	12,7337(4)	17,101(1)
c (Å)	14,5361(5)	13,6552(5)	15,019(2)
α (°)	90	104,1870(10)	90
β (°)	108,702(2)	92,6020(10)	107,458(7)
γ (°)	90	107,7630(10)	90
Volume (Å ³)	3306,7(2)	1621,17(9)	3479
Densité (g.cm ⁻³)	1,399	1,399	1,33
R(F) (%) et GOF	7,4 et 1,06	6,9 et 1,05	6,7
Ti-μ ₃ -O (pm)	190(×2), 208	190, 191, 209	189, 190, 208
Ti-μ ₃ -O-Ti (°)	129, 130, 102	128, 130, 102	128, 130, 102
Ti-μ-O (pm)	175 et 189	176 et 188	175 et 186
Ti-O-Ti (°)	136	136	137
Ti-μ-OOC (pm)	201-216	202-215	200-214
O-C-O (°)	124-126	124-125	124-125
Ti-μ-OEt (pm)	195 et 209	194-208	194 et 208
Ti-μ-OEt-Ti (°)	100	101	100
Ti-η-OEt (pm)	176-179	178-181	176-179
Ti-O-C (°)	136-151	135-145	134-142

Tableau II.3 : Comparaison entre trois structures contenant le même motif [Ti₃(μ₃-O)(μ-O)(μ-OEt)(OEt)₃(μ-OOCMe=CH₂)₄]₂ (P.M. = 1392,6 g.cm⁻³).

Afin de mieux mettre en évidence les différences métriques entre les trois hexamères existant dans ces trois structures, nous regroupons dans le tableau II.4 les moments principaux d'inertie, le rayon maximum, le volume occupé et la surface exposée de chaque hexamère calculés au moyen du logiciel PACHA. On notera que ces chiffres correspondent à des structures

où toutes les liaisons C-H ont été ramenées à la même valeur moyenne (108 pm) afin de s'affranchir des erreurs considérables affectant ces distances lors d'une détermination structurale par diffraction des rayons X. De plus, les atomes d'hydrogène n'ayant pas été localisés dans le composé de Schubert et al., nous les avons rajoutés grâce aux commandes disponibles dans le logiciel PACHA. On remarquera que si les trois hexamères occupent à peu près le même volume spatial, la surface exposée par (7) est très nettement inférieure à celles des deux autres composés. Les moments d'inertie nous montrent aussi que les trois hexamères ne présentent pas exactement la même géométrie suggérant des différences de compactage au sein du réseau.

Structure	Composé (6)	Composé (7)	Référence [5]
$I_A \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	46,7	47,1	46,1
$I_B \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	41,6	41,1	40,5
$I_C \times 10^{44}$ (kg.cm ²)	25,6	25,0	25,6
Rayon _{max} (Å)	10,54	9,99	10,3
Volume (Å ³)	1102	1103	1090
Surface (Å ²)	1493	1239	1487

Tableau II.4 : Moments principaux d'inertie (I_A , I_B , I_C), rayons maximum, volumes moléculaires et surfaces moléculaires pour trois hexamères de stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$.

L'analyse topologique de ces trois réseaux grâce au logiciel PACHA confirme que ces trois réseaux sont fondamentalement différents. Pour le composé (7) le réseau par interactions de van der Waals (chaîne infinie) n'est détecté qu'après une recherche itérative impliquant un rayon de 237 pm. En dessous de cette valeur critique, on ne détecte que l'hexamère isolé (figure II.11, en haut à droite). Pour le composé (6) le réseau apparaît pour un rayon de recherche nettement plus faible (228 pm) sous la forme d'une chaîne infinie (figure II.11, en bas). Enfin, pour la structure de Schubert et al., un rayon de recherche de 226 pm conduit à la mise en évidence d'un feuillet formé d'un empilement hexagonal compact d'hexamères birutilane (figure II.11, en haut à gauche). Comme dans le cas de la topologie super-rutilane, cette existence d'au moins trois polymorphes était difficilement anticipable.

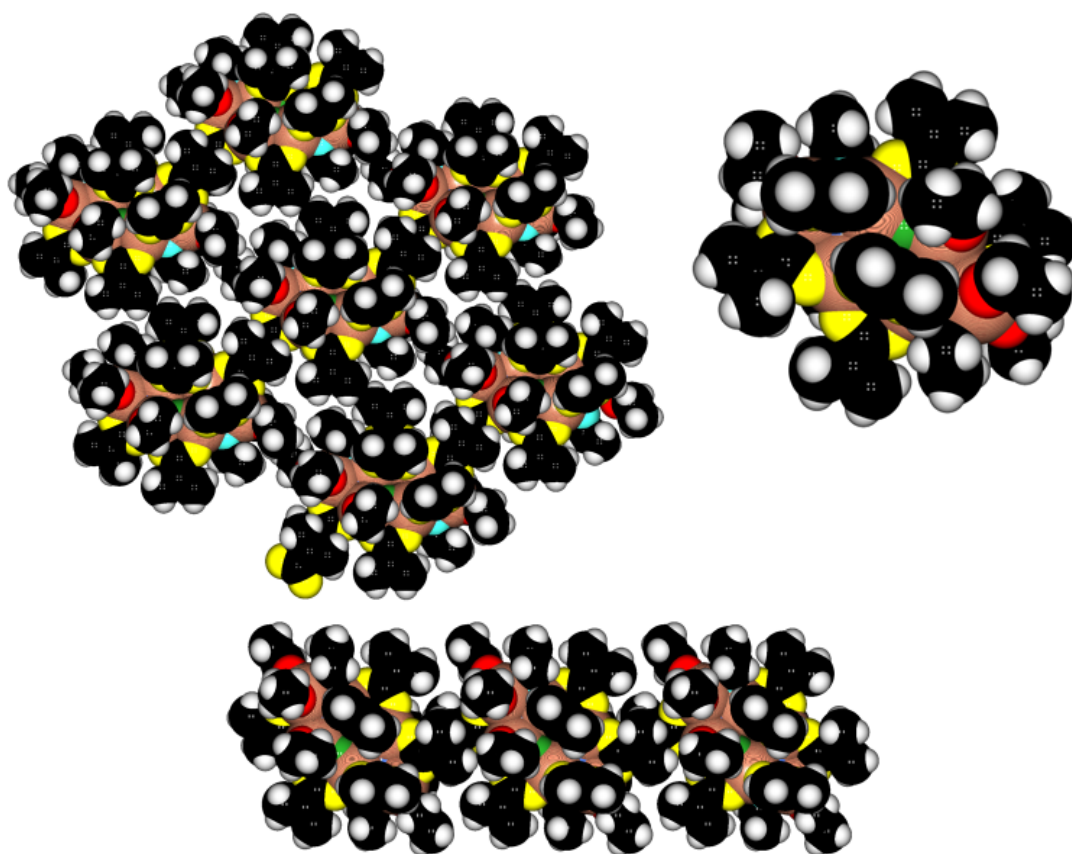


Figure II.11 : En haut à gauche, empilement hexagonal compact d'hexamères $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$ identifiable dans le composé publié par Schubert et al. En haut à droite, hexamère $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$ isolé identifiable dans le composé (7). En bas, chaîne infinie formée par association d'hexamères $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$ identifiable dans le composé (6).

c) Étude RMN en solution de (7)

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C . Si l'espèce hexamère en solution conserve la même symétrie qu'en solide on attend 4 groupements éthoxy et 4 ligands méthacrylate inéquivalents par entité moléculaire. Le spectre proton du composé (7) dissous dans CDCl_3 et enregistré à 300 MHz est représenté en figure II.12. Les signaux des solvants sont détectés à 1,25 ppm (triplet,

HOCH₂CH₃) ; 3,71 ppm (quadruplet, HOCH₂CH₃) et 7,26 ppm (CHCl₃). Les résonances des 8 protons Ti-OOCC(Me)=CH₂ sortent entre 5,8 et 6,5 ppm pour ceux (4) situés en position *trans* par rapport au méthyle et entre 5,1 et 5,7 ppm pour ceux (4) en position *cis*. Les signaux des 12 protons des groupements méthyles de la fonction méthacrylate Ti-OOCC(CH₃)=CH₂ sortent superposés entre 1,7 et 2,0 ppm. Les groupements éthoxy donnent naissance aux deux massifs observés entre 4,2 et 4,8 ppm (quadruplets superposés Ti-OCH₂CH₃) et entre 1,1 et 1,4 ppm (triplets superposés Ti-OCH₂CH₃). L'intégration par massifs donne seize protons Ti-OOCC(Me)=CH₂, pour seize protons OCH₂CH₃ dont l'éthanol.

Comme dans le cas du complexe obtenu à partir d'acide méthacrylique et d'isopropoxyde de titane, (paragraphe 2.2), la mise en solution des cristaux résulte en un mélange complexe d'espèces en solution, parmi lesquelles on peut identifier une proportion malgré tout importante de l'oligomère présent dans le solide. Le spectre ¹H 1D étant ici particulièrement touffu, un ajustement intégral du spectre n'a pas été tenté, mais des ajustements partiels sur les zones où le recouvrement des multiplets est moindre permet un début de caractérisation de la signature spectrale de l'hexamère, qui pourra être aisément complétée par la suite par une simple mesure COSY ¹H. La figure II.12.b montre le résultat de l'ajustement de la zone des CH *trans* par rapport au méthyle de type Ti-OOCC(Me)=CH₂. Les quatre signaux les plus intenses, d'aire identique, attribuables à l'hexamère sortent à 6,04 ; 6,08 ; 6,14 et 6,24 ppm, sous forme de doublets (²J=2,35 à 2,50 Hz) déquadruplés (⁴J_{trans}=0,95 Hz). La somme des aires de ces signaux correspond à 29 % de l'aire totale dans la zone décrite, où tous les signaux sont de même type Ti-OOCC(Me)=CH₂. 71 % du spectre correspond donc à un ensemble de multiples espèces apparentées. De même les signaux des 4 CH de type Ti-OOCC(Me)=CH₂ en *cis* par rapport au méthyle sont identifiés (doublets (²J=2,35 à 2,50 Hz) déquadruplés (⁴J_{cis}=1,50 Hz) à 5,34 ; 5,47 ; 5,47 et 5,51 ppm. Dans la zone des signaux de Ti-OOCC(CH₃)=CH₂, un ajustement est également possible et permet d'attribuer à l'hexamère les doublets dédoublés (⁴J_{trans}=0,95 Hz et ⁴J_{cis}=1,50 Hz) à 1,81 ; 1,82 ; 1,92 et 1,97 ppm.

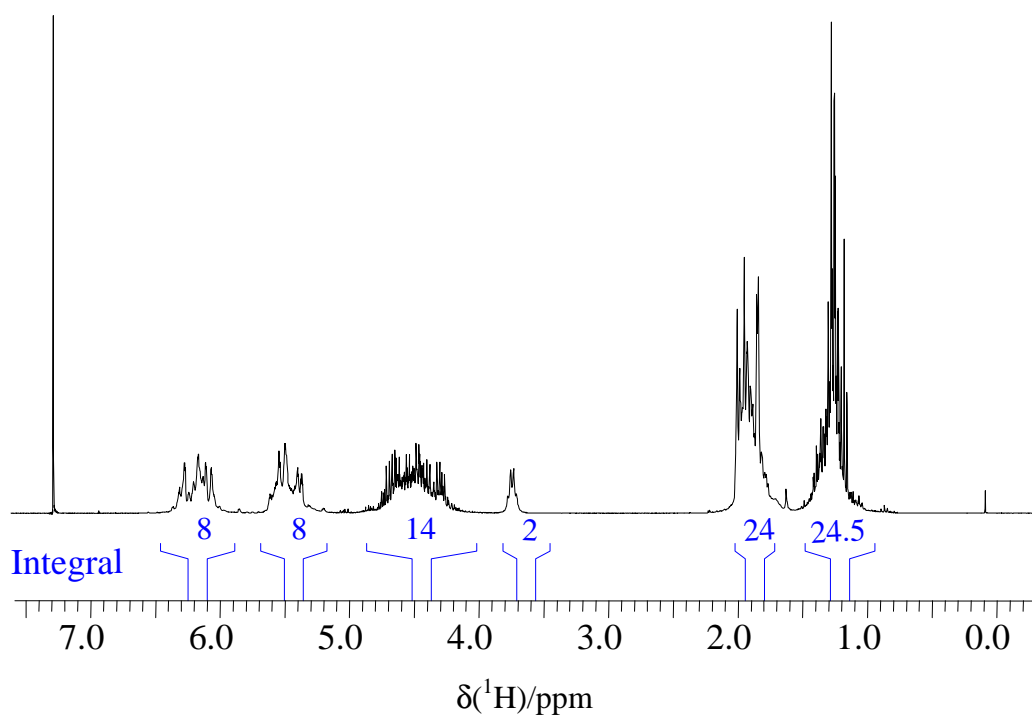


Figure II.12.a : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**7**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$

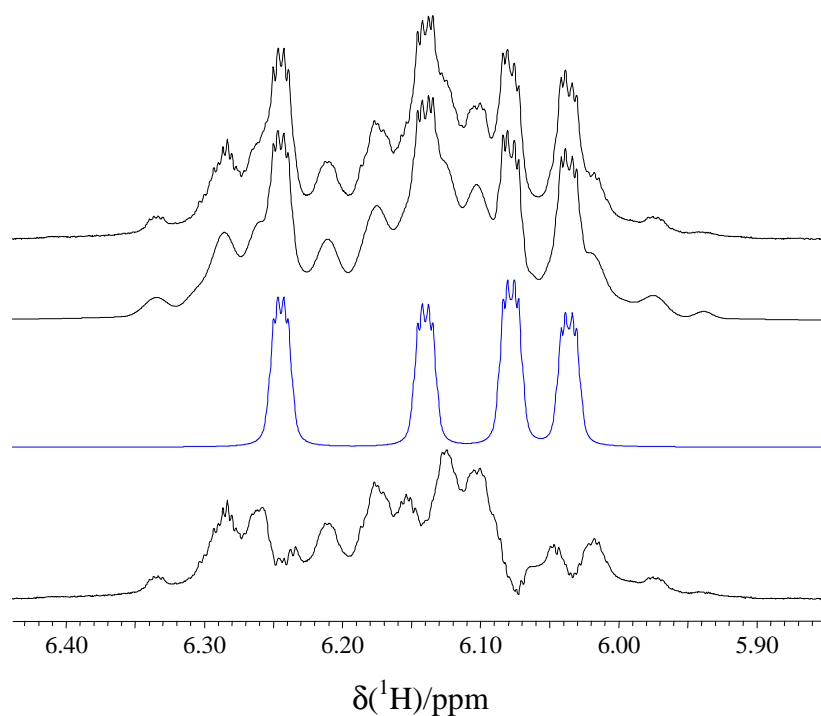


Figure II.12.b. Extrait du spectre ^1H (300 MHz, cristaux (**7**) / CDCl_3). De haut en bas : spectre expérimental ; ajustement total ; somme des composantes attribuables à l'hexamère (29 %) ; spectre différence (71 %)

La figure II.13 montre le spectre ^{13}C découplé ^1H enregistré à 75 MHz dans CDCl_3 . La présence d'éthanol est révélée par les deux signaux à 18,41 ppm (HOCH_2CH_3) et 58,28 ppm (HOCH_2CH_3). Entre 17 ppm et 19 ppm sortent les signaux des méthyles de type méthacrylate et de type éthoxy. Le spectre est confus dans cette zone, mais on détecte bien au moins huit signaux attribuables à l'hexamère, quatre correspondant aux $\text{Ti-OOCC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, un au groupement méthyle de la chaîne éthoxy pontante $\text{Ti}-\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_3$ et trois aux groupements méthyles des chaînes éthoxy terminales $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$. Les résonances des groupements méthylène des quatre chaînes éthoxy sont pour leur part observés entre 68,2 et 77,2 ppm. Là encore, l'attribution est délicate, mais on observe bien au moins 4 signaux attribuables à l'hexamère. A 124,36 ; 125,19 ; 125,33 ; 125,51 ppm, on trouve les quatre signaux correspondant aux groupements méthylène de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, tandis que les quatre signaux des atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ sortent à 138,64 ; 138,81 ; 138,89 ; 139,01 ppm. Enfin les quatre signaux de la fonction carboxylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ sont observés à 173,12 ; 173,96 ; 174,63 ; 175,18 ppm. Comme sur le spectre ^1H , un mélange d'espèces apparaît clairement, dans lequel l'espèce hexamère semble bien présente.

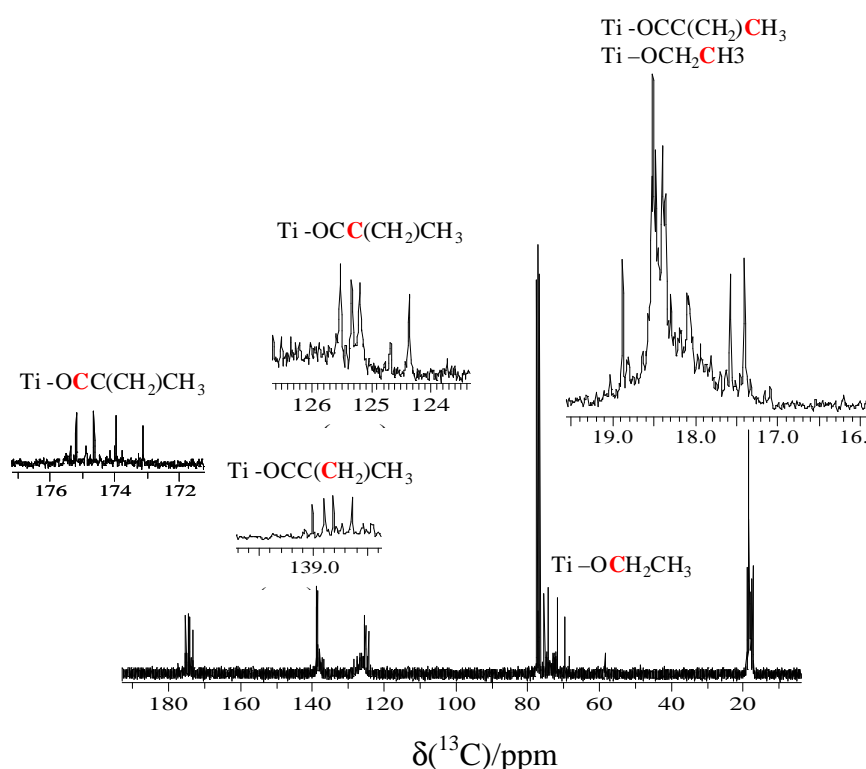


Figure II.13 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (7) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCMe}=\text{CH}_2)_4]_2$.

d) Étude RMN du solide ^{13}C CP-MAS de (6) et (7)

Vu le bon rendement de cristallisation pour les composés (6) et (7) nous avons pu également enregistrer les spectres RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux.

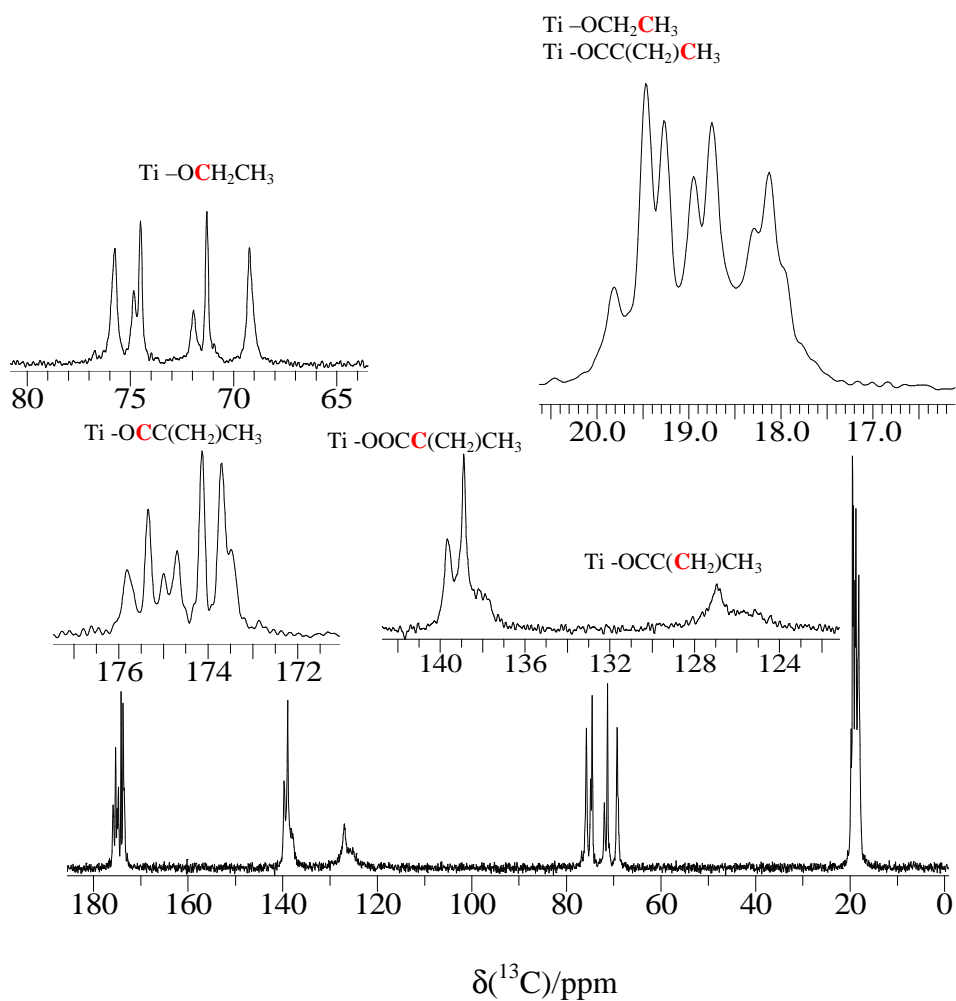


Figure II.14 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz des cristaux (6), enregistré sur un spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm.

La figure II.14 montre le spectre RMN ^{13}C CP-MAS du composé (6). Entre 18 ppm et 20 ppm on détecte un massif correspondant aux groupements méthyle de la fonction méthacrylate $\text{Ti}-\text{OCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=\text{CH}_2$ et aux groupements méthyle des chaînes éthoxy $\text{Ti}-\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$. Dans la région correspondant aux résonances des groupements méthylène des chaînes éthoxy $\text{Ti}-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$, on observe six signaux à 69,21 ; 71,29 ; 71,94 ; 74,50 ; 74,84, et 75,77 ppm intégrant dans des

rappports 3/2/1/2/1/3 (ajustement par dmfit). Ce décompte des signaux méthylène ne correspond pas au nombre attendu d'après la structure obtenue sur monocristal, nous en déduisons que nous avons affaire ici à un mélange de phases distinctes. Entre 125 ppm et 130 ppm, on trouve les signaux correspondant aux groupements méthylènes de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, tandis que les signaux des atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ sortent entre 137 et 140 ppm. Enfin, concernant les fonctions carboxylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ on trouve sept signaux à 173,46 ; 173,70 ; 174,14 ; 174,70 ; 174,99 175,34 et 175,80 ppm intégrant dans des rapports 2/3/3/2/1/2/2 (ajustement par dmfit). Ici aussi, ce nombre de signaux est incompatible avec une symétrie de type $\text{P2}_1/\text{c}$ (deux hexamères par maille équivalents sur le plan cristallographique) et semblant indiquer l'existence d'au moins deux polymorphes.

La figure II.15 montre le spectre RMN ^{13}C CP-MAS du composé (7). Entre 18 ppm et 20 ppm on détecte un massif correspondant aux groupements méthyle de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=\text{CH}_2$ et aux groupements méthyle des chaînes éthoxy $\text{Ti-OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$. Les résonances des groupements méthylène des quatre chaînes éthoxy $\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ sont observés séparément à 69,18 ; 72,02 ; 74,9 et 75,93 ppm (quatre signaux d'intégration identique). Entre 125 ppm et 130 ppm, on trouve superposés les signaux correspondant aux groupements méthylène de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, tandis que les signaux des atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ sortent superposés et très larges entre 137 et 140 ppm. Enfin les quatre signaux de la fonction carboxylate sont observés à 173,6 (signal d'intégration double) ; 175,12 et 175,91 ppm. On remarque ainsi que contrairement à (6) où le spectre RMN ^{13}C sur poudre microcristalline montre un mélange de phases, le spectre sur poudre des cristaux (7) révèle qu'une phase unique a été synthétisée. Il est similaire au spectre identifié pour l'espèce hexamère en solution, ce qui constitue une preuve indéniable de l'existence en solution de la topologie birutilane.

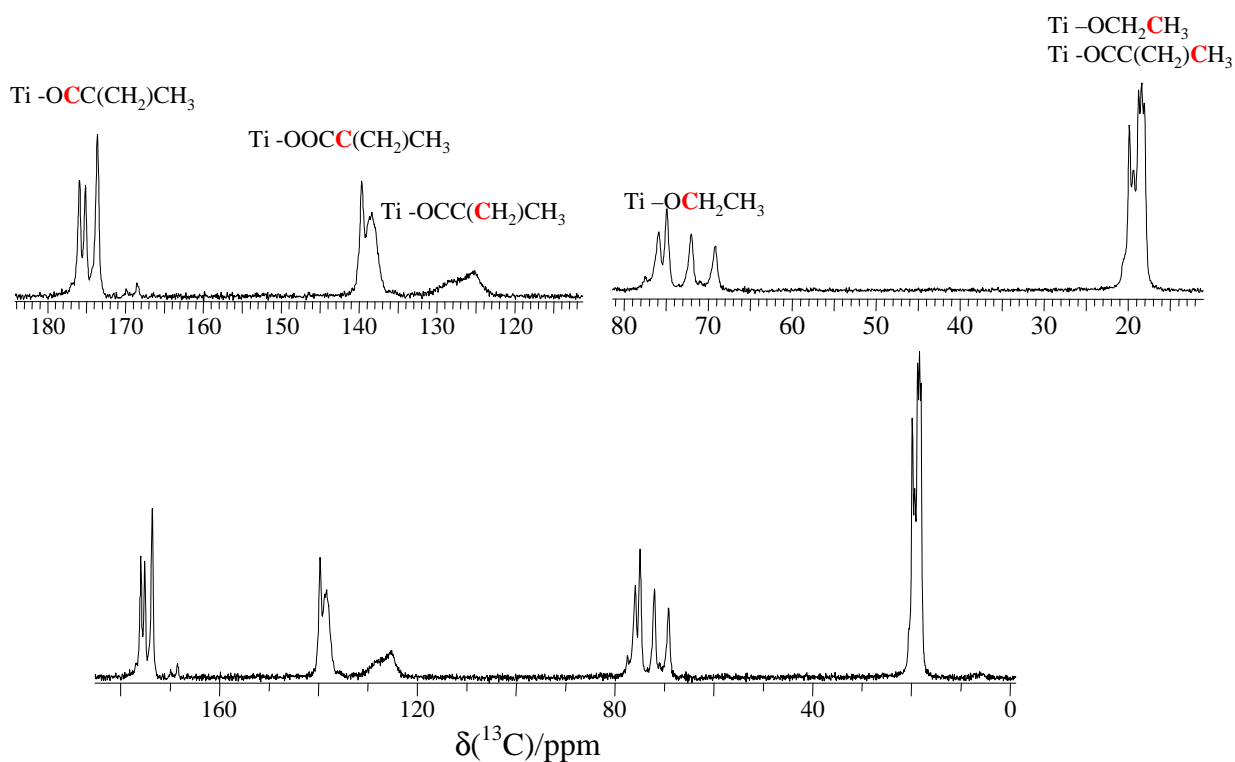


Figure II.15 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz des cristaux (**7**), enregistré sur un spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm.

2.4 Système acide méthacrylique/n-propoxyde de titane

a) Synthèses

Nous avons ici cherché à reproduire la structure en anneau à neuf atomes de titane obtenue par Kickelbick et al [6]. Malgré de multiples essais à $R_m = 4$ ou même $R_m = 8$ nous n'avons obtenu que des solutions rouge foncé qui n'ont jamais conduit à la formation de phases cristallines. En revanche, nous avons réussi à obtenir des cristaux (**8**) en utilisant l'acétone comme solvant et en travaillant à $R_m = 3$. La procédure employée est la suivante : dans un pilulier on prépare 0,86 ml (10,6 mmol) d'acide méthacrylique mélangés à 2 ml d'acétone. On ajoute ensuite en sac à gants 1 ml (3.5 mmol) de $\text{Ti}(\text{OPr}^n)_4$. Nous obtenons ainsi une solution bien transparente de couleur rouge. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante on laisse au repos pour cristallisation. Après une semaine, on observe l'apparition de gros cristaux en forme de plaquettes oranges.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de **(8)**

La taille du cristal **(8)** utilisé pour la diffraction était de 0,10x0,08x0,06 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,698 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température (T = 173 K) avec une gamme angulaire comprise entre 2,25 et 27,62°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c) avec les paramètres de maille: a = 12,2410(5) Å, b = 27,4059(14) Å, c = 22,1161(12) Å, $\beta = 99,529(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille V = 7317,0(6) Å³ (Z = 4, P.M = 1502,71 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,364 \text{ g.cm}^{-3}$). 75546 réflexions ont été enregistrées et 10795 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L' affinement du facteur F² sur 826 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: R = 0,0528 ; R_w = 0,1508 et GOF = 1,018. Trois chaînes propoxy sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 0,55/0,45 et 0,53/0,47 pour deux chaînes terminales et 0,56/0,44 pour une chaîne pontante.

Sur le plan moléculaire, la structure est du même type que celle représentée en figure II.5 sauf que le motif [Ti₃(μ_3 -O)(μ -O)(μ -OPrⁿ)(OPrⁿ)₃(μ -OOCMe=CH₂)₄]₂ n'est plus centrosymétrique. Cette perte du centre de symétrie est évidemment liée au fait que sur les deux groupements n-propoxy pontants, l'un est trouvé parfaitement ordonné et l'autre désordonné sur deux positions entraînant Z = 4 au lieu de Z = 2. Les ponts μ_3 -oxo sont trouvés trigonaux (1xTi-O-Ti = 102-103°, 2xTi-O-Ti = 128-130°, 2xTi-O = 189-192 pm et 1xTi-O = 208-214 pm) et associés à des ponts μ -oxo asymétriques (Ti-O = 175-176 et 187 pm, Ti-O-Ti = 136-137°). Les distances Ti-O pour les ponts μ -OOCMe=CH₂ sont trouvées dans la gamme 201-215 pm avec des angles O-C-O compris entre 124 et 125°. Les ponts μ -OPrⁿ sont trouvés asymétriques (Ti-O = 196-197 et 207-208 pm, Ti-O-Ti = 100-102°) tandis que les ligands η -OPrⁿ présentent des distances Ti-O dans la gamme 177-180 pm associés à des angles Ti-O-C compris entre 140 et 156°.

c) Étude RMN en solution de **(8)**

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ¹H et ¹³C. Le spectre proton du composé **(8)** dissous dans CDCl₃ et enregistré à 300 MHz est représenté en figure II.16.

Les signaux des solvants sont détectés à 0,93 ppm (triplet, HOCH₂CH₂CH₃) ; 1,61 ppm (sextuplet, HOCH₂CH₂CH₃) ; 3,61 ppm (triplet, HOCH₂CH₂CH₃) ; 2,17 ppm (singulet, O=C(CH₃)₂) et 7,26 ppm (CHCl₃).

Les résonances des 8 protons Ti-OOCC(Me)=CH₂ sortent entre 5,95 et 6,35 ppm pour ceux situés en position *trans* par rapport au méthyle et entre 5,20 et 5,65 ppm pour ceux en position *cis*. Les résonances des 12 protons des groupements méthyles de la fonction méthacrylate Ti-OOCC(CH₃)=CH₂ sortent superposés entre 1,8 et 2,0 ppm. Les groupements n-propoxy donnent naissance aux massifs observés dans les gammes 3,9-4,7 ppm (triplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₃), entre 1,30 et 2,05 (sextuplets superposés Ti- OCH₂CH₂CH₃) et 0,56-1,05 ppm (triplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₃).

Là encore, grâce au programme dmfit, un ajustement des zones du spectre où la superposition des raies n'est pas trop critique, permet d'y voir plus clair. Il apparaît à nouveau un mélange d'espèces en solution, toutes issues de la réorganisation du produit dissous comme le montre l'intégration par blocs (seize protons Ti-OOCC(Me)=CH₂ pour seize protons OCH₂CH₂CH₃ du composé et de l'alcool). L'une d'elles est prépondérante : l'espèce hexamère, dont l'aire du sous-spectre représente environ 72 % de celle du spectre mesuré. Certains de ses signaux peuvent être identifiés sans ambiguïté. On trouve 4 quadruplets dédoublés correspondant aux CH de type Ti-OOCC(Me)=CH₂ en *trans* par rapport au méthyle, à 6,24 ; 6,14 ; 6,10 et 6,04 ppm et 4 autres quadruplets dédoublés pour les CH en *cis* par rapport au méthyle à 5,50 ; 5,47 ; 5,38 et 5,33 ppm. Les signaux des Ti-OOCC(CH₃)=CH₂ correspondants (doublets dédoublés) sont trouvés en toute logique également au nombre de 4, dont deux très proches, à 1,98 ; 1,93 ; 1,84 et 1,83 ppm. Concernant les groupements n-propoxy, seule la zone des signaux des Ti-OCH₂CH₂CH₃ est raisonnablement exploitable et elle montre 4 groupements méthyles (triplets, ³J=7,4 Hz) à 0,94 ; 0,91 ; 0,82 et 0,76 ppm.

On n'observe donc que la moitié des signaux attendus en désaccord avec la symétrie observée dans le cristal (ce que confirme le spectre ¹³C, voir ci-dessous). Ici la mise en solution affecte légèrement la structure en rétablissant l'équivalence des ligands deux à deux (centre de symétrie), pour aboutir à la symétrie plus haute, déjà observée sur les spectres en solution de l'analogue éthoxy.

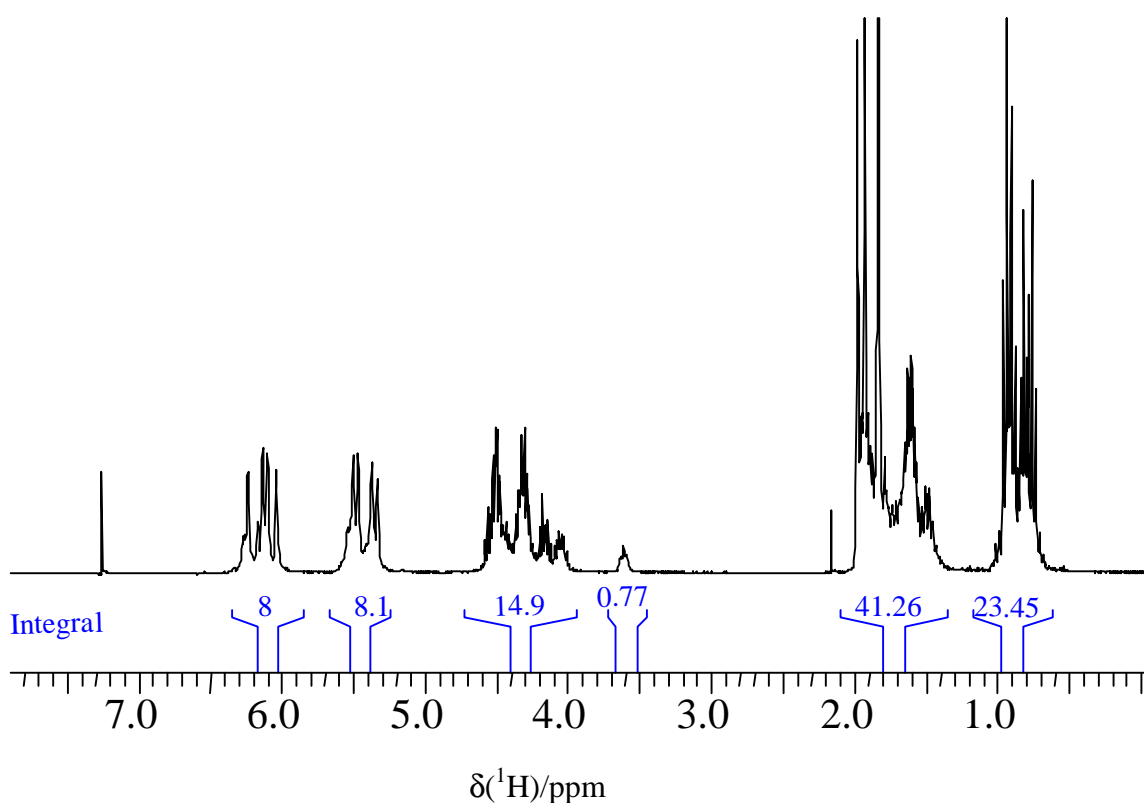


Figure II.16 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**8**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^n)(\text{OPr}^n)_3(\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2)_4]_2$.

La figure II.17 montre le spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz des cristaux (**8**) en solution dans CDCl_3 . Entre 10.0 ppm et 10.6 ppm on détecte quatre signaux: un attribuable au groupement méthyle de la chaîne n-propoxy pontante $\text{Ti}-\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ à 10,01 ppm et trois pour les groupements méthyles des chaînes n-propoxy terminales $\text{Ti}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ à 10,39 ; 10,47 ; 10,59 ppm. Entre 18,40 et 19,0 ppm, on trouve quatre signaux correspondant aux groupements méthyles de la fonction méthacrylate $\text{Ti}-\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ à 18,48 ; 18,56 ; 18,58 ; 18,89 ppm. Les résonances des groupements méthylène secondaires des quatre chaînes n-propoxy $\text{Ti}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sont pour leur part observés à 24,67; 25,15 ; 26,05 ppm (rapport 1/1/2). Les résonances des groupements méthylène primaires des quatre chaînes n-propoxy terminaux $\text{Ti}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ à 75,69 ppm pour le groupement pontant , à 77,97 ; 80,87 ; 81,52 ppm pour les trois groupements). A 124,13 ; 125,15 ; 125,17 ; 125,28 ppm, on trouve les quatre signaux correspondant aux groupements méthylène de la fonction méthacrylate $\text{Ti}-\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, tandis que les quatre signaux des atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti}-\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$ sortent à

138,60 ; 138,97 ; 139,10 ppm (rapport 1/2/1). Enfin les quatre signaux de la fonction carboxylate $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}(\text{Me})=\text{CH}_2$ sont observés 173,04 ; 173,77 ; 174,71 ; 175,05 ppm.

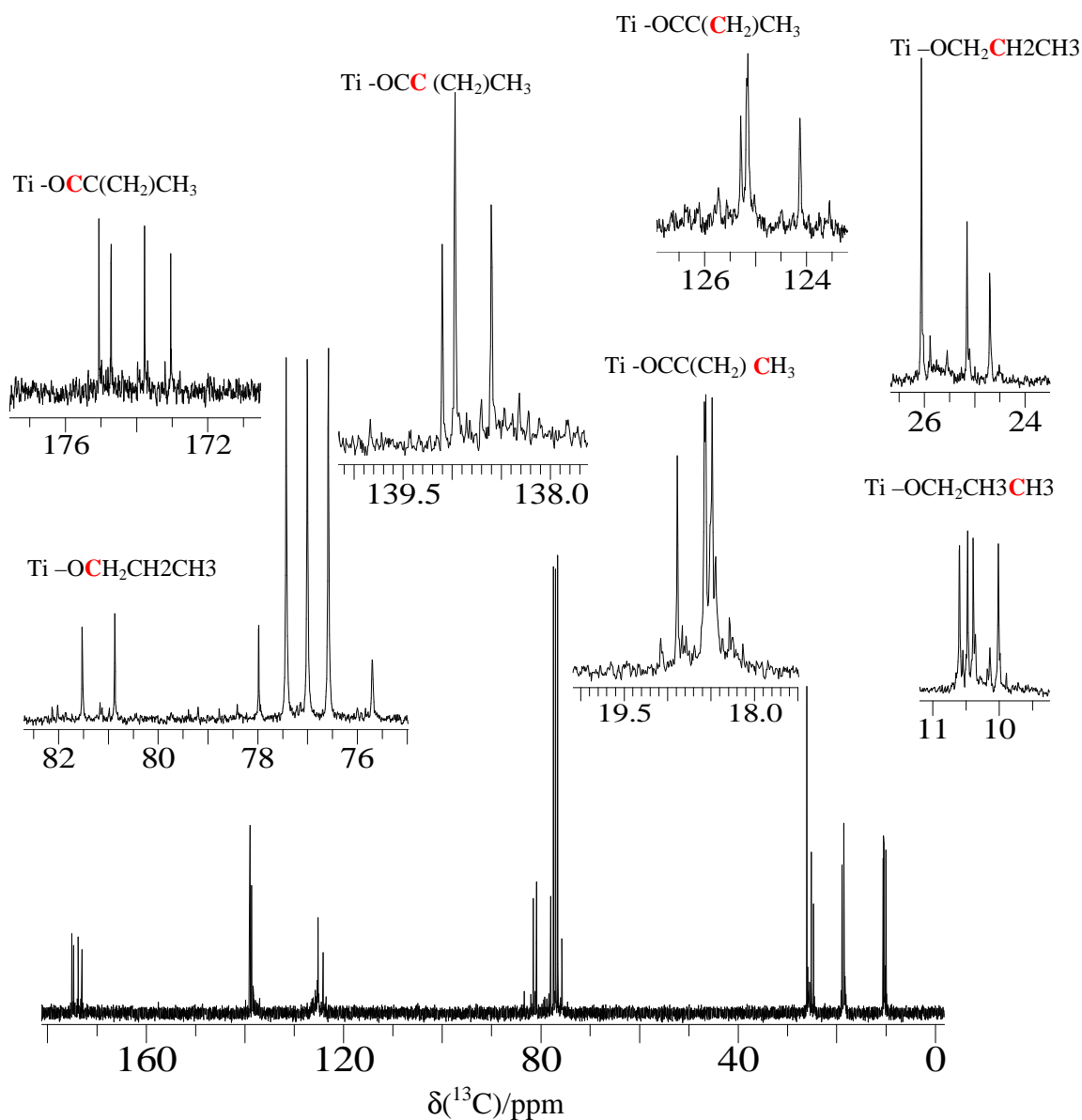


Figure II.17 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (8) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^n)(\text{OPr}^n)_3(\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2)_4]_2$.

Les deux spectres ^1H et ^{13}C montrent donc que, si l'espèce hexamère peut bien être identifiée en solution, sa symétrie diffère de celle observée à l'état solide et suggèrent un réarrangement structural faisant apparaître un centre de symétrie.

2.5 Système acide méthacrylique/n-butoxyde de titane

a) Synthèses

Ce système n'ayant fait à notre connaissance l'objet d'aucune étude, il nous a semblé intéressant de voir quel type de topologie pouvait être obtenue. Les essais réalisés en l'absence de solvant à $R_m = 1/2$ ou $R_m = 1$ ou 2 ont conduit à des solutions jaune et rouge respectivement et n'ont jamais conduit à la formation de phases cristallines. En revanche, nous avons réussi à obtenir des cristaux (**9**) en travaillant en l'absence de solvant à $R_m = 2$. La procédure employée est la suivante : dans un pilulier placé dans un sac à gants, on introduit 1 ml (2,9 mmol) de $Ti(OBu^n)_4$, puis on ajoute 0,5 ml (5,8mmol) d'acide méthacrylique. Nous obtenons ainsi une solution bien transparente de couleur rouge. Après 15 minutes d'agitation à température ambiante on laisse au repos pour cristallisation. Après une semaine, on observe l'apparition de petits cristaux en forme d'aiguilles incolores.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**9**)

La taille du cristal (**9**) utilisé pour la diffraction était de $0,22 \times 0,09 \times 0,06 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,637 \text{ mm}^{-1}$ (raie $MoK\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre $1,79$ et $26,70^\circ$. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec les paramètres de maille: $a = 12,4636(5) \text{ \AA}$; $b = 30,0349(15) \text{ \AA}$; $c = 21,8042(12) \text{ \AA}$, $\beta = 98,780(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 8066,6(7) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = $1584,68 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,305 \text{ g.cm}^{-3}$). 51400 réflexions ont été enregistrées et 6317 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 844 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0852$; $R_w = 0,1826$ et $GOF = 1,023$. Quatre chaînes n-butoxy sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 0,50/0,50.

Sur le plan moléculaire, la structure est du même type que celle représentée en figure II.5 avec un motif $[Ti_3(\mu_3-O)(\mu-O)(\mu-OBu^n)(OBu^n)_3(\mu-OCCMe=CH_2)_4]_2$ non centro-symétrique. Cette perte du centre de symétrie est, comme pour le dérivé n-propoxy, liée au fait que sur les deux groupements n-butoxy pontants, l'un est trouvé parfaitement ordonné et l'autre désordonné sur deux positions entraînant $Z = 4$ au lieu de $Z = 2$. Les ponts μ_3 -oxo sont trouvés trigonaux ($1 \times Ti-O-Ti = 103^\circ$, $2 \times Ti-O-Ti = 127-129^\circ$, $2 \times Ti-O = 188-193 \text{ pm}$ et $1 \times Ti-O = 208-209 \text{ pm}$) et

associés à des ponts μ -oxo asymétriques (Ti-O = 175-176 et 187-188 pm, Ti-O-Ti = 136-137°). Les distances Ti-O pour les ponts μ -OOCMe=CH₂ sont trouvées dans la gamme 200-215 pm avec des angles O-C-O compris entre 124 et 126°. Les ponts μ -OBuⁿ sont trouvés asymétriques (Ti-O = 196 et 208-209 pm, Ti-O-Ti = 100-101°) tandis que les ligands η -OBuⁿ présentent des distances Ti-O dans la gamme 176-181 pm associés à des angles Ti-O-C compris entre 139 et 173°.

c) Étude RMN en solution de (9)

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ¹H et ¹³C. Le spectre proton du composé (9) dissous dans CDCl₃ et enregistré à 300 MHz est représenté en figure II.18. Des signaux de butanol et de méthacrylate de butyle sont détectés : HOCH₂CH₂CH₂CH₃ à 3,64 ppm (triplet), H₂C=C(Me)COOCH₂CH₂CH₂CH₃ à 4,14 ppm (triplet), H₂C=C(Me)COOCH₂CH₂CH₂CH₃ à 5,53 ppm pour CH en position *trans* du méthyle et 6,09 pour CH en position *cis* (multiplets). Les autres signaux en provenance des chaînes butyle associées sortent superposées avec d'autres signaux. Les résonances des 8 protons Ti-OOC(Me)=CH₂ sortent entre 6,00 et 6,30 ppm pour ceux situés en position *trans* par rapport au méthyle et entre 5,30 et 5,60 ppm pour ceux en position *cis*. Les résonances des protons des groupements méthyles de la fonction méthacrylate Ti-OOC(CH₃)=CH₂ sortent superposés entre 1,78 et 2,00 ppm. Les groupements n-butoxy donnent naissance aux quatre massifs observés dans les gammes 4,29-4,86 ppm (triplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,50-1,65 ppm (multiplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃), 1,30-1,45 (multiplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃) et 0,76-0,95 ppm (triplets superposés Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃). L'intégration montre seize protons Ti-OOC(Me)=CH₂, pour seize protons OCH₂CH₂CH₂CH₃ du composé, de l'alcool et de l'ester. Ceci implique que l'ensemble des espèces présentes provient des cristaux dissous (puisque le spectre, plus complexe encore que dans les cas précédents semble bien montrer à nouveau la présence de multiples espèces coexistant en solution). Ceci est vrai notamment pour l'ester observé ici qu'on ne peut donc pas suspecter de provenir d'une pollution par la solution mère.

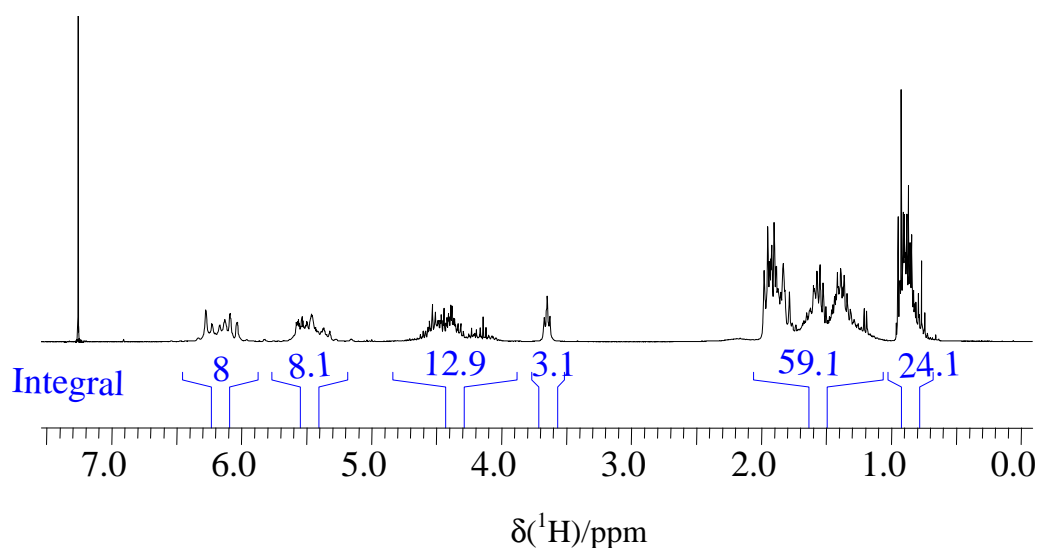


Figure II.18 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**9**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBU}^n)(\text{OBU}^n)_3(\mu\text{-OOCMe}=\text{CH}_2)_4]_2$.

La figure II.19 montre le spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz des cristaux (**9**) en solution dans CDCl_3 . La présence de butanol est indiquée par l'existence d'un signal à 62,77 ppm ($\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), les autres signaux de la chaîne étant indiscernables des signaux de même type. Le méthacrylate de butyle est aussi identifiable par les signaux à 30,66 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{COOCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 64,53 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\text{COO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 125,07 ppm ($\text{H}_2\underline{\text{C}}=\text{C}(\text{Me})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 137,24 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{C}}(\text{Me})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) et 173,00 ppm ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})\underline{\text{C}}\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Les trois autres signaux du méthacrylate de butyle sortent superposés à d'autres signaux. Entre 13,70 ppm et 14,18 ppm, on trouve les signaux des groupements méthyles des chaînes n-butoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$. Entre 18,09 et 18,60 ppm, on trouve les signaux correspondants aux groupements méthyles de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)=\text{CH}_2$. Les signaux des groupements méthylène secondaires des chaînes n-butoxy sont observés dans la gamme 18,80-19,25 ppm ($\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$) et 34,00-35,10 ($\text{Ti-OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Les résonances des groupements méthylène primaires des chaînes n-butoxy sortent dans la gamme 73,90-79,81 ppm ($\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). Entre 123,70 et 128,18 ppm, on trouve les signaux correspondant aux groupements méthylène de la fonction méthacrylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\underline{\text{C}}\text{H}_2$, tandis que les signaux des atomes de carbone sp^2 associés $\text{Ti-OOCC}(\underline{\text{C}}(\text{Me})=\text{CH}_2$ sortent entre 137,25 et 139,10 ppm. Enfin parmi les signaux de fonctions carboxylate $\text{Ti-OOCC}(\text{Me})=\text{CH}_2$, entre 172 et 177 ppm, on est tenté de distinguer 4 signaux

intenses, similaires, à 173,74 ; 174,35 ; 174,72 et 175,30 ppm, qui seraient la signature de l'espèce hexamère adoptant en solution un centre de symétrie, non présent en solide, comme il a déjà été observé pour le composé analogue n-propoxy. Les spectres ^1H et ^{13}C obtenus ici sont cependant moins directement exploitables que dans les cas précédents pour identifier fermement la signature de l'espèce hexamère en solution.

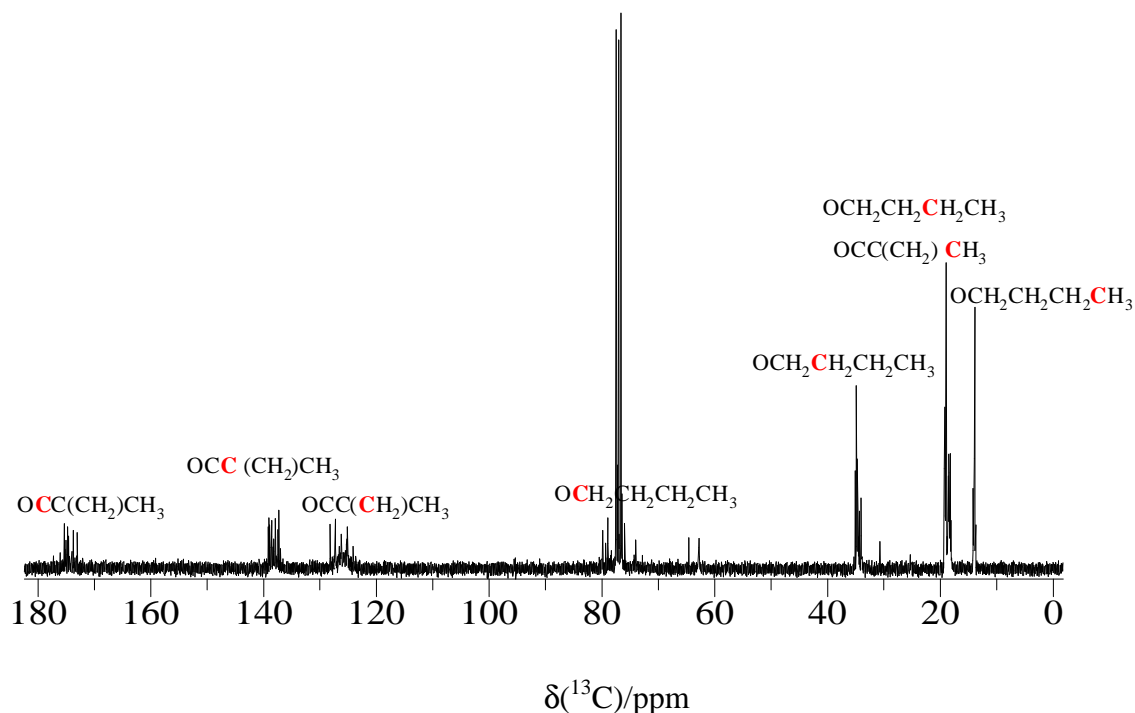


Figure II.19 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (9) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBU}^n)(\text{OBU}^n)_3(\mu\text{-OOCMe=CH}_2)_4]_2$.

2.6 Discussion

La modification chimique des alcoxydes de titane par l'acide méthacrylique s'est révélée riche de possibilités. Deux topologies principales ont pu être identifiées, super-rutilane et birutilane, dérivant toutes deux de la structure TiO_2 rutil. Une recherche bibliographique nous a montré que la topologie super-rutilane semblait bien être spécifique au système acide méthacrylique/isopropoxyde de titane. Ceci peut-être mis en regard avec le fait que les structures de type super-rutilane présentent une solubilité dans les solvants organiques nettement plus faible que les structures de type birutilane [4]. Schubert et al. attribuent cette différence de comportement entre isopropoxyde de titane et éthoxyde ou n-propoxyde de titane à

l'encombrement stérique. Si tel était bien le cas, on s'attendrait à une solubilité plus forte, ce qui est un peu contradictoire.

Au niveau des structures birutilane, une recherche bibliographique confirme que cette topologie n'est pas spécifique à l'acide méthacrylique. L'exemple le plus simple est représenté en figure II.20 qui décrit une topologie birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]_2$ obtenue en mélangeant de l'acide acétique contenant 6 vol% d'eau et de l'éthoxyde de titane dans un rapport $R_m = 2$ [8]. Cette topologie avait été auparavant obtenue par Gautier-Luneau et al. (code CSD GAXXAE) à partir d'un mélange d'éthoxyde de titane, d'acide acétique glacial et d'éthanol dans des rapports massiques 1/1/1 [9]. Toujours avec l'acide acétique, Laaziz et al. ont obtenu une version isopropoxy $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]_2$ (code CSD KICSOE) à partir d'une solution 2,6 M d'isopropoxyde de titane dans son alcool parent (isopropanol) [10]. Le rapport stœchiométrique de synthèse n'étant pas indiqué dans l'article, on peut néanmoins supposer aux vu de nos résultats qu'il devait être voisin de $R_m = 2$. Enfin S. Doeuff et al. ont décrit une version n-butoxy $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBu}^n)(\text{OBu}^n)_3(\mu\text{-OOCCH}_3)_4]_2$ de cette topologie (code CSD SEJYAH) obtenue en ajoutant goutte à goutte de l'acide acétique glacial à du n-butoxyde de titane pur jusqu'à atteindre $R_m = 2$ [11]. Le tableau II.5 compare ces trois structures sur le plan métrique.

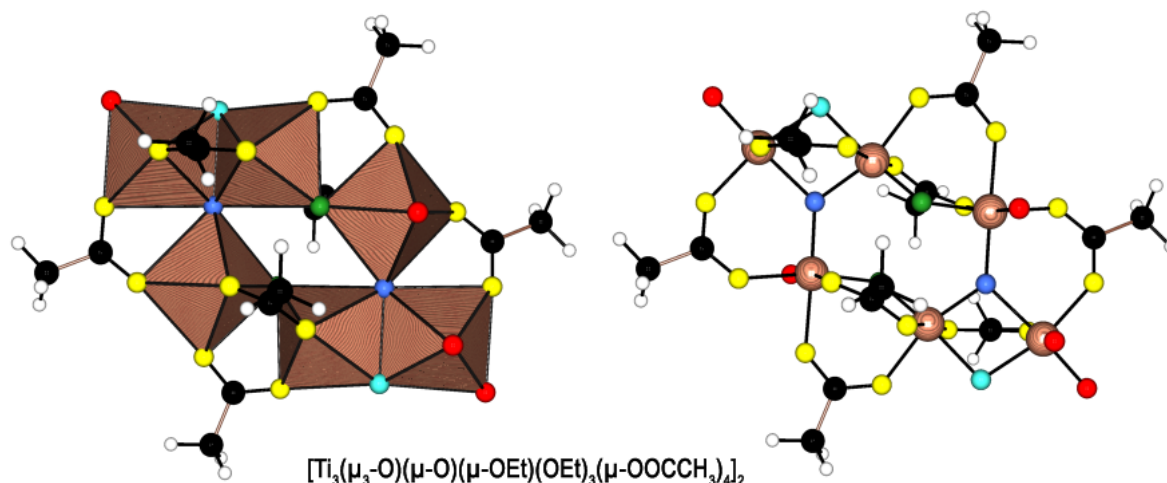


Figure II.20 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_3)_8]$ de type birutilane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, thèse Hamid Senouci) cristallisant après mélange d'éthoxyde de titane et d'acide acétique contenant 6 vol% d'eau dans un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 128\text{-}130^\circ$, $2 \times \text{Ti-O} = 190\text{-}191$ pm et $1 \times \text{Ti-O} = 209$ pm). Ponts

μ -oxo en vert asymétriques (Ti-O = 176 et 185 pm, Ti-O-Ti = 137°). Ponts μ -OOCCH₃ en jaune (O-C-O = 125-126° et Ti-O = 200-217 pm). Ponts μ -OEt asymétriques en turquoise (Ti-O = 196 et 205 pm, Ti-O-Ti = 102°). Ligands η -OEt en rouge (Ti-O = 176-180 pm et Ti-O-C = 142-158°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Un autre exemple de topologie birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3\{\mu\text{-OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}\}_4]_2$ (figure II.21) est fourni par la réaction entre l'isopropoxyde de titane et une solution d'acide 2-bromoisobutyrique dans le THF pour un rapport $R_m = 1$ [12]. La structure se caractérise par un désordre total entre les positions bromo et les groupements *gem*-diméthyles du radical isobutyle. Le point un peu surprenant est que les cristaux sont obtenus pour $R_m = 1$, condition pour laquelle on n'observe aucune formation de phases cristallines avec les solutions d'acide méthacrylique. On notera toutefois que la solution mère a été vieillie pendant 48h à température ambiante puis concentrée par évaporation du THF avant mise au froid pour cristallisation. C'est très probablement ce mode opératoire assez différent de celui utilisé avec l'acide méthacrylique qui autorise la formation de cristaux et provoque un désordre structural au niveau des ligands carboxylates.

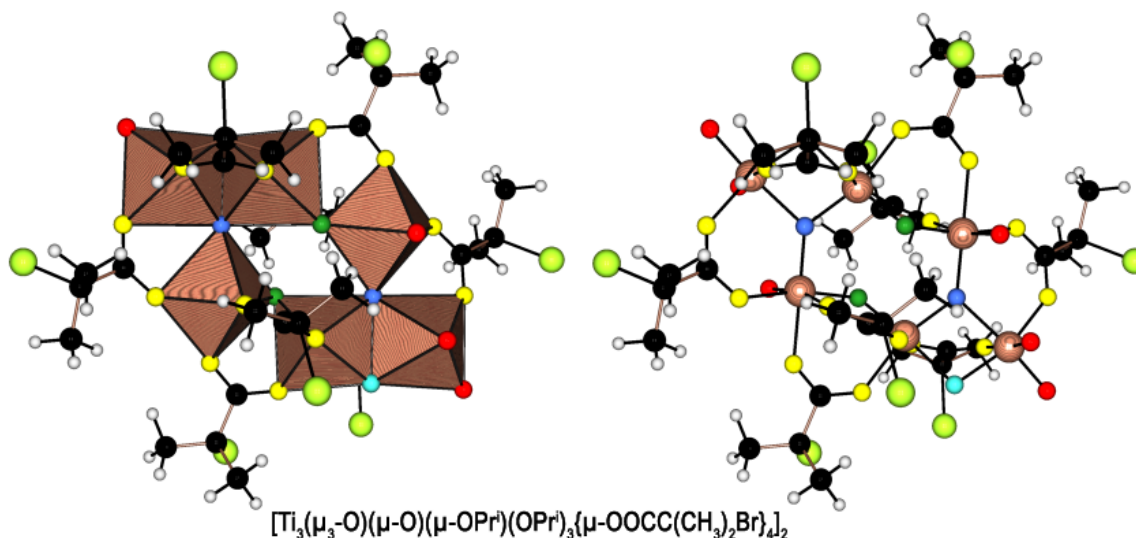


Figure II.21 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8\{\mu\text{-OOC}(\text{CH}_3)_2\text{Br}\}_8]$ de type birutilane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 2$, code CSD LUNCOM) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide 2-bromoisobutyrique dans le THF avec un rapport $R_m = 1$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux (Ti-O-Ti = 101°, 127°, et 130°, Ti-O = 189, 190 et 211 pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques (Ti-O = 176 et 187 pm, Ti-O-Ti = 136°). Ponts μ -OOC(CH₃)₂Br en jaune

(O-C-O = 125-126° et Ti-O = 200-219 pm). Ponts μ -OEt asymétriques en turquoise (Ti-O = 196 et 204 pm, Ti-O-Ti = 101°). Ligands η -OEt en rouge (Ti-O = 176-178 pm et Ti-O-C = 137-155°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de brome en jaune-vert et atomes d'hydrogène en gris.

Structure	GAXXAE	KICSOE	SEJYAH
Groupe spatial (Z)	P-1 (1)	P-1 (1)	P2 ₁ /c (2)
Température (K)	293	293	297
a (Å)	11,149(4)	9,361(3)	18,508(3)
b (Å)	11,751(2)	11,852(4)	10,818(2)
c (Å)	10,813(6)	15,791(5)	17,831(8)
α (°)	98,27(7)	108,54(3)	90
β (°)	110,02(7)	96,54(3)	104,00(2)
γ (°)	75,11(4)	106,07(3)	90
Volume (Å ³)	1284	1556(2)	3454
Densité (g.cm ⁻³)	1,53	1,32	1,35
R(F) (%)	4,3	5,9	5,5
Ti- μ_3 -O (pm)	190, 191, 208	189, 192, 208	188, 190, 210
Ti- μ_3 -O-Ti (°)	129, 129, 101	129×2, 102	128, 130, 102
Ti- μ -O (pm)	175 et 187	172 et 190	175 et 188
Ti-O-Ti (°)	137	137	137
Ti- μ -OOC (pm)	200-217	202-217	201-215
O-C-O (°)	125	123-126	124-125
Ti- μ -OR (pm)	196 et 206	196 et 208	196 et 206
Ti- μ -OR-Ti (°)	101	100	102
Ti- η -OR (pm)	176-179	175-179	174-177
Ti-O-C (°)	144-158	149-156	145-161

Tableau II.5 : Comparaison entre trois structures contenant la même topologie [Ti₃(μ_3 -O)(μ -O)(μ -OR)(OR)₃(μ -OOCCH₃)₄]₂ avec R = Et (GAXXAE), ⁱPr (KICSOE) et ⁿBu (SEJYAH).

Un dernier exemple de topologie birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^n)(\text{OPr}^n)_3(\mu\text{-OOCPh})_4]_2$ (figure II.22) est fourni par la réaction à reflux entre une solution de n-propoxyde de titane dans le toluène et une solution d'acide benzoïque dissous également dans le toluène à $R_m = 2$ [13]. Nous pouvons donc conclure que la topologie birutilane peut être obtenue avec des acides carboxyliques ayant assez peu de points communs entre eux (acides acrylique, méthacrylique, acétique, 2-bromoisobutyrique et benzoïque). Comme la structure hexaprismane du chapitre I, il s'agit donc d'une structure importante pour la chimie des carboxylates de titane.

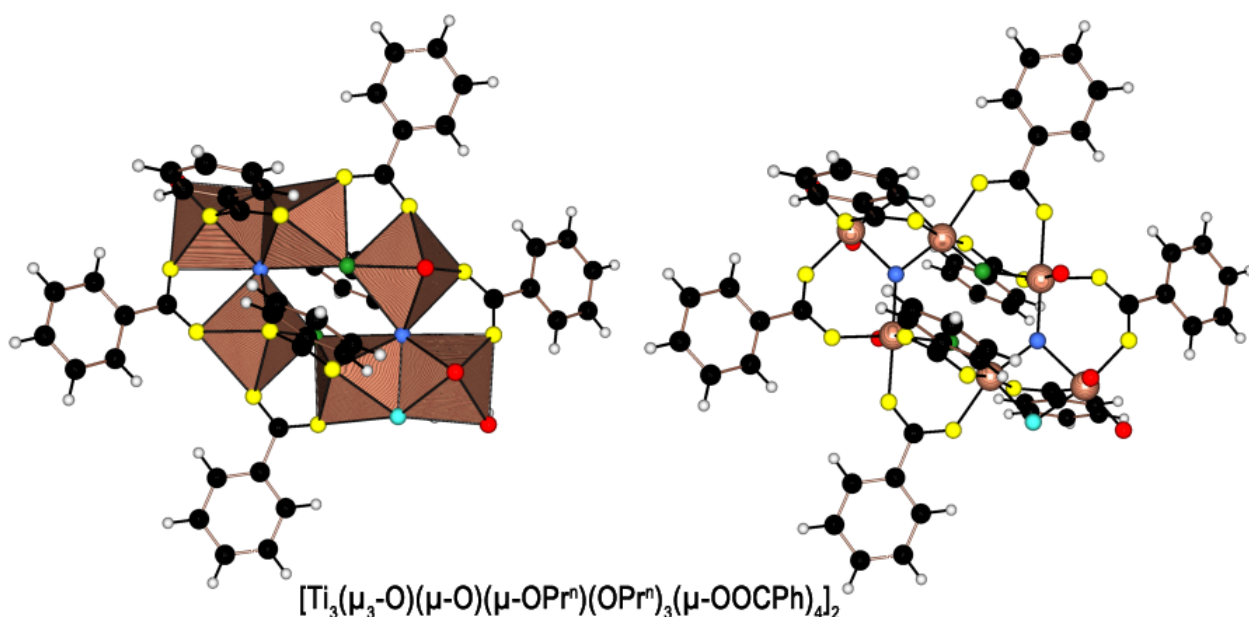


Figure II.22 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCPh})_8]$ de type birutilane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, code CSD AJIMEL) cristallisant après reflux dans le toluène d'un mélange de n-propoxyde de titane et d'acide benzoïque pour un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 102^\circ, 128^\circ$ et 130° ; $\text{Ti-O} = 191, 194$ et 208 pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques ($\text{Ti-O} = 177$ et 188 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 136^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCPh}$ en jaune ($\text{O-C-O} = 124\text{-}125^\circ$ et $\text{Ti-O} = 198\text{-}219$ pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ asymétriques en turquoise ($\text{Ti-O} = 196$ et 209 pm, $\text{Ti-O-Ti} = 100^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 175\text{-}182$ pm et $\text{Ti-O-C} = 138\text{-}154^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

3. Réaction entre l'acide ou l'anhydride benzoïque et les alcoxydes de titane

3.1 Rappels bibliographiques

Quatre structures impliquant le ligand benzoate ont été publiées à ce jour. Au chapitre 1 nous avons eu l'occasion d'en décrire trois, impliquant les topologies hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{ONp})(\mu\text{-OOCPh})]_6$ (code CSD AJIMAH, figure I.11), β_1 -anatasane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCPh})_2]$ (code CSD LURGIO, figure I.23) et β_3 -bihémicubane $[\text{Ti}_3(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_3(\text{OEt})_4(\mu\text{-OOCPh})_2]$ (code CSD UBUHII, figure I.34). La quatrième structure a été vue dans ce chapitre et implique la topologie birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^n)(\text{OPr}^n)_3(\mu\text{-OOCPh})_4]_2$ (code CSD AJIMEL, figure II.22). Mis à part cette dernière structure qui a été synthétisée par réaction directe entre un alcoxyde de titane et l'acide benzoïque, toutes les autres ont été obtenues de manière indirecte via des réactions d'échange de ligands. Nous avons donc pensé qu'il pouvait être intéressant de revenir sur ce système afin de voir si une approche directe conduisait aux mêmes structures.

3.2 Réactions avec l'acide benzoïque

a) Synthèses

Nous avons tout d'abord essayé de faire réagir l'isopropoxyde ou le n-butoxyde de titane avec l'acide benzoïque en solution dans le toluène pour $R_m = 1$ et $R_m = 2$. Malgré l'obtention de solutions transparentes, nous n'avons pu observer aucune cristallisation. Nous avons donc ensuite employé l'éthoxyde de titane et avons observé pour les mêmes rapports stœchiométriques de synthèse, toujours en solution dans le toluène, la recristallisation de l'acide benzoïque. L'utilisation d'un solvant mixte benzène/éthanol pour $R_m = 1$ ou l'ajout d'une petite quantité d'eau dans le toluène pour $R_m = 2$ ont permis d'éviter la cristallisation de l'acide benzoïque et ont conduit à des solutions transparentes ne conduisant pas à des phases cristallines. Nous avons donc essayé de travailler sans solvant à $R_m = 1$ avec chauffage à reflux et avons pu observer la formation de cristaux (**10**). Dans un ballon de 10 ml, on prépare 0,86 g (7,04 mmol) d'acide benzoïque et on ajoute en sac à gants 1,46 ml (7.04 mmol) de tétraéthoxyde de titane. Après 45 minutes de chauffage à reflux à 180°C, la solution devient homogène et transparente. On laisse refroidir à température ambiante puis la solution est mise au réfrigérateur (4°C). Après deux semaines, on observe la formation de cristaux prismatiques incolores.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de **(10)**

La taille du cristal **(10)** utilisé pour la diffraction était de 0,20x0,16x0,10 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,770 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre 1,52 et 30,14°. Le composé cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace P2₁2₁2₁) avec les paramètres de maille: $a = 11,7099(6) \text{ \AA}$; $b = 16,8085(9) \text{ \AA}$; $c = 22,1360(11) \text{ \AA}$ correspondant à un volume de maille $V = 4356,9(4) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = 906,34 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,382 \text{ g.cm}^{-3}$). 56890 réflexions ont été enregistrées et 10272 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 3\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 459 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0541$; $R_w = 0,1442$ et $\text{GOF} = 1,051$. Deux chaînes éthyloxy (une terminale et une pontante) sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 0,60/0,40.

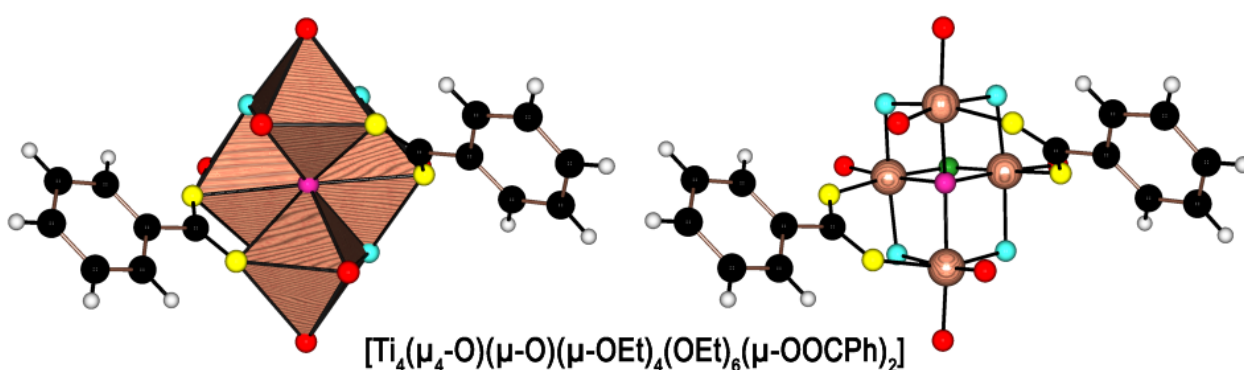


Figure II.23 : Structure tétramère $[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_{10}(\mu\text{-OOCPh})_2]$ de type butterfly (groupe spatial P2₁2₁2₁, $Z = 4$, P.M. = 906,34 g.mol⁻¹) cristallisant après reflux d'un mélange d'éthoxyde de titane et d'acide benzoïque pour un rapport $R_m = 1$. Ponts μ_4 -oxo en magenta de type pyramidal ($5 \times \text{Ti-O-Ti} = 92\text{-}102^\circ$, $1 \times \text{Ti-O-Ti} = 149^\circ$; $\text{Ti-O} = 202\text{-}208 \text{ pm}$). Ponts μ -oxo en vert symétriques ($\text{Ti-O} = 183$ et 185 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 107^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCPh}$ en jaune ($\text{O-C-O} = 125\text{-}126^\circ$ et $\text{Ti-O} = 203\text{-}216 \text{ pm}$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ symétriques ($\text{Ti-O} = 200\text{-}201 \text{ pm}$, $\text{Ti-O-Ti} = 105\text{-}106^\circ$) et asymétriques ($\text{Ti-O} = 196\text{-}210 \text{ pm}$, $\text{Ti-O-Ti} = 101\text{-}102^\circ$) en turquoise. Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 177\text{-}182 \text{ pm}$ et $\text{Ti-O-C} = 136\text{-}165^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes d'hydrogène en gris.

Sur le plan moléculaire, la structure est de type butterflyane (figure II.23) avec un motif $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\mu\text{-OOCPh})_2]$ non centro-symétrique. Cette topologie a déjà été rencontrée au chapitre I en version isopropoxy dans le cas de l'acide formique (figure I.1), ce qui illustre la difficulté qu'il y a d'associer une topologie donnée à un ligand carboxylate particulier.

c) Étude RMN en solution de **(10)**

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C . Le spectre proton du composé **(10)** dissous dans CDCl_3 et enregistré à 300 MHz est représenté en figure II.24.

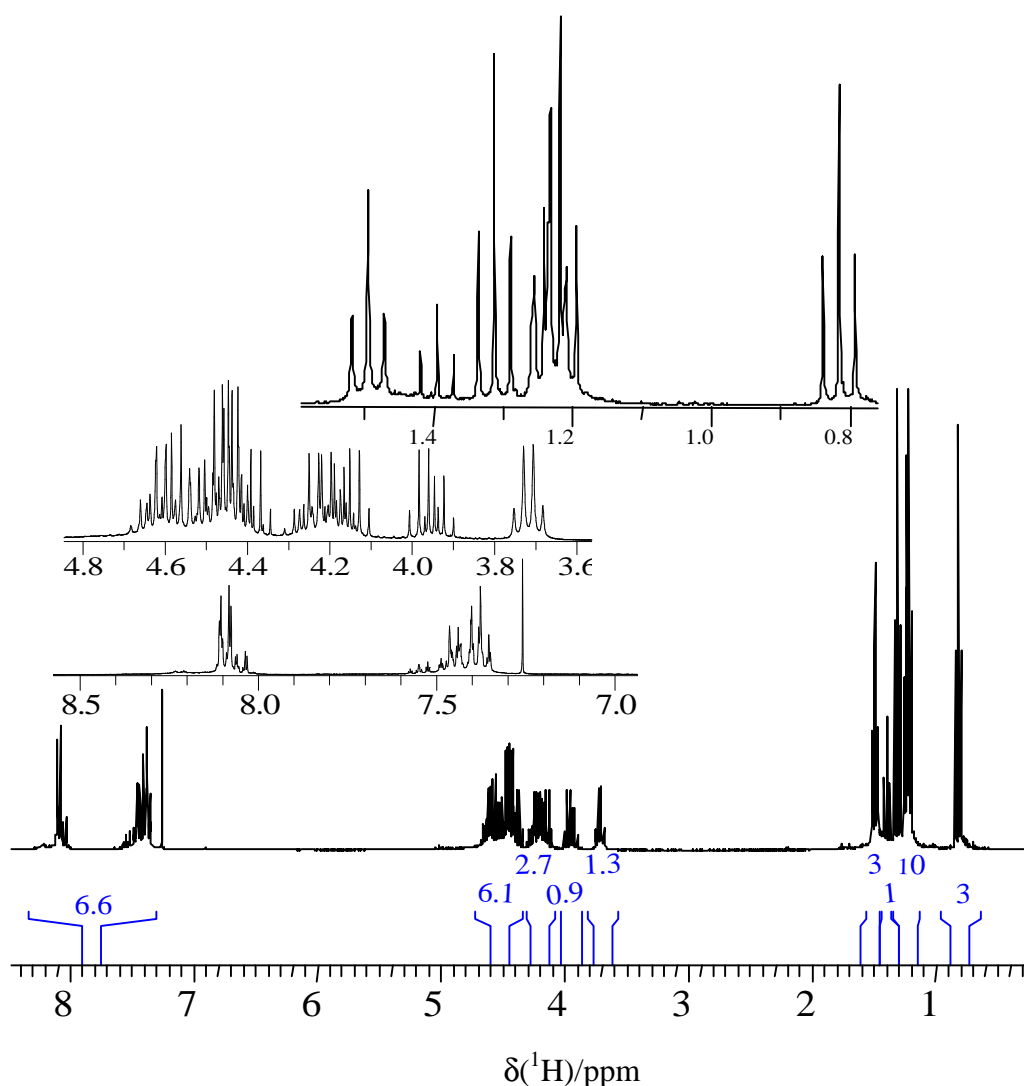


Figure II.24 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux **(10)** dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\mu\text{-OOCPh})_2]$.

Les signaux de l'éthanol sont détectés à 3,71 ppm (quadruplet, HOCH₂CH₃) et 1,24 ppm (triplet, HOCH₂CH₃, J =6,95 Hz). On observe également des signaux en provenance du benzoate d'éthyle à 4,36 ppm (quadruplet, PhCOOCH₂CH₃, J=7,13 Hz); 1,39 ppm (triplet, PhCOOCH₂CH₃, J=7,13 Hz); 7,48 ppm (multiplet, *m*-C₆H₅COOEt); 7,52 ppm (multiplet, *p*-C₆H₅COOEt) et 8,04 ppm (multiplet, *o*-C₆H₅COOEt). Les résonances des protons *m*-C₆H₅COO-Ti, *p*-C₆H₅COO-Ti et *o*-C₆H₅COO-Ti sont observables sous la forme de multiplets à 7,37 ; 7,40 et 8,09 ppm respectivement. Les groupements éthoxy donnent naissance à cinq quadruplets (Ti-OCH₂CH₃, J= 6,95 Hz) observés à 3,97 ; 4,13 ; 4,22 ; 4,44 et 4,57 ppm ainsi qu'à cinq triplets (Ti-OCH₂CH₃, J =6,95 Hz) à 0,81 ; 1,21 ; 1,23 ; 1,31 et 1,49 ppm. Comme l'on n'observe que cinq groupements éthoxy au lieu des dix attendus, on en déduit que la structure gagne un centre de symétrie lors de sa mise en solution.

La figure II.25 montre le spectre ¹³C enregistré à 75 MHz des cristaux (**10**) en solution dans CDCl₃. La présence d'éthanol est indiquée par l'existence de deux signaux à 18,41 ppm (HOCH₂CH₃) et 58,44 ppm (HOCH₂CH₃). Le benzoate d'éthyle est aussi identifiable par les signaux à 14,3 ppm (PhCOOCH₂CH₃), 60,9 ppm (PhCOOCH₂CH₃), 128,3 ppm (*m*-C₅H₅CCOOEt), 129,5 ppm (*o*-C₅H₅CCOOEt), 130,4 ppm (C₅H₅CCOOEt), 132,8 ppm (*p*-C₅H₅CCOOEt) et 166,5 ppm (PhCCOOEt). On trouve cinq signaux à 17,95 ; 17,98 ; 18,51 ; 18,62 et 19,05 ppm en provenance des groupements méthyles des chaînes éthoxy Ti-OCH₂CH₃, les résonances des groupements méthylène étant observées à 68,76 ; 70,80 ; 71,20 ; 72,37 ppm (Ti-OCH₂CH₃), on remarque que le signal (72,37 ppm) est deux fois plus intense que les trois autres et correspond de ce fait à deux signaux superposés. Les atomes de carbones aromatiques sont observés à 127,80 ppm (*m*-C₅H₅CCOO-Ti); 129,86 ppm (*o*-C₅H₅CCOOTi); 131,44 ppm (*p*-C₅H₅CCOO-Ti) et 134,52 ppm (C₅H₅CCOO-Ti) tandis que les fonctions carboxylate donnent un seul signal à 171,44 ppm (PhCCOO-Ti).

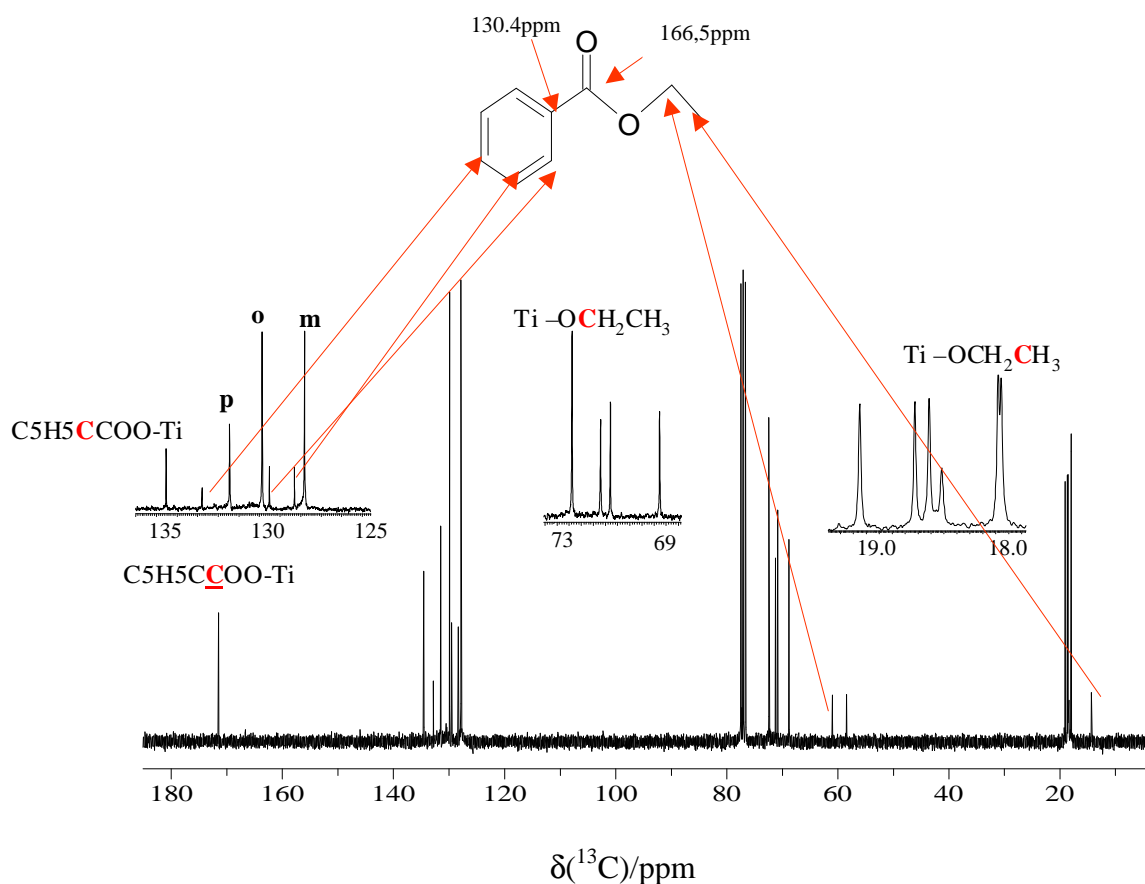


Figure II.25 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**10**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_4(\text{OEt})_6(\mu\text{-OOCPh})_2]$

Les deux spectres ^1H et ^{13}C montrent donc que la topologie observée à l'état solide est conservée en solution, mais pas exactement à l'identique, puisqu'ils suggèrent un réarrangement structural faisant apparaître un axe de symétrie (C_2).

3.3 Réactions avec l'anhydride benzoïque

a) Synthèses

Vu que l'acide benzoïque semblait réagir difficilement avec les alcoxydes de titane, il nous a semblé intéressant de voir si l'utilisation de l'anhydride benzoïque conduisait à de meilleurs résultats. La réaction avec l'éthoxyde de titane en solution dans le toluène à $R_m = 1$ a conduit à une solution incolore sans formation de cristaux. Des cristaux ont en revanche pu être obtenus pour $R_m = 1/2$ en solution dans le benzène mais n'ont pas pu être caractérisés par diffraction des rayons X. Enfin des cristaux (**11**) ont pu être obtenus en travaillant dans l'éthanol

et en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS). Pour cela nous avons solubilisé 0,796 g (3,2 mmol) d'anhydride benzoïque dans l'éthanol (8 ml) puis ajouté 0,11 ml (0,7 mmol) d'APTS dans l'acide acétique (12%). On ajoute ensuite en sac à gants 0,73 ml (3,2 mmol) de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$. La solution est bien transparente après 20 minutes d'agitation à température ambiante. Des cristaux prismatiques incolores apparaissent après quelques semaines de vieillissement.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de **(11)**

La taille du cristal **(11)** utilisé pour la diffraction était de $0,05 \times 0,04 \times 0,04 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,665 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à 273 K avec une gamme angulaire comprise entre $1,80$ et $27,58^\circ$. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$) avec les paramètres de maille: $a = 14,280(5) \text{ \AA}$; $b = 21,228(7) \text{ \AA}$; $c = 13,732(4) \text{ \AA}$; $\beta = 110,621(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 3896(2) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$, P.M = $1680,76 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,433 \text{ g.cm}^{-3}$). 38783 réflexions ont été enregistrées et 3300 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 450 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,1255$; $R_w = 0,2551$ et $\text{GOF} = 1,262$. Deux chaînes éthoxy terminales sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de $0,5/0,5$.

La structure est de type birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCPh})_4]_2$ centrosymétrique et a déjà été représentée en figure II.22. Les ponts μ_3 -oxo sont trouvés trigonaux ($1 \times \text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$, $2 \times \text{Ti-O-Ti} = 128^\circ$, $\text{Ti-O} = 190, 193$ et 205 pm) et associés à des ponts μ -oxo asymétriques ($\text{Ti-O} = 176$ et 187 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 136^\circ$). Les distances Ti-O pour les ponts $\mu\text{-OOCPh}$ sont trouvées dans la gamme $200\text{-}219 \text{ pm}$ avec des angles O-C-O compris entre 123 et 128° . Les ponts $\mu\text{-OEt}$ sont trouvés asymétriques ($\text{Ti-O} = 196$ et 208 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 100^\circ$) tandis que les ligands $\eta\text{-OEt}$ présentent des distances Ti-O dans la gamme $174\text{-}179 \text{ pm}$ associés à des angles Ti-O-C compris entre 138 et 166° . Les cristaux ayant été obtenus en quantité insuffisante, nous ne pouvons donner les caractéristiques RMN de ce composé.

3.4 Discussion

Cette étude nous a appris que contrairement aux acides acrylique ou méthacrylique, l'acide benzoïque réagissait difficilement avec les alcoxydes de titane en solution. Ce point est difficilement compréhensible lorsque l'on compare les pK_a de ces trois acides : $4,66$ pour l'acide

méthacrylique ; 4,25 pour l'acide acrylique et 4,19 pour l'acide benzoïque. Cette faible réactivité déjà notée au chapitre I dans le cas de la structure hexaprismane obtenue avec l'acide 2-phénoxybenzoïque (figure I.7) explique probablement pourquoi la plupart des structures impliquant le ligand benzoate ont été obtenues par échange de ligand.

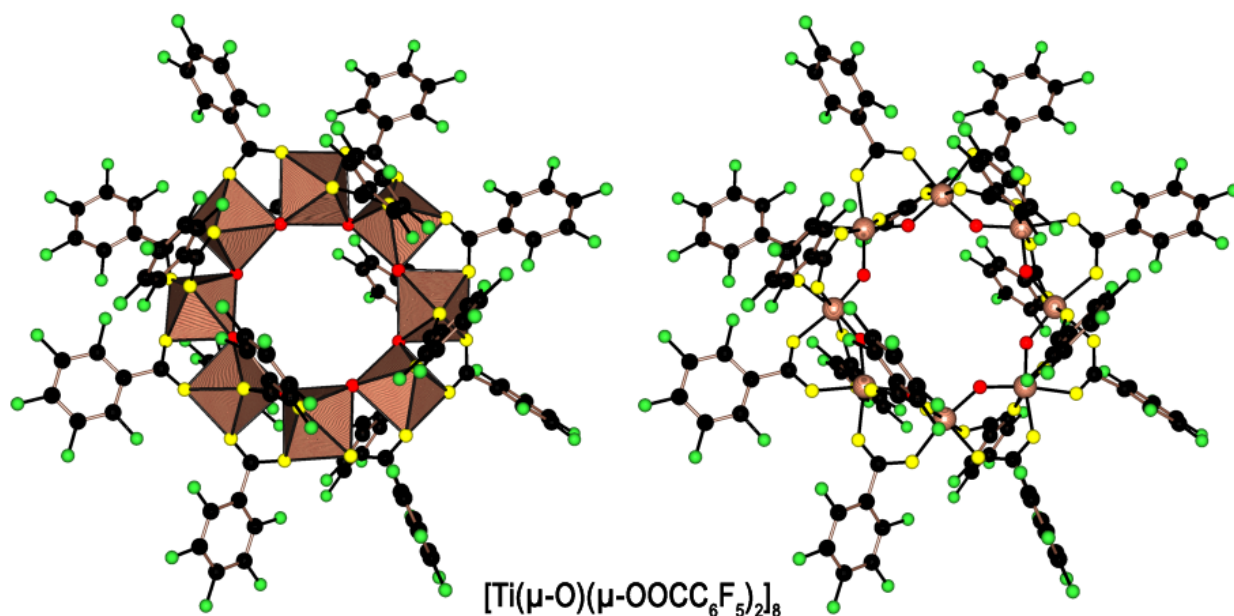


Figure II.26 : Structure octamère $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\mu\text{-OOC}\text{C}_6\text{F}_5)_{16}]$ de type octacyclane (groupe spatial P-1, $Z = 2$, code CSD YUZNAI) cristallisant à partir d'un mélange de TiCl_4 et d'acide pentafluorobenzoïque pour un rapport $R_m = 3$ après 4h de reflux dans le toluène. Ponts μ -oxo en rouge (Ti-O = 176-185 pm, Ti-O-Ti = 133-137°). Ponts μ -OOCPh asymétriques en jaune (O-C-O = 119-130°, Ti-O = 194-203 pm en *trans* de OOCPh et Ti-O = 202-209 pm en *trans* de μ -oxo). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de fluor en vert.

Nous avons aussi vu qu'une possibilité pour faciliter la réaction et ainsi éviter le chauffage à reflux ou l'échange de ligand est d'utiliser l'anhydride au lieu de l'acide benzoïque. Une autre solution serait d'utiliser le tétrachlorure de titane beaucoup plus réactif que les alcoxydes de titane. Une très jolie structure impliquant un dérivé de l'acide benzoïque a pu d'ailleurs être obtenue en traitant une solution de TiCl_4 par de l'acide pentafluorobenzoïque ($\text{p}K_a = 1,73$ [15]) au reflux dans le toluène (4h) à $R_m = 3$ [14]. Cette structure appelée « octacyclane » dans la nomenclature de notre laboratoire est formée d'un anneau $\{\text{Ti}_8\text{O}_8\}$ à ponts μ -oxo stabilisé par seize ponts pentafluorobenzoate (figure II.26). Une telle topologie rappelle bien évidemment la structure nonacyclane obtenue par Kickelbick et al. à partir d'acide méthacrylique et de n-

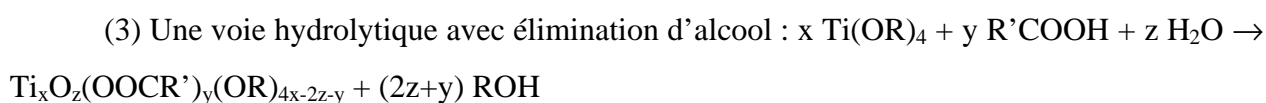
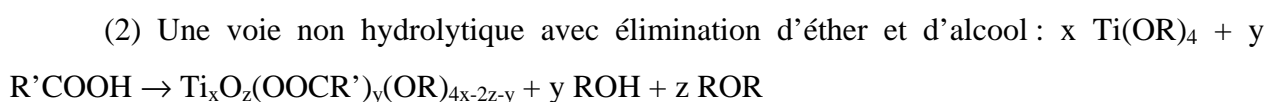
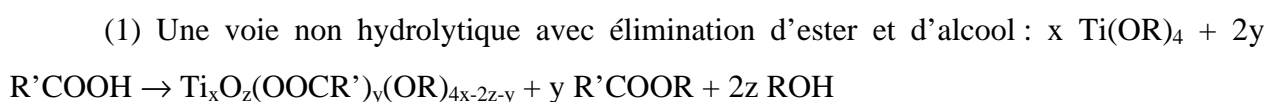
propoxyde de titane et dont nous avons été incapable de reproduire la synthèse malgré de nombreux essais. La présence d'une unité super-rutilane dans cette topologie nonacyclane et son absence dans la topologie octacyclane est très probablement liée à l'acidité bien plus forte du milieu réactionnel $\text{TiCl}_4/\text{C}_6\text{F}_5\text{COOH}$ que celle du milieu réactionnel $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{COOH}$. Des expériences complémentaires sortant du cadre de cette thèse sont donc nécessaires pour mieux comprendre ce système peu réactif mais très versatile au niveau structural.

4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de faire le point sur deux nouvelles topologies, super-rutilane et birutilane, absentes du chapitre I et impliquant un partage de sommets entre octaèdres TiO_6 . Le nombre de structures étudiées nous permet donc d'avoir une bonne statistique concernant les caractéristiques métriques de ce type de topologies à sommets partagés qui présentent des ponts μ_3 -oxo, μ -oxo, μ -carboxylato et μ -alcoxo associés à des ligands η -alcoxo terminaux. Sur le plan angulaire les 32 ponts μ_3 -oxo rencontrés se caractérisent par un angle moyen $\langle \text{Ti-O-Ti} \rangle = 119(14)^\circ$ suggérant une hybridation trigonale de type sp^2 pour l'atome d'oxygène. Cet aspect trigonal est aussi associé à une distorsion systématique caractérisée par deux angles Ti-O-Ti relativement ouverts, $\langle \text{Ti-O-Ti} \rangle = 129(2)^\circ$, et un troisième significativement plus fermé : $\langle \text{Ti-O-Ti} \rangle = 100(2)^\circ$. Ce type de ponts μ_3 -oxo est aussi caractérisé par une distorsion métrique significative avec une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 191(2)$ pm courte en *trans* d'un pont carboxylate et une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 208(2)$ pm plus longue en *trans* d'un ligand alcoxo terminal. Les 30 ponts μ -oxo étudiés sont, pour leur part, toujours trouvés asymétriques avec une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 176(1)$ pm courte en *trans* d'un pont alcoxo et une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 183(6)$ pm plus longue en *trans* d'un pont carboxylate et présentent un angle $\langle \text{Ti-O-Ti} \rangle = 136(2)^\circ$ toujours relativement ouvert. Les 138 groupements carboxylate étudiés se caractérisent par des distances moyennes $\langle \text{C-O} \rangle = 126(2)$ pm et $\langle \text{Ti-O} \rangle = 205(5)$ pm avec des angles moyens $\langle \text{O-C-O} \rangle = 125(2)^\circ$ et $\langle \text{Ti-O-C} \rangle = 132(4)^\circ$. On notera une légère asymétrie du pont avec une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 211(4)$ pm si un ligand alcoxo terminal se trouve en position *trans* du pont carboxylate. Dans les autres cas, la distance moyenne est trouvée légèrement plus courte $\langle \text{Ti-O} \rangle = 204(3)$ pm. La distance moyenne carbone-oxygène pour les 110 ligands alcoxo rencontrés vaut $\langle \text{C-O} \rangle = 142(4)$ pm. Les 16 ponts μ -alcoxo sont trouvés asymétriques avec une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 196(1)$ pm en *trans*

d'un pont carboxylate et une distance $\langle \text{Ti-O} \rangle = 207(2)$ pm significativement plus longue en *trans* d'un pont μ -oxo. L'angle $\langle \text{Ti-O-Ti} \rangle = 101(2)^\circ$ de ces ponts alcoxo est toujours trouvé relativement ouvert, associé à des angles moyens $\langle \text{Ti-O-C} \rangle = 129(4)^\circ$. Enfin les distances titane-oxygène des ligands alcoxo terminaux sont toujours trouvées très courtes, $\langle \text{Ti-O} \rangle = 178(2)$, associées à des angles $\langle \text{Ti-O-C} \rangle = 146(8)^\circ$ relativement ouverts.

Au niveau des conditions de synthèse, on notera que les deux topologies super-rutilane et birutilane sont souvent obtenues pour $R_m = 2$ alors que les rapport structuraux $R_s =$ carboxylate/titane correspondent à $R_s = 3/2$ et $R_s = 4/3$ respectivement. Or nous avons vu au chapitre I que trois chemins réactionnels différents pouvaient conduire à des oxocarboxylates de titane :



Les esters de méthacrylate de butyle et de benzoate d'éthyle ayant été détecté par RMN et du fait de l'absence de cristallisation pour $R_m = 1$, il est légitime de penser que la voie (1) est responsable de la formation des structures étudiées dans ce chapitre. Le fait de ne pas détecter d'ester par RMN n'est pas incompatible avec le passage par la voie (1) car il faut tenir compte des différences de point d'ébullition (tableau II.6). On constate ainsi que les esters de méthacrylate de butyle et de benzoate d'éthyle correspondent aux deux points d'ébullition les plus élevés et il n'est donc pas surprenant qu'ils soient détectés en raison de leur faible volatilité.

Ester	Point d'ébullition
$\text{CH}_3\text{COOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	101°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	117°C
$\text{Me}_2\text{CHCOOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	125°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	141°C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{Me})=\text{CH}_2$	163°C
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	213°C

Un des problèmes qui restent ouverts à la discussion et à l'interprétation est de comprendre pourquoi on ne forme pas la topologie birutilane lorsque l'on fait réagir l'acide acrylique ou méthacrylique avec un alcoxyde de titane secondaire tel que $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$. En effet, si un effet stérique pourrait à la rigueur être invoqué dans le cas de l'acide méthacrylique, l'argument apparaît assez peu convaincant pour l'acide acrylique qui ne possède pas de groupement méthyle en alpha de la fonction carboxylate. L'existence d'une topologie birutilane avec ligands isopropoxy dans le cas de l'acide acétique démontre en effet que l'encombrement stérique procuré par un groupement *gem*-diméthyle n'est pas suffisant pour empêcher la formation de ce type de structure.

Références

- [1] U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3701-3715
- [2] U. Schubert, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31** (2004) 19-24
- [3] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes et C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3787-3811
- [4] B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick et U. Schubert, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2732-2740
- [5] U. Schubert, E. Arpac, W. Glaubitt, A. Helmerich et C. Chau, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 291-295
- [6] G. Kickelbick et U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (1998) 159-161
- [7] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magnetic Resonance in Chemistry*, **40** (2002) 70-76
- [8] H. Senouci, Thèse, Université Louis Pasteur (2007)
- [9] I. Gautier-Luneau, A. Mosset et J. Galy, *Z. Krist.*, **180** (1987) 83-95
- [10] I. Laaziz, A. Larbot, C. Guizard, J. Durand, L. Cot et J. Joffre, *Acta Cryst. C*, **46** (1990) 2332-2334
- [11] S. Doeuff, Y. Dromzee, F. Taulelle et C. Sanchez, *Inorg. Chem.*, **28** (1989) 4439-4445
- [12] G. Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel et E. Moons, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4382-4389
- [13] P. S. Ammala, S. R. Batten, C. M. Kepert, L. Spiccia, A. M. van den Bergen et B.O. West, *Inorg. Chim. Acta*, **353** (2003) 75-81
- [14] H. Barrow, D. A. Brown, N. W. Alcock, H. J. Clase et M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1231-1232
- [15] M. T. Ryan et K. J. Berner, *Spectrochimica Acta A*, **25** (1969) 1155-1157

Chapitre III

Etude structurale (XRD et RMN)

de quelques oxo-carboxylates de titane (IV) halogénés

1. Introduction

Les deux chapitres précédents nous ont déjà permis de décrire et de synthétiser une grande variété d'oxo(alcoxo)carboxylates de titane. Comme nous avons pu le constater, il est, de manière générale, assez difficile de contrôler la topologie finale en jouant sur les paramètres habituels de synthèse : nature du solvant, nature de la chaîne alkyle de l'alcoxyde de titane, rapport stœchiométrique de synthèse, taux d'hydrolyse, température, etc... Ce chapitre se situe dans la continuité de la thèse de Hamid Senouci qui a étudié l'influence de l'encombrement stérique de ligands de type acides carboxyliques sur la nature des structures cristallines obtenues à l'aide de la série : acide acétique, acide phénylacétique, acide diphénylacétique et acide triphénylacétique. Les acides de cette série résultent donc du remplacement des atomes d'hydrogène méthyliques de l'acide acétique par un, deux ou trois cycles aromatiques. Comme ces acides ont des constantes de dissociation semblables, c'est donc essentiellement le facteur d'encombrement stérique qui était responsable des changements structuraux observés. Ce chapitre décrit une étude qui vient compléter le travail de H. Senouci, avec le même objectif général, qui est d'essayer de rationaliser l'influence de la nature du ligand sur la structure cristalline formée. Notre point de départ a été une publication de A. Pandey et al. [1]. On y décrit l'obtention d'une topologie hexaprismane (figure I.9) et d'une topologie α_2 -anatasane (figure I.26) déjà étudiées au chapitre I. On y décrit aussi la formation d'une espèce dinucléaire $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_2(\text{}^i\text{PrOH})_2(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2(\text{OOC}\text{CCl}_3)_2]$ obtenue par ajout goutte à goutte d'une solution d'acide trichloroacétique dans le toluène à une solution d'isopropoxyde de titane ($R_m = 2$) également dans le toluène (figure III.1). Cette dernière structure μ -dioctaèdre est particulièrement intrigante car elle présente des ligands carboxylates en position terminale et donc non-pontante, ce qui est extrêmement rare dans la chimie des carboxylates de titane. Nous avons donc choisi d'étudier ce phénomène de manière plus systématique en considérant la série d'acides acétiques halogénés $X_n\text{CH}_{3-n}\text{COOH}$ avec $X = \text{Cl}$ ou Br et $n = 1, 2, 3$ où la variation de la taille s'accompagne d'effets électroniques nettement plus différenciés que dans le cas des acides phénylacétiques (voir les valeurs de pK_a répertoriées tableau III.1). L'acide de référence sera donc l'acide acétique ($n = 0$) connu pour donner naissance aux cinq topologies suivantes : birutilane (figure II.20), hexaprismane (figure I.13), β_2 -anatasane (figure I.24), α_1 -anatasane (figure I.25) et α -bihémicubane (figure I.31).

Acide	pK _a	Ref.	Acide	pK _a	Ref.	Acide	pK _a	Ref.
ClCH ₂ COOH	2,82	[2]	BrCH ₂ COOH	2,90	[2]	PhCH ₂ COOH	4,31	[3b]
Cl ₂ CHCOOH	1,30	[2]	Br ₂ CHCOOH	1,50	[2]	Ph ₂ CHCOOH	3,94	[3c]
Cl ₃ CCOOH	0,65	[2]	Br ₃ CCOOH	0,66	[2]	Ph ₃ CCOOH	3,40	[4]

Tableau III.1 : Valeurs de pK_a pour des dérivés chlorés, bromés et benzéniques de l'acide acétique (pK_a = 4,75 [3a]).

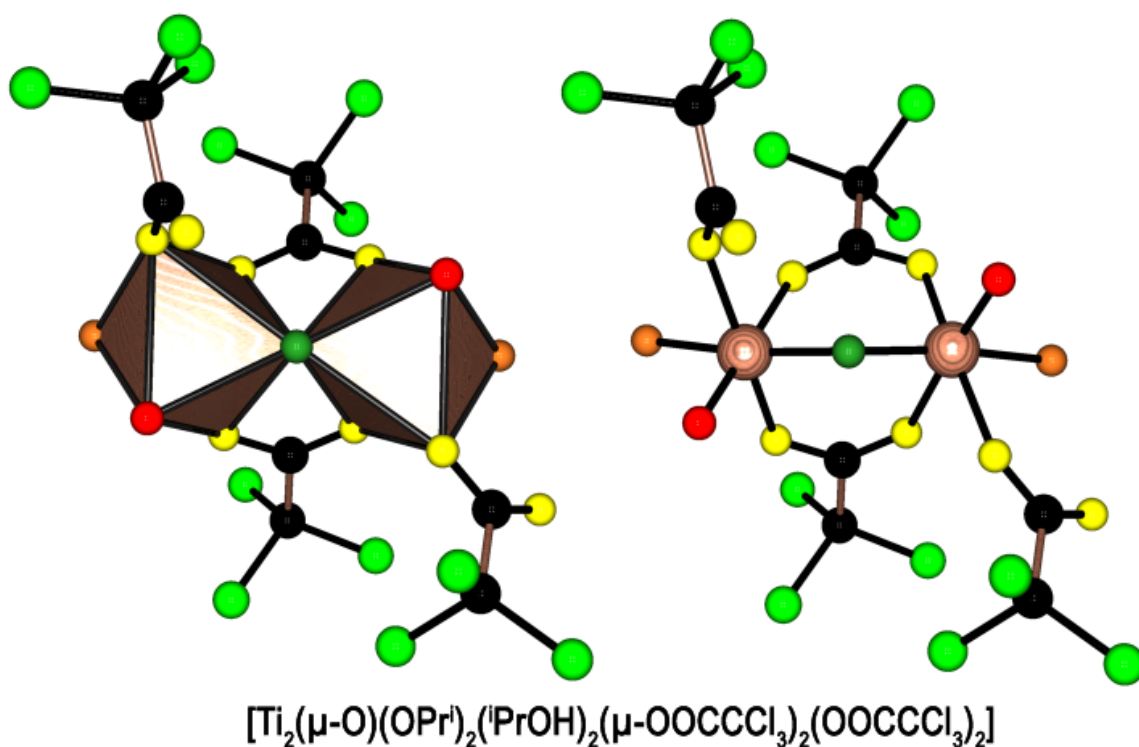


Figure III.1 : Structure dimère à sommet partagé $[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OR})_2(\text{ROH})_2(\text{OOC}\text{CCl}_3)_4]$ de type μ -dioctaèdre (groupe spatial $P2_12_12_1$, $Z = 4$, code CSD MEKPUN) cristallisant après ajout d'acide trichloroacétique à de l'isopropoxyde de titane en solution dans le toluène pour un rapport $R_m = 2$. Pont μ -oxo en vert foncé de type symétrique ($2 \times \text{Ti-O} = 181$ pm et $\text{Ti-O-Ti} = 140^\circ$). Ligands OOCCCl_3 en jaune ($\text{O-C-O} = 128\text{-}130^\circ$, $\text{Ti-}\mu\text{-O} = 200\text{-}205$ pm en *trans* de OOC , $\text{Ti-}\mu\text{-O} = 219\text{-}220$ pm en *trans* de $\eta\text{-OR}$ et $\text{Ti-}\eta\text{-O} = 196\text{-}198$ pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 174$ pm et $\text{Ti-O-C} = 144\text{-}145^\circ$). Ligands $\eta\text{-PrOH}$ en marron ($\text{Ti-O} = 211$ pm et $\text{Ti-O-C} = 131\text{-}132^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de chlore en vert clair.

Afin de limiter le travail, nous avons choisi d'utiliser de manière préférentielle l'isopropoxyde de titane sauf pour le ligand chloroacétate où nous avons employé, à titre de comparaison, également l'éthoxyde et le n-butoxyde de titane. Nous avons aussi choisi d'utiliser à la fois l'acide et son anhydride. En effet, on peut s'attendre a priori à ce que l'usage de l'anhydride ait un double avantage par rapport à l'usage de l'acide : les acides carboxyliques, naturellement hygroscopiques, risquent d'apporter de l'eau indésirable dans le milieu. Les anhydrides se comportent au contraire comme des agents de déshydratation limitant ainsi l'hydrolyse éventuelle de l'alcoxyde de titane précurseur.

2. Expériences impliquant le ligand chloroacétate

A notre connaissance aucune structure n'a été publiée à ce jour impliquant le ligand chloroacétate. L'étude qui suit est donc entièrement originale. Nous commençons par décrire les résultats obtenus avec l'anhydride chloroacétique, puis nous ferons une comparaison avec l'acide chloroacétique.

2.1 Réactions entre l'anhydride chloroacétique et $Ti(OPr^i)_4$

a) Synthèses

Le tableau III.2 recense les différents tests de réaction entre $Ti(OPr^i)_4$ et l'anhydride chloroacétique. Le solvant utilisé pour toutes les expériences est le toluène.

Exp	$(ClCH_2CO)_2O$	$Ti(OPr^i)_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,28 g	1 ml	1/2	5 ml de toluène	Solution transparente
2	0,56 g	1 ml	1	10 ml de toluène	Solution transparente
3	0,84 g	1 ml	3/2	9 ml de toluène	Solution transparente
4	1,08 g	1 ml	2	15 ml de toluène	Cristaux transparents après 6 jours
5	1,36 g	1 ml	5/2	18 ml de toluène	Très petits cristaux transparents après 5 jours (très sensibles à l'air)
6	1,62 g	1 ml	3	19 ml de toluène	Gel

Tableau III.2 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $Ti(OPr^i)_4$ et l'anhydride chloroacétique.

La procédure générale est toujours identique. Elle est détaillée ci-après avec les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 4. On solubilise 1,08 g (6,3 mmol) d'anhydride chloroacétique dans 15 ml de toluène et on ajoute 1 ml (3,5 mmol) d'isopropoxyde de titane ($R_m = 2$). On agite 5 minutes à température ambiante de manière à obtenir une solution transparente. Après six jours de repos à l'ambiante, des cristaux (**12**) transparents apparaissent. Ils sont de grande taille et en forme de bâtonnets (prismes) incolores.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**12**)

La taille du cristal (**12**) utilisé pour la diffraction était de $0,08 \times 0,04 \times 0,03 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,884 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre $1,41$ et $27,36^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 11,6639(2) \text{ \AA}$, $b = 12,1558(3) \text{ \AA}$, $c = 14,7248(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 100,6070(10)^\circ$, $\beta = 94,4780(10)^\circ$, $\gamma = 90,1320(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 2045,51(7) \text{ \AA}^3$ ($Z = 1$, P.M = $1660,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,348 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 29046 réflexions ont été enregistrées et 7377 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 386 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0679$, $R_w = 0,2126$ et $\text{GOF} = 1,051$. L'atome de chlore de l'un des ponts chloroacétate est trouvé désordonné sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%. Le cristal contient également une molécule de toluène présentant un taux d'occupation de 50%.

La structure moléculaire de ce composé correspond à la topologie birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$ représentée en figure III.2 et bien étudiée au chapitre II. Ce système se comporte donc plutôt comme l'acide acétique que comme l'acide acrylique qui favorise plutôt la topologie super-rutilane. On notera toutefois que contrairement aux structures étudiées au chapitre II, on trouve une molécule de solvant partiellement incluse dans la structure suggérant une difficulté d'empilement compact des motifs à l'état solide. De plus, les cristaux se sont révélés insolubles dans le chloroforme et il n'a donc pas été possible de leur trouver un solvant en vue d'une caractérisation directe par RMN en solution. Le toluène permet de solubiliser un peu de produit, mais d'après les spectres, dans ces conditions, le produit se décompose par hydrolyse (on retrouve notamment des signaux intenses caractéristiques de

l'isopropoxyde de titane et de l'isopropanol). La caractérisation par RMN du solide, sur poudre microcristalline, est donc particulièrement indiquée pour ce type de produit et un spectre RMN ^{13}C CP-MAS a été acquis.

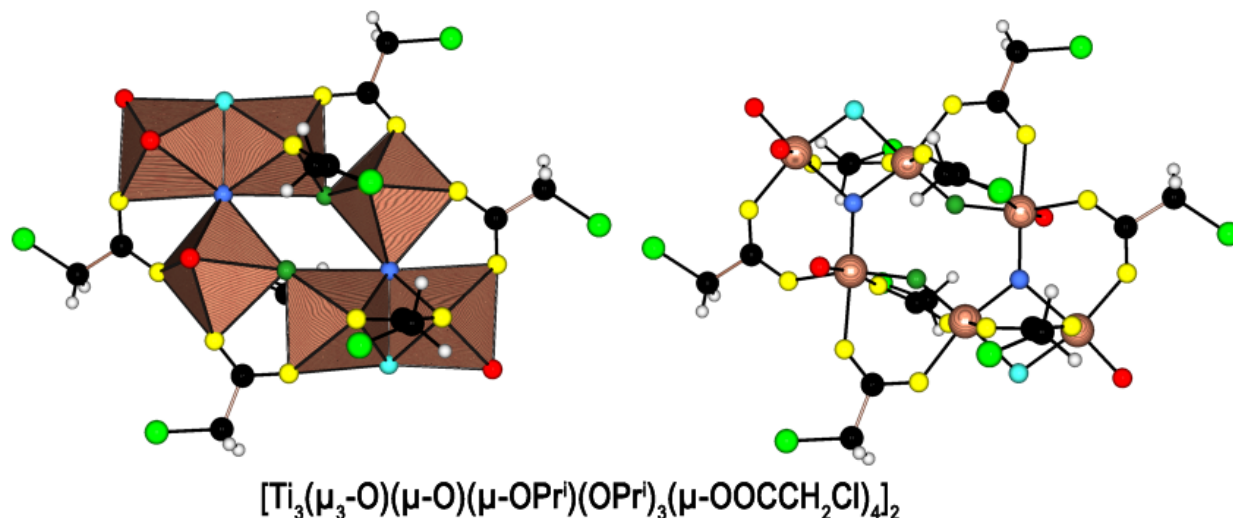


Figure III.2 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_8]$ de type birutilane (groupe spatial P-1, Z = 1, P.M. = 1660,08 g.mol $^{-1}$) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'anhydride chloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux (Ti-O-Ti = 102°, 128° et 130°, 2×Ti-O = 190 pm et 1×Ti-O = 209 pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques (Ti-O = 176 et 188 pm, Ti-O-Ti = 138°). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl}$ en jaune (O-C-O = 126-128°, Ti-O = 202-219 pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ asymétriques en turquoise (Ti-O = 197 et 206 pm, Ti-O-Ti = 100°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 176-179 pm et Ti-O-C = 137-160°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de chlore en vert clair et atomes d'hydrogène en gris.

c) Étude RMN ^{13}C CP-MAS de **(12)** à l'état solide

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS sur poudre microcristalline présenté en figure III.3 reflète parfaitement la symétrie de la structure telle qu'elle a été identifiée par DRX (structure centrosymétrique) groupe d'espace P-1. La synthèse conduit donc bien à une phase unique.

Un ajustement du spectre grâce au programme dmfit permet d'en extraire les composantes. Les signaux du toluène sont trouvés à 22,40 ; 126,21 ; 128,95 ; 129,60 et 138,77 ppm. Concernant les huit méthyles $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ inéquivalents de la structure cristalline établie

par DRX, six composantes peuvent être extraites à 23,29 ; 23,73 ; 24,02 ; 24,61 ; 24,81 et 26,40 ppm, d'intégrations relatives (1/1/1/2/1/2) respectivement.

Aux quatre groupements CH associés de type isopropoxy $\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$ correspondent les signaux à 79,98 ; 81,35 ; 82,20 et 84,22 ppm avec pour (intégrations relatives 1/1/1/1). En outre, il est possible de distinguer les signaux du groupement isopropoxy pontant des signaux des trois isopropoxy terminaux en se fiant aux largeurs de raies à mi-hauteur qui se différencient clairement (voir figure). Les signaux les plus larges à 23,29 ; 24,02 et 79,98 ppm peuvent être attribués à l'unique isopropoxy pontant, la largeur accrue des signaux traduisant vraisemblablement une interaction dipolaire plus forte, due à un mouvement restreint pour ce groupement plus contraint que les autres.

Ensuite, l'ajustement du spectre fait apparaître quatre signaux à 42,65 ; 43,54 ; 44,11 et 45,56 ppm attribuables aux quatre groupements CH_2 des chloroacétates de $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$. Là aussi des largeurs de raies très variables sont observées. Cette observation est valable aussi, comme on le verra par la suite, pour d'autres composés analogues de type halogénoacétate. Un tel élargissement du signal, variable d'un site à un autre du même type, a également déjà été observé pour des C de ligand méthacrylate de type $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}(\text{Me})=\text{CH}_2$, (voir au chapitre II les spectres ^{13}C CP-MAS des composés obtenus à partir d'éthoxyde de titane et d'acide méthacrylique, figures II.14 et II.15). Il apparaît donc des interactions dipolaires fortes et variables de site en site, dans lesquelles on peut noter ici l'implication de l'atome de chlore, puisqu'il s'agit d'un élément constitué de deux isotopes naturellement abondants magnétiquement actifs, de spin 3/2, ^{35}Cl (75,4 %) et ^{37}Cl (24,6 %).

Pour finir, on attribue les quatre signaux qui sortent à 173,74 ; 175,01 ; 175,57 et 175,90 ppm aux quatre carbonyles des chloroacétates de $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ (largeurs de raies semblables, pas d'influence notable de la présence du chlore pour ces signaux).

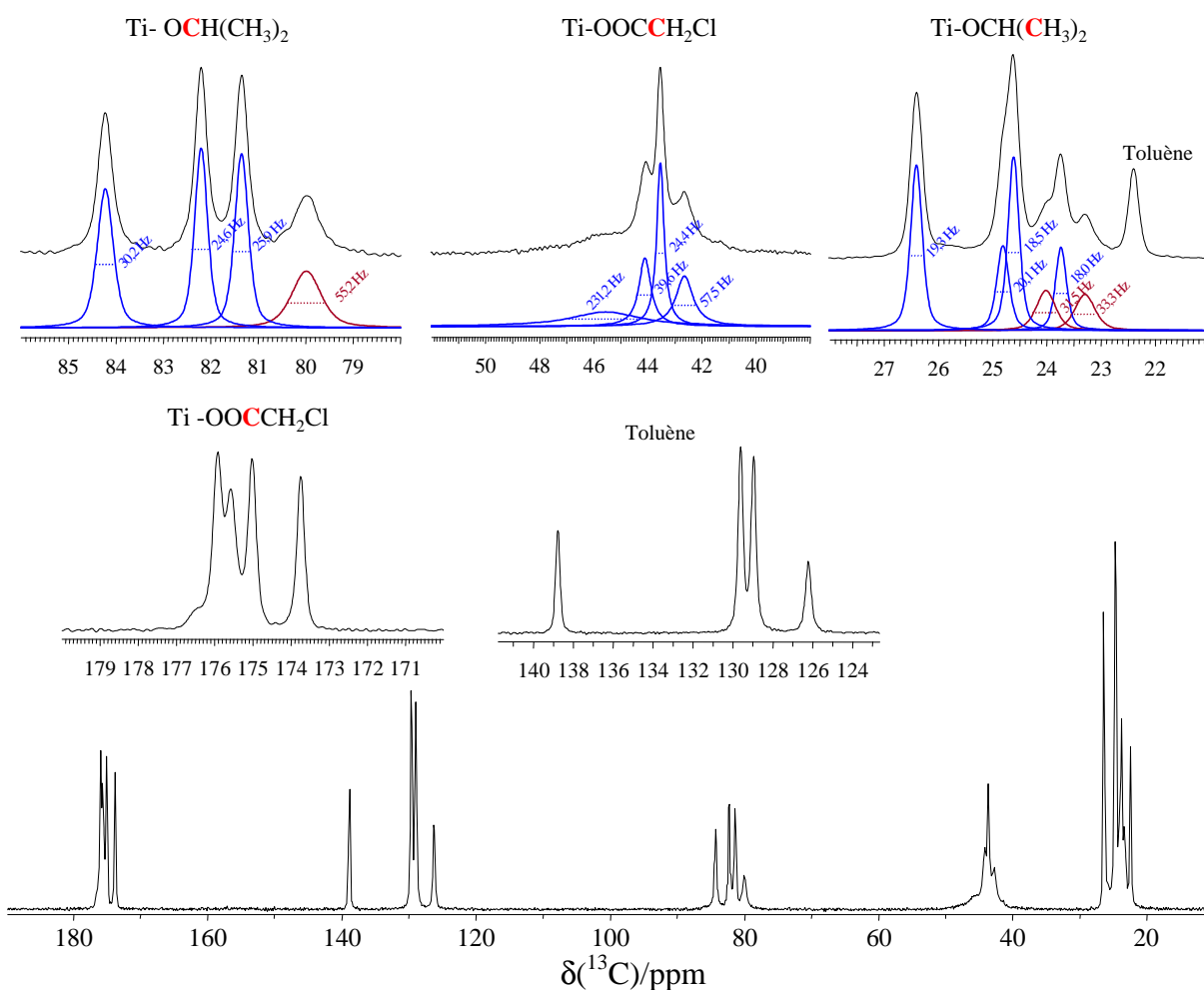


Figure III.3 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**12**), compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$. En bleu et rouge : détail des composantes identifiées par ajustement du spectre grâce au programme dmfit, avec en rouge les signaux attribuables à $\mu\text{-OPr}^i$ (voir texte). Les valeurs en Hz indiquées sont les largeurs de raies à mi-hauteur obtenues par ajustement.

2.2 Réactions entre l'anhydride chloroacétique et $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

a) Synthèses

Le tableau III.3 recense les différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et l'anhydride chloroacétique. La procédure générale est toujours identique. Elle est détaillée ci-dessous avec les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 2. On introduit dans un pilulier 0,56 g (3,27 mmol) d'anhydride chloroacétique dissous dans 7 ml de toluène, puis on ajoute en sac à

gants 0,78 ml (3,76 mmol) de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ($R_m = 1$). On agite à température ambiante pendant à peu près une heure jusqu'à ce que la solution devienne homogène. On laisse reposer et l'on observe la formation des cristaux prismatiques incolores (**13**) au bout de quelques semaines.

Exp	$(\text{ClCH}_2\text{CO})_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,28 g	0,78 ml	1/2	5 ml de toluène	Solution transparente
2	0,56 g	0,78 ml	1	7 ml de toluène	Cristaux (13) après quelques semaines
3	1,2 g	0,78 ml	2	9 ml de toluène	Cristaux (14) après deux jours
4	1,2 g	0,78 ml	2	sans solvant	Solution trouble

Tableau III.3 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et l'anhydride chloroacétique.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**13**)

La taille du cristal (**13**) utilisé pour la diffraction était de $0,20 \times 0,16 \times 0,15 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 1,059 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $298(2)$ avec une gamme angulaire comprise entre $1,65$ et $27,43^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 11,3550(9) \text{ \AA}$, $b = 12,8860(8) \text{ \AA}$, $c = 12,9850(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 71,738(4)^\circ$, $\beta = 89,290(4)^\circ$, $\gamma = 86,866(4)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 1801,6(2) \text{ \AA}^3$ ($Z = 1$, P.M = $1574,10 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,451 \text{ g.cm}^{-3}$). 19732 réflexions ont été enregistrées et 3230 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 349 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0976$, $R_w = 0,2455$ et $\text{GOF} = 1,042$. Les huit chaînes éthyle sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%.

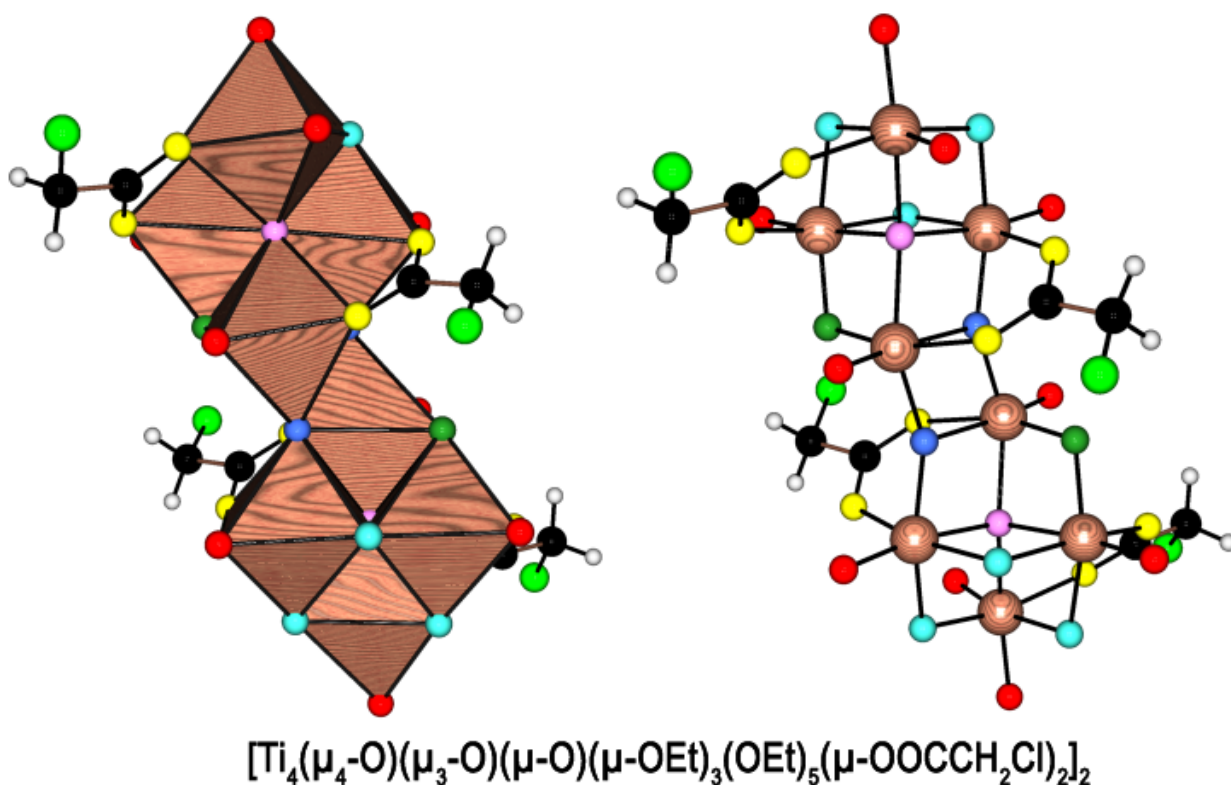


Figure III.4 : Structure octamère $[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_2]_2$ de type dibutterflane (groupe spatial P-1, Z = 1, P.M. = 1574,10 g.mol⁻¹) cristallisant après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'anhydride chloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 1$. Ponts μ_4 -oxo en violet de type trigonaux (5×Ti-O-Ti = 92-102°, 1×Ti-O-Ti = 154°, Ti-O = 204-207 pm). Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux (Ti-O-Ti = 101, 103 et 155°, Ti-O = 187, 191 et 212 pm). Ponts μ -oxo en vert foncé symétriques (Ti-O-Ti = 108° et Ti-O = 182 et 183 pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl}$ en jaune (O-C-O = 125°, Ti-O = 204-213 pm). Ponts $\mu\text{-OEt}$ asymétriques en turquoise (Ti-O-Ti = 103-106°, Ti-O = 209-216 pm en *trans* de $\eta\text{-OEt}$ sinon Ti-O = 192-205 pm). Ligands $\eta\text{-OEt}$ en rouge (Ti-O = 174-178 pm et Ti-O-C = 142-171°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de chlore en vert clair et atomes d'hydrogène en gris.

La structure moléculaire de ce composé n'est pas inconnue puisqu'il s'agit d'une topologie butterflane (voir figures I.1 et II.23) où l'on a interchangé les positions de pont μ -oxo et d'un pont $\mu\text{-OR}$. L'originalité de la structure tient au fait que deux de ces unités butterflane se trouvent associées via une arête commune pour former un octamère $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-$

$\text{OEt}_3(\text{OEt})_5(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_2$ qui, dans la nomenclature de notre laboratoire, s'appelle « dibutterflane ».

c) Étude RMN en solution de **(13)**

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C . Le spectre proton du composé **(13)** dissous dans CDCl_3 et enregistré à 300 MHz est représenté en figure III.5. Les signaux des solvants sont détectés à 3,71 ppm (quadruplet, HOCH_2CH_3 , 4H) ; 1,25 ppm (triplet, HOCH_2CH_3) et 7,26 ppm (CHCl_3). Les résonances des protons des groupements CH_2 du ligand chloroacétate $\text{Ti-OOCCH}_2\text{Cl}$ et du ligand éthoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$ (quadruplets) se superposent entre 4,0 et 4,8 ppm (l'aire relative de cet ensemble compte pour 40 H). Les signaux des méthyles des groupements éthoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$ sont observés entre 1,0 et 1,8 ppm (triplets superposés, 54H). Si l'on soustrait la contribution de l'éthanol dans la zone des groupements méthyles on retrouve bien le rapport attendu 40/48 entre groupements CH_2 et méthyle. La superposition des signaux rend cependant ce spectre trop complexe pour être analysé plus finement.

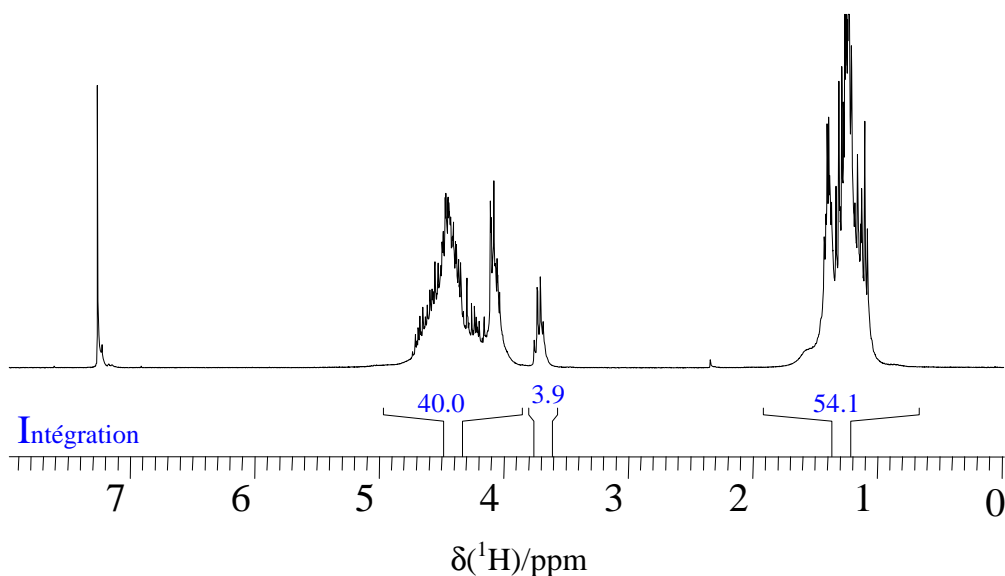


Figure III.5 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux **(13)** dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_2]_2$.

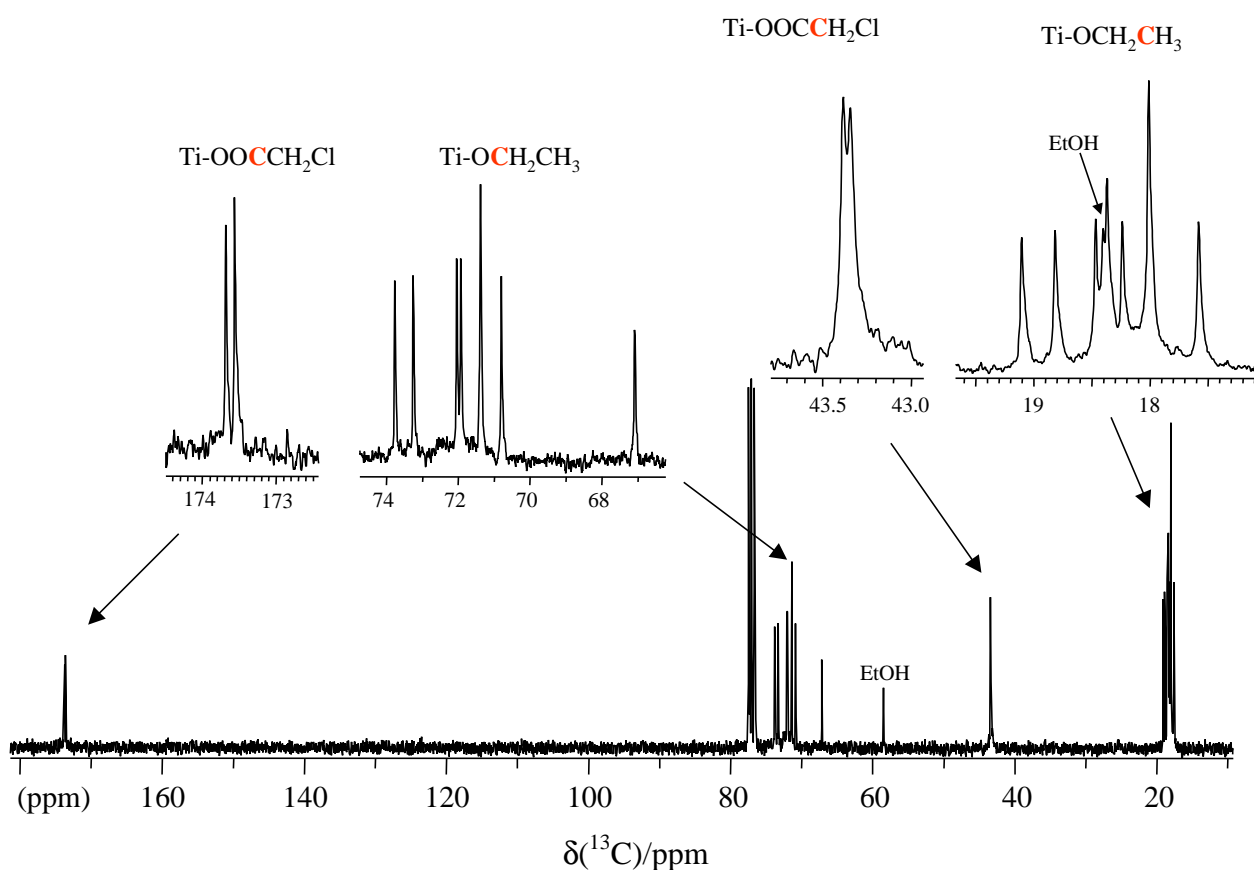


Figure III.6 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**13**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_3(\text{OEt})_5(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_2]_2$.

La figure III.6 montre le spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz dans CDCl_3 . La présence d'éthanol est indiquée par deux signaux à 18,40 ppm (HOCH_2CH_3) et 58,43 ppm (HOCH_2CH_3).

Dans la zone de résonance des groupements méthyles ($\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$), on trouve bien les huit signaux attendus à 17,58 ; 18,01 ; 18,24 ; 18,37 ; 18,47 ; 18,81 et 19,10 ppm (intégrations relatives 1/2/1/1/1/1/1 respectivement).

Les sept signaux, à 67,08 ; 70,80 ; 71,37 ; 71,92 ; 72,03 ; 73,24 et 73,76 ppm d'intégration 1/1/2/1/1/1/1 respectivement, correspondent aux groupements CH_2 des ligands $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$. Les deux signaux à 43,38 et 43,43 ppm correspondent aux groupements CH_2 du ligand

chloroacétate $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$, tandis que les signaux des fonctions carboxylate associées $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ sortent à 173,56 et 173,68 ppm. Nous pouvons donc affirmer que la topologie et la symétrie du complexe observées à l'état solide se conservent bien lors de la mise en solution des cristaux.

d) Étude RMN ^{13}C CP-MAS de (13)

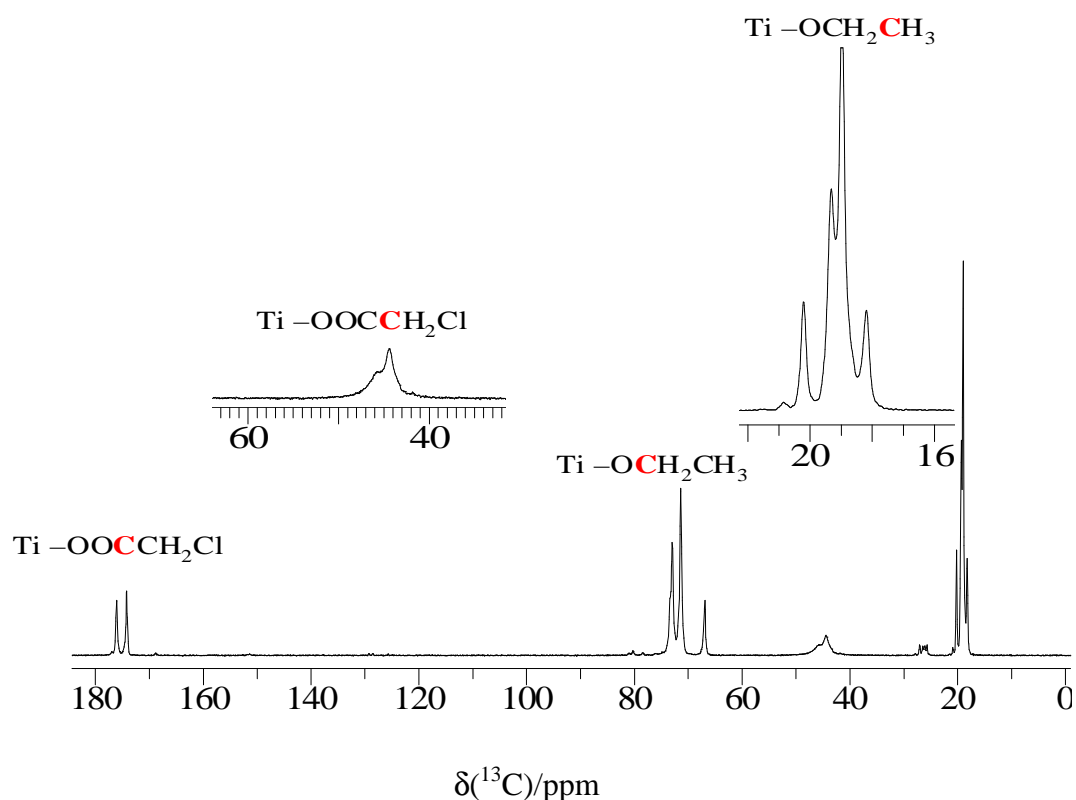


Figure III.7 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (13), compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})_3(\text{OEt})_5(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_2]_2$.

Nous avons aussi pu enregistrer un spectre RMN ^{13}C CP-MAS de nos cristaux (figure III.7). Dans la zone de résonance des groupements méthyles ($\text{Ti-OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_3$), on trouve quatre signaux à 18,19 ; 18,97 ; 19,31 et 20,21 ppm intégrant dans des rapports 1/4/2/1. Pour les groupements CH_2 associés $\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ on trouve trois signaux à 66,89 ; 71,39 et 72,94

intégrant dans des rapports 1/4/3. La superposition des signaux dans ces deux gammes est malheureusement trop prononcée pour qu'une décomposition raisonnable du spectre puisse être proposée mais il est clair que les composantes sous-jacentes montrent des largeurs de raies variables, en particulier concernant les groupements CH₂, ce qui est compatible avec la présence à la fois de groupements éthoxy pontants et terminaux. Deux signaux sont observés à 44,35 et 45,87 ppm (rapport 1/1) correspondant aux groupements CH₂ du ligand chloroacétate Ti-OOCCH₂Cl. Leur largeur de raie à mi-hauteur est sensiblement différente, respectivement 91 et 154 Hz, de façon similaire au cas des cristaux (**12**) détaillé ci-avant. Pour finir, les signaux des fonctions carboxylate associées Ti-OOCCH₂Cl sortent à 174,20 et 176,08 ppm (rapport 1/1 également). Si l'on compare les déplacements chimiques ¹³C observés en solution et à l'état solide, on trouve bien la même signature spectrale malgré des décalages de déplacements chimiques et évidemment une différence notable de résolution.

e) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**14**)

Nous donnons ici les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 3. On introduit dans un pilulier 1,2 g (7,02 mmol) d'anhydride chloroacétique dissous dans 9 ml de toluène, puis on ajoute en sac à gants 0,78 ml (3,76 mmol) de Ti(OEt₄) (R_m = 2). On agite à température ambiante pendant à peu près une heure jusqu'à ce que la solution devienne homogène. On laisse reposer et l'on observe la formation des cristaux prismatiques incolores (**14**) après deux jours.

La taille du cristal (**14**) utilisé pour la diffraction était de 0,11x0,10x0,06 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 1,260 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température (T = 173 K) avec une gamme angulaire comprise entre 1,60 et 30,00°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c) avec les paramètres de maille: a = 21,5891(14) Å, b = 16,0017(12) Å, c = 16,9890(13) Å, $\beta = 104,597(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille V = 5679,6(7) Å³ (Z = 4, P.M = 1459,77 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,707 \text{ g.cm}^{-3}$). 27906 réflexions ont été enregistrées et 6965 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F² sur 675 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: R = 0,0610, R_w = 0,0985 et GOF = 1,019.

La structure moléculaire de ce composé est de type birutilane (figure III.8) avec deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$ non-équivalents par maille, ce qui est assez inhabituel pour ce genre de topologie. On notera que comme son homologue isopropoxy décrit plus haut (figure III.2) les cristaux sont insolubles dans les solvants usuels. Nous avons donc enregistré sa signature RMN ^{13}C à l'état solide via la technique CP-MAS.

f) Étude par RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux (14)

Le spectre enregistré à 300 MHz est représenté sur la figure III.9

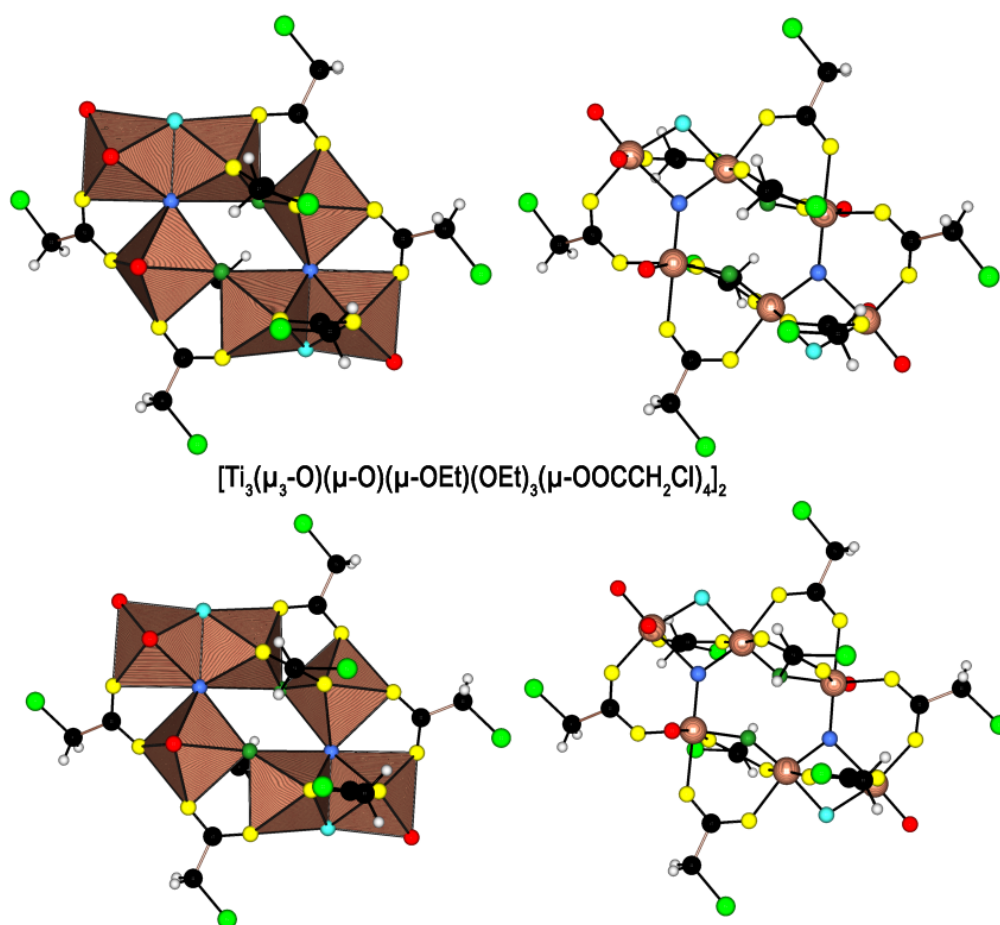


Figure III.8 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_8]$ de type birutilane (groupe spatial $P2_1/c$, $Z = 4$, P.M. = $1457,77 \text{ g.mol}^{-1}$) cristallisant après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'anhydride chloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 2$. En haut, hexamère impliquant les atomes Ti1 à Ti3. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 101^\circ, 128^\circ$ et 131° , $\text{Ti-O} = 188, 189$ et 217 pm). Ponts μ -oxo asymétriques en vert foncé ($\text{Ti-O} = 175$ et 188 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 139^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl}$ en jaune ($\text{O-C-O} = 126\text{-}127^\circ$, $\text{Ti-O} = 201\text{-}216 \text{ pm}$).

Ponts μ -OEt asymétriques en turquoise (Ti-O = 195 et 203 pm, Ti-O-Ti = 103°). Ligands η -OEt en rouge (Ti-O = 176-178 pm et Ti-O-C = 136-151°). En bas, hexamère impliquant les atomes Ti4 à Ti6, mêmes codes de couleur. Ti- μ_3 -O = 188, 190 pm et 216 pm ; Ti- μ_3 -O-Ti = 101°, 128° et 131°. Ti- μ -O = 176 et 188 pm, Ti- μ -O-Ti = 138°. Ti- μ -OOC = 202-216 pm et O-C-O = 126-127°. Ti- μ -OEt = 197 et 204 pm ; Ti- μ -OEt-Ti = 102°. Ti- η -OEt = 176-179 pm ; Ti-O-C = 139-152°. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de chlore en vert clair et atomes d'hydrogène en gris.

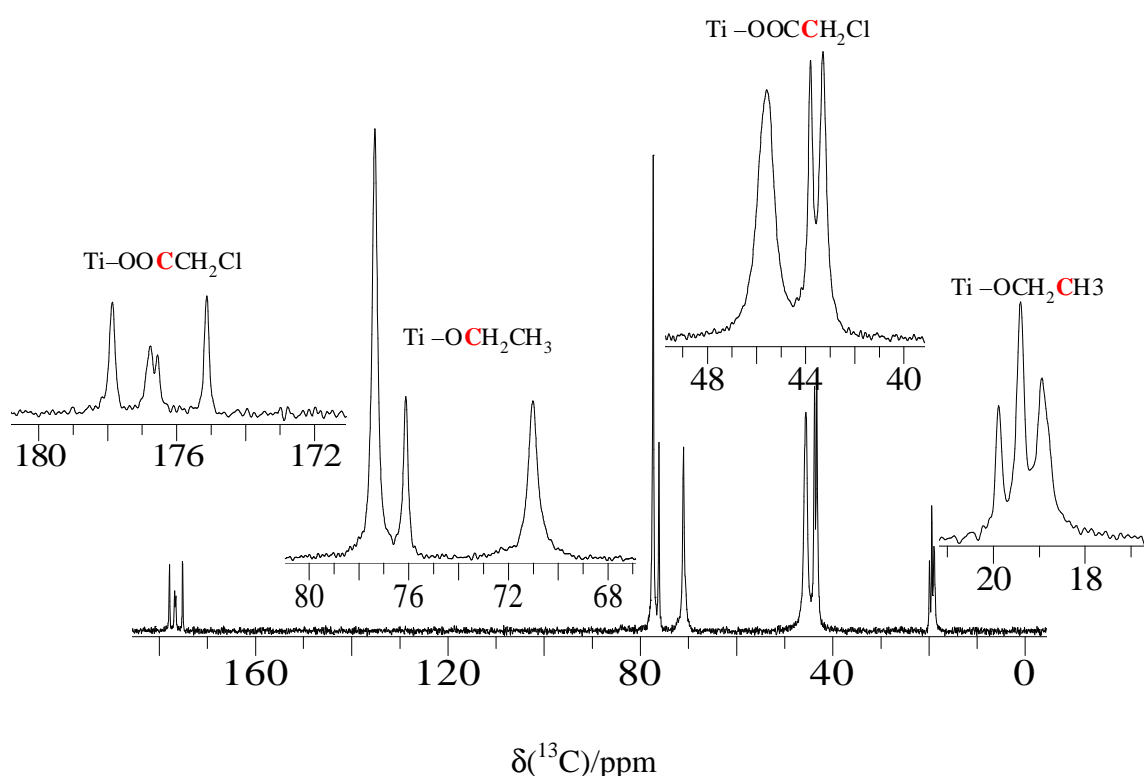


Figure III.9 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**14**) compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$.

Dans la zone de résonance des groupements méthyles ($\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$), on trouve trois signaux sur la gamme 18,00-20,00 ppm, dont un clairement composite. L'ajustement du spectre montre quatre composantes à 18,81 ; 18,95 ; 19,41 et 19,88 ppm. Pour les groupements CH_2 associés $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$ qui sortent entre 70,00 et 78,00 on décompte trois signaux à 71,01 ; 76,12 et 77,36 ppm. Trois signaux correspondant aux groupements CH_2 du ligand chloroacétate Ti-

$\text{OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ sont observés à 43,29 ; 43,80 et 45,61 (on note à nouveau pour ce type de sites des largeurs de raie à mi-hauteur contrastées, respectivement 24 ; 16 et 57 Hz), tandis que les signaux des fonctions carboxylate associées $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ donnent naissance à quatre signaux à 175,12 ; 176,54 ; 176,77 et 177,86 ppm. Malheureusement, sur l'ensemble de ce spectre, les intégrations relatives ne se prêtent pas à une exploitation quantitative qui fasse directement du sens en terme d'attribution des signaux et décompte des sites inéquivalents. Ceci n'est pas étonnant en soi puisque l'exploitation quantitative d'un spectre CPMAS est réputée délicate, l'amplitude des signaux étant conditionnée par la force de l'interaction dipolaire locale, vecteur du transfert d'aimantation. Cependant, au sein d'un ensemble de signaux correspondant à des groupements de même nature chimique, soumis à un environnement dipolaire similaire, on peut souvent trouver des intégrations relatives reflétant bien le nombre de sites inéquivalents. Ici le système est sans doute trop complexe pour se prêter à une analyse si rudimentaire. A titre d'exemple, examinons le cas des sites $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ qui illustre bien le problème général d'analyse de ce spectre sur toute sa gamme. Les quatre signaux détectés à 175,12 ; 176,54 ; 176,77 et 177,86 ppm ont pour valeurs d'intégrations relatives respectivement 35 ; 20 ; 15 et 30 %. On est donc très loin de pouvoir assimiler ce massif à un ensemble de quatre signaux similaires correspondant à quatre sites inéquivalents de même occurrence (ce qui correspondrait à une symétrie vue plus haute par la RMN que par la diffraction des RX qui montre deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$ inéquivalents par maille, soit huit sites inéquivalents de type $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$). A l'inverse les intégrations relatives obtenues ne permettent pas de proposer, de façon non ambiguë, une répartition des huit sites inéquivalents, avec superpositions fortuites, parmi les quatre résonances observées (par exemple 3/1/1/3). Par ailleurs rien dans l'analyse du spectre ne conduit particulièrement à envisager la présence d'impuretés. Deux interprétations sont donc possibles ici. Première possibilité : le spectre RMN ^{13}C sur poudre révèle une équivalence magnétique entre les deux motifs présents dans la maille contrairement à ce que montre la diffraction des RX sur monocristal, ce qui est difficile à justifier. On peut éventuellement penser à une modification de la symétrie de la phase avec la température. En effet, les spectres RMN MAS sont acquis à une température régulée à 293 K, les analyses DRX se font à température bien plus basse, 173 K. Deuxième possibilité : la signature spectrale reflète bien une symétrie de type $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OEt})(\text{OEt})_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$ avec deux motifs inéquivalents par maille même si une faible différenciation des déplacements chimiques alliée aux limites de la résolution

du spectre dans les conditions expérimentales adoptées produit une superposition fortuite de raies. Le spectre RMN est bien compatible avec cette hypothèse, mais ne se prête pas à une analyse détaillée la confirmant sans ambiguïté.

2.3 Réactions entre l'acide chloroacétique et $Ti(OEt)_4$

a) Synthèses

Afin de comprendre le rôle joué par l'anhydride chloroacétique, il nous a semblé intéressant de reprendre les expériences précédentes en utilisant cette fois l'acide chloroacétique. Le tableau III.4 résume les expériences effectuées. Nous détaillons ci-dessous les conditions particulières correspondant à l'expérience n°1 ayant conduit à des cristaux. On introduit dans un pilulier 0,33 g (3,51 mmol) d'acide chloroacétique, puis on ajoute en sac à gants 1,60 ml (7,03 mmol) de $Ti(OEt)_4$ ($R_m = 1/2$). On agite alors à température ambiante pendant à peu près une heure jusqu'à ce que la solution devienne homogène. Après quelques semaines de repos, on observe la formation des cristaux transparents (prismes incolores).

Exp	$ClCH_2COOH$	$Ti(OEt)_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,33 g	1,6 ml	1/2	Sans solvant	Cristaux (15) après quelques semaines
2	1,32 g	1,6 ml	2	Sans solvant	Solution trouble
3	1,32 g	1,6 ml	2	10 ml de toluène	Solution trouble

Tableau III.4 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $Ti(OEt)_4$ et l'acide chloroacétique.

b) Étude par diffraction des rayons X sur monocristal de (**15**)

La taille du cristal (**15**) utilisé pour la diffraction était de $0,10 \times 0,08 \times 0,03 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,816 \text{ mm}^{-1}$ (raie $MoK\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température ($T = 173 \text{ K}$) avec une gamme angulaire comprise entre $2,08$ et $27,45^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P1) avec les paramètres de maille: $a = 10,8585(4) \text{ \AA}$, $b = 11,5021(4) \text{ \AA}$, $c = 11,5459(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 117,4290(10)^\circ$, $\beta = 92,3320(10)^\circ$, $\gamma = 115,4330(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 1103,52(7) \text{ \AA}^3$ ($Z = 1$, P.M = $886,87 \text{ g.mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} =$

1,335 g.cm⁻³). 11006 réflexions ont été enregistrées et 6868 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 427 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0463$, $R_w = 0,1236$ et $GOF = 1,048$. Quatre ligands éthoxy (un pontant et trois terminaux) sont trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation de 0,59/0,41 ; 0,53/0,47 ; 0,60/0,40 et 0,67/0,33.

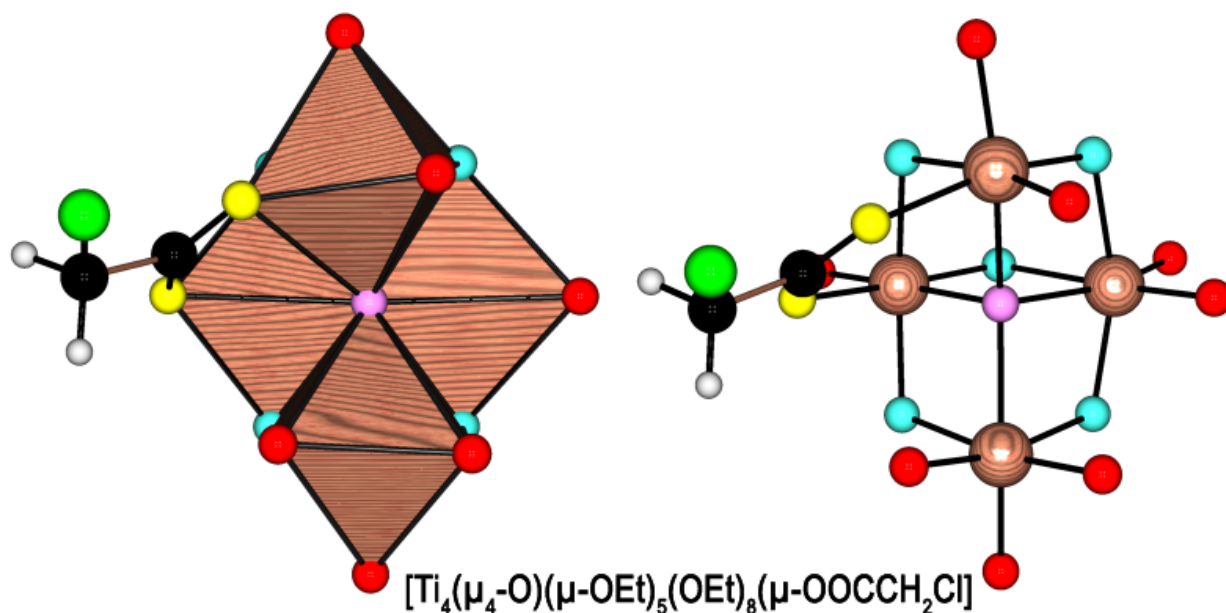


Figure III.10 : Structure tétramère $[Ti_4O(OR)_{13}(\mu-OOCCH_2Cl)]$ de type β -butterflane (groupe spatial P1, $Z = 1$, P.M. = 886,87 g.mol⁻¹) cristallisant après ajout d'éthoxyde de titane à une solution d'anhydride chloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 1/2$. Ponts μ_4 -oxo en violet de type trigonaux ($5 \times Ti-O-Ti = 99-103^\circ$, $1 \times Ti-O-Ti = 147^\circ$, $Ti-O = 202, 207, 208$ et 213 pm). Ponts $\mu-OOCCH_2Cl$ en jaune ($O-C-O = 128^\circ$, $Ti-O = 202-219$ pm). Ponts $\mu-OEt$ asymétriques en turquoise ($Ti-O-Ti = 101-105^\circ$, $Ti-O = 209-216$ pm en *trans* de $\eta-OEt$ sinon $Ti-O = 192-205$ pm). Ligands $\eta-OEt$ en rouge ($Ti-O = 177-183$ pm et $Ti-O-C = 130-170^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de chlore en vert clair et atomes d'hydrogène en gris.

La structure moléculaire de ce composé $[Ti_4(\mu_4-O)(\mu-OEt)_5(OEt)_8(\mu-OOCCH_2Cl)]$ correspond de nouveau à une topologie butterflane (voir figures I.1 et II.23) où l'on a remplacé le pont μ -oxo par un pont μ -OR et qui ne contient qu'un pont carboxylate au lieu de deux (figure

III.10). Pour cette raison, nous nommerons cette topologie « β -butterflane » pour la distinguer de celle étudiée au chapitre I, $[\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_6(\mu\text{-OOCR}')_2]$, qui sera donc renommée « α -butterflane ». L'absence totale de symétrie (groupe d'espace P1) tranche avec toutes les structures rencontrées jusqu'à présent.

c) Étude RMN en solution de **(15)**

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C . Le spectre proton du composé **(15)** dissous dans CDCl_3 et enregistré à 300 MHz est représenté en figure III.11. Les signaux des solvants sont détectés à 3,72 ppm (quadruplet, HOCH_2CH_3) et 7,26 ppm (CHCl_3). La résonance des deux protons du groupement CH_2 du ligand chloroacétate $\text{Ti-OOCC}_2\text{H}_4\text{Cl}$ est observée sous la forme d'un singulet vers 3,97 ppm. Les résonances des groupements éthoxy sont observables 1,10 et 1,50 ppm (triplets superposés $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$, 39H) et entre 4,1 et 4,8 ppm (quadruplets superposés $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_3$, 26H). Vu la largeur du signal de l'éthanol, nous sommes en situation d'échange et il est donc normal que les intégrations posent problème.

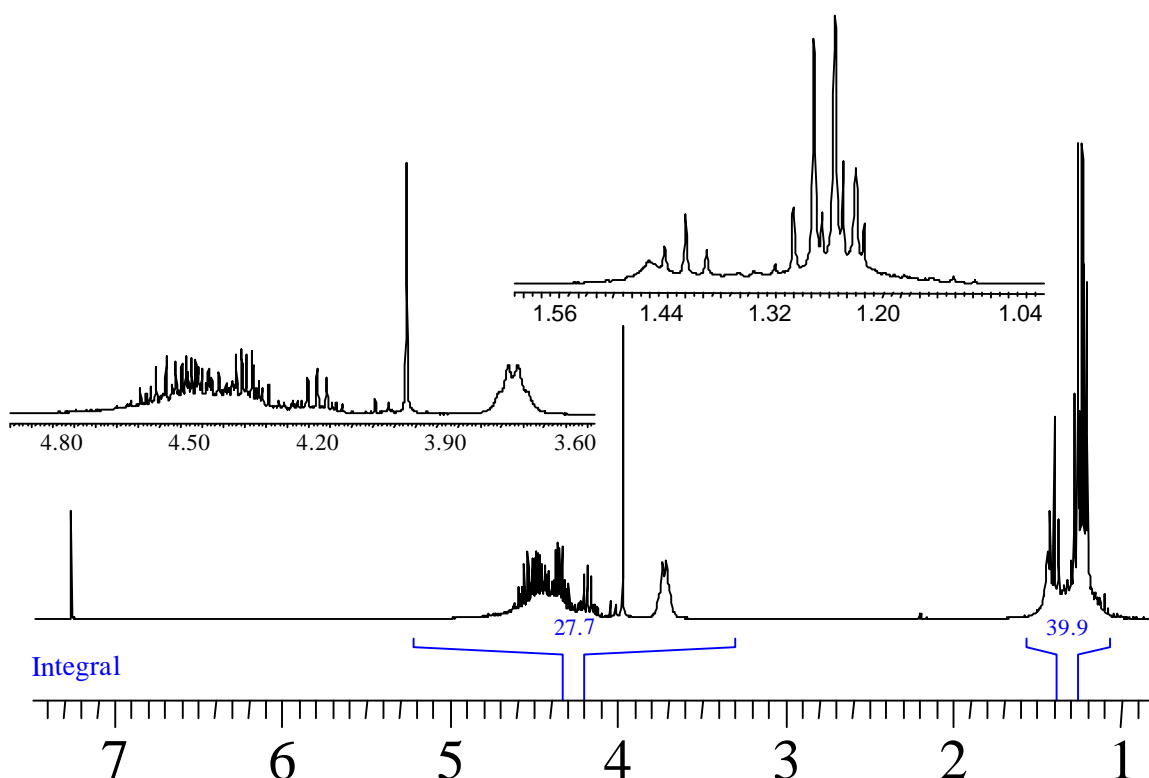


Figure III.11 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux **(15)** dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $\text{Ti}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-OEt})_5(\text{OEt})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})$.

La figure III.12 montre le spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz dans CDCl_3 . La présence d'éthanol est indiquée par la présence de deux signaux à 18,43 ppm ($\text{HOCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$) et 58,51 ppm ($\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$). On remarque ici aussi que les signaux de l'éthanol sont assez larges, ce qui est cohérent avec l'existence d'un processus d'échange en solution. Dans la zone de résonance des groupements méthyles $\text{Ti-OCH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$ on ne trouve que cinq signaux à 17,96 ; 17,88 ; 18,38 ; 18,85 et 18,87 ppm sur 13 attendus. Le phénomène se reproduit pour les résonances des groupements CH_2 associés $\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$ qui ne donnent que cinq signaux à 68,93 ; 71,30 ; 71,73 ; 72,69 et 72,97 ppm. Le signal à 43,36 ppm correspond aux groupements CH_2 du ligand chloroacétate $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$, tandis que le signal de la fonction carboxylate $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$ sort à 172,41 ppm. Le fait de ne détecter qu'un seul type de ligand chloroacétate est donc en bon accord avec la structure observée à l'état solide, la situation d'échange et des dégénérescences accidentelles pouvant expliquer le faible nombre de signaux éthoxy.

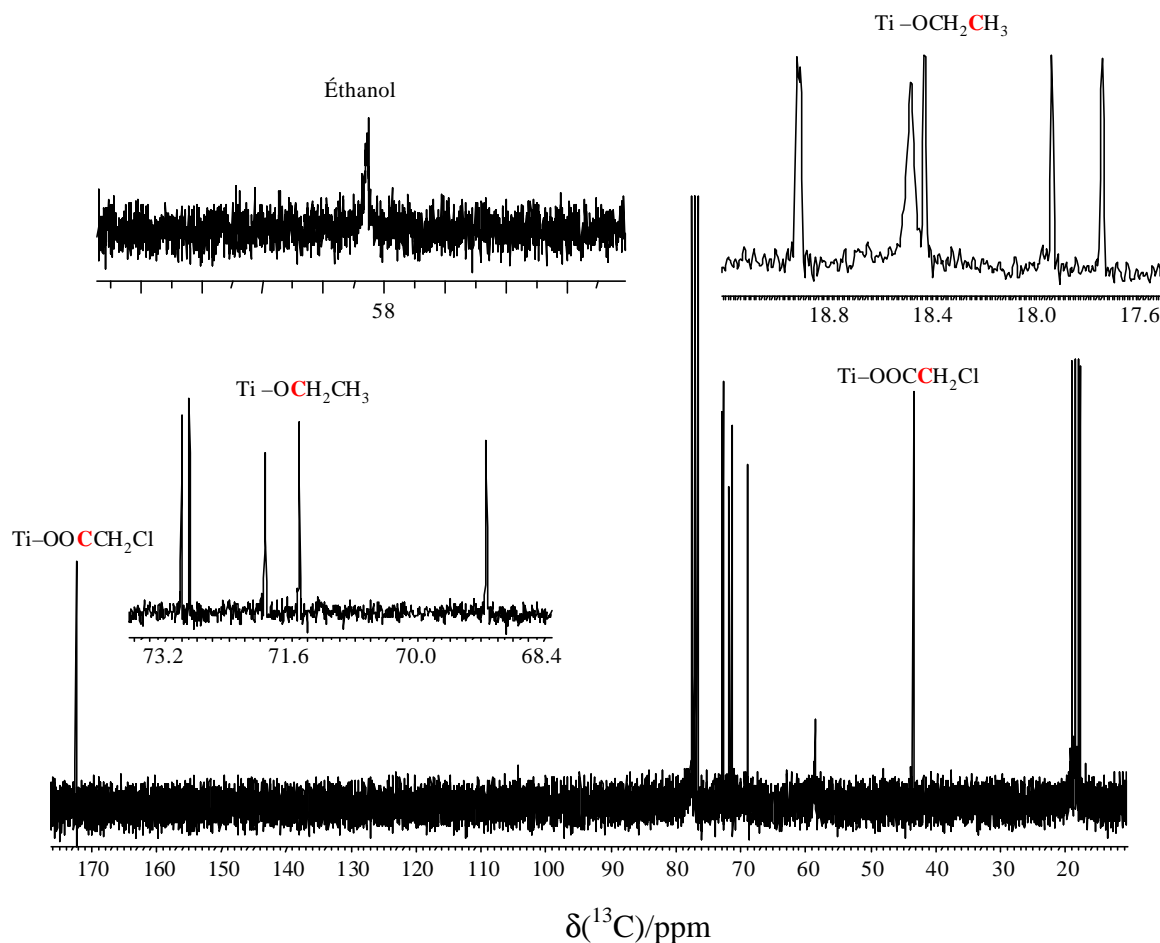


Figure III.12 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (15) dans CDCl_3 .

2.4 Réactions entre l'acide chloroacétique et $Ti(OBu^n)_4$

a) Synthèses

Les expériences à $R_m = 2$ avec l'acide chloroacétique ayant conduit à des solutions troubles, il nous a semblé intéressant d'utiliser un alcoxyde de titane moins sensible à l'hydrolyse et notre choix s'est donc naturellement porté sur le n-butoxyde de titane. Le tableau III.5 résume les expériences effectuées. La procédure générale est toujours identique. Elle est détaillée ci-dessous avec les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 3. On introduit dans un pilulier 0,66 g (7,02 mmol) d'acide chloroacétique puis on ajoute en sac à gants 1,2 ml (3,51 mmol) de $Ti(OBu^n)_4$. On agite pendant une heure à température ambiante, jusqu'à obtenir une solution bien transparente. Des cristaux de très petite taille se forment après une nuit de repos à température ambiante.

Exp	$ClCH_2COOH$	$Ti(OBu^n)_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,66 g	1,2 ml	1/2	19 ml de toluène	Solution transparente
2	0,33 g	1,2 ml	1	Sans solvant	Solution transparente
3	0,66 g	1,2 ml	2	Sans solvant	Cristaux (16) après 1 nuit
4	0,66 g	1,2 ml	2	2 ml de n-butanol	Gel + cristaux de petite taille

Tableau III.5 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $Ti(OBu^n)_4$ et l'acide chloroacétique.

b) Étude RMN en solution de (**16**)

Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante, nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN 1H et ^{13}C . Leurs très petites tailles ne nous a pas permis en revanche d'étudier leur structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Le spectre proton des cristaux (**16**) dissous dans $CDCl_3$ et enregistré à 300 MHz est représenté en figure III.13.

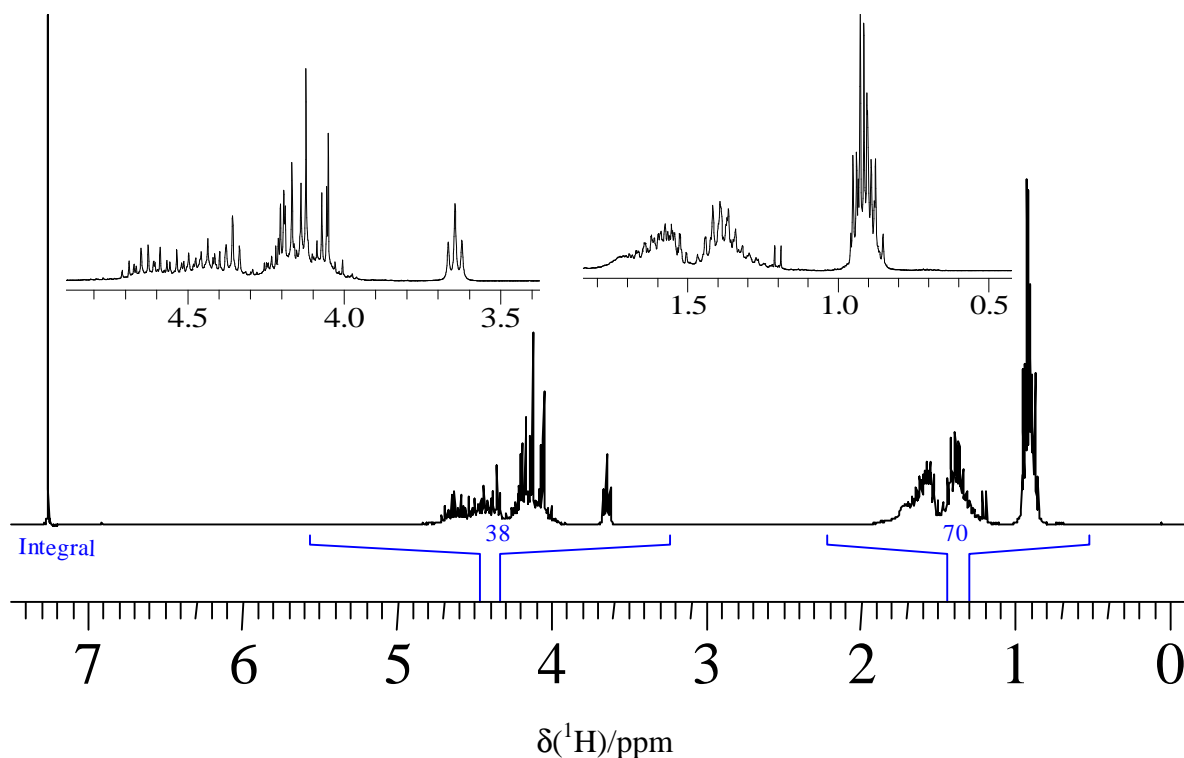


Figure III.13 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**16**) dans CDCl_3 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBU}^n)(\text{OBU}^n)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$.

En procédant à une intégration par blocs, on trouve que le spectre reflète bien la structure de birutilane. Dans la zone des groupements méthyles, on identifie entre 0,85 et 0,96 ppm quatre triplets correspondant à des ligands butoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ qui sortent superposés avec un triplet correspondant au n-butanol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ainsi qu'un triplet correspondant à du chloroacétate de butyle $\text{ClH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Entre 1,19 et 1,47 ppm on trouve les signaux correspondant aux groupements CH_2 en gamma de l'atome d'oxygène des ligands butoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ superposés aux signaux des molécules de n-butanol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et de chloroacétate de butyle $\text{ClH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. De manière identique, on trouve entre 1,50 et 1,80 ppm les signaux correspondant aux groupements CH_2 en bêta de l'atome d'oxygène des ligands butoxy $\text{Ti-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ superposés aux signaux des molécules de n-butanol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et de chloroacétate de butyle $\text{ClH}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Les groupements CH_2 en alpha de l'atome d'oxygène de la molécule de n-butanol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ sortent sous la forme d'un triplet isolé à 3,64 ppm.

Entre 4,00 et 4,26 ppm, on trouve le singulet du groupe CH₂ portant la fonction chloro $\text{Cl}\underline{\text{H}}_2\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ et le triplet du groupement CH₂ en alpha de la fonction carboxyle $\text{ClH}_2\text{CCOOCH}_2\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ de la molécule de chloroacétate de butyle qui sortent superposés avec les quatre singulets des ligands chloroacétate $\text{Ti-OOCCH}_2\text{Cl}$. Enfin entre 4,33 et 4,71 ppm on identifie les quatre triplets superposés des groupements CH₂ en alpha de l'atome d'oxygène des groupements butoxy $\text{Ti-OCH}_2\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Le spectre ¹H, trop complexe pour donner lieu à une analyse entièrement détaillée, est cependant parfaitement compatible avec la présence en solution d'une espèce birutilane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBU}^n)(\text{OBU}^n)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$.

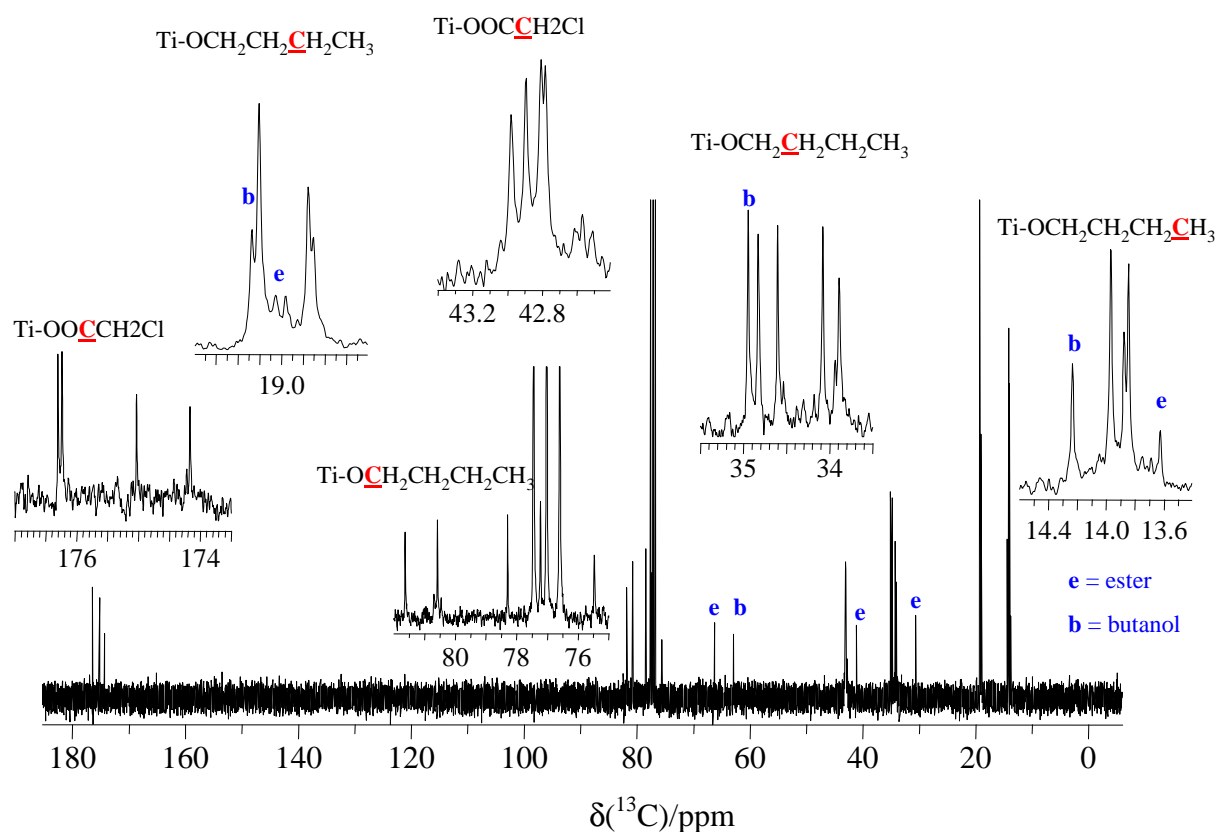


Figure III.14 : Spectre ¹³C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux **(16)** dans CDCl₃ et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OBU}^n)(\text{OBU}^n)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Cl})_4]_2$.

La figure III.14 montre le spectre RMN ¹³C enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux dans CDCl₃. Les signaux en provenance du n-butanol sont identifiés à 14,23 ppm (HOCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 19,13 ppm (HOCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 34,95 ppm (HOCH₂CH₂CH₂CH₃) et 62,75 ppm (HOCH₂CH₂CH₂CH₃). De même, les signaux du chloroacétate de butyle sont trouvés

à 13,63 ppm (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 19,03 ppm (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 30,44 ppm (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 40,92 ppm (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃) et 66,12 ppm (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃). Le signal de la fonction carboxyle de cet ester (ClH₂CCOOCH₂CH₂CH₂CH₃), attendu vers 167 ppm n'est apparemment pas détecté. Pour le reste du spectre, on trouve quatre signaux pour des ligands chloroacétate à 174,17 ; 175,03, 176,24 et 176,30 ppm (Ti-OOCCH₂Cl) et à 42,78 ; 42,81 ; 42,85 ; 42,98 ppm (Ti-OOCCH₂Cl). On trouve également quatre signaux pour des chaînes butoxy liées au titane à 77,22 ; 78,30 ; 80,57 et 81,62 ppm (Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃) ; 33,89 ; 34,08 ; 34,60 et 34,83 ppm (Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃) ; entre 18,85 et 19,14 ppm (Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃) et entre 13,84 et 14,25 ppm (Ti-OCH₂CH₂CH₂CH₃). Ce rapport 4/4 entre chaînes butoxy et groupements chloroacétates est en bonne cohérence avec l'existence d'une topologie de type birutilane [Ti₃(μ₃-O)(μ-O)(μ-OBuⁿ)(OBuⁿ)₃(μ-OOCCH₂Cl)₄]₂ dans ces cristaux (**16**).

2.5 Discussion

Le fait que toutes les structures soient obtenues pour $R_m \sim 2R_s$ et la détection par RMN de chloroacétate de butyle ($T_{eb} = 72-74^\circ\text{C}$ sous 15 mmHg) suggèrent que les topologies butterflane et birutilane se forment selon une voie non-hydrolytique avec élimination d'ester et d'alcool :



Ceci est en bonne cohérence avec les résultats obtenus au chapitre 2. On remarquera l'importance d'utiliser l'anhydride pour minimiser les phénomènes d'hydrolyse importants avec ce type d'acide alpha-monohalogéné et qui conduisent à des solutions troubles. Le fait que la topologie butterflane apparaisse lors de ces synthèses est également cohérent avec le fait que l'acide formique et l'acide chloroacétique ont des pK_a relativement acides (3,75 pour HCOOH et 2,87 pour ClCH₂COOH) par rapport à celui de l'acide acétique. Ces deux acides diffèrent cependant par leur comportement à $R_m = 2$ puisque l'acide formique conduit à la topologie hexaprismane alors que l'acide chloroacétique conduit plutôt à la topologie birutilane. L'acide acétique pour sa part est connu pour favoriser la forme hexaprismane en absence d'eau et la forme birutilane en présence d'eau [5]. Dans ce contexte, il était particulièrement intéressant de savoir comment allait se comporter l'acide bromoacétique de pK_a très proche de celui de l'acide chloroacétique (cf.

tableau III.1) mais qui procure via l'atome de brome un encombrement stérique nettement plus important que celui apporté par un atome de chlore.

3. Expériences impliquant le ligand bromoacétate

Il s'agit ici aussi d'une étude entièrement originale puisqu'à notre connaissance aucune structure n'a été publiée à ce jour impliquant le ligand bromoacétate. Malheureusement pour nous, l'anhydride bromoacétique n'étant pas commercial nous avons dû limiter cette étude aux réactions impliquant l'acide bromoacétique. Par souci d'économie de temps et de moyens, nous nous sommes aussi bornés à utiliser exclusivement l'isopropoxyde de titane.

3.1 Synthèses

Le tableau III.6 recense les différents tests de réaction effectués entre $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et l'acide bromoacétique. La procédure générale est toujours identique. Elle est détaillée ci-dessous avec les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 3. Dans un pilulier, on solubilise 0,96 g (7 mmol) d'acide monobromoacétique dans 4 ml de benzène, puis on ajoute en sac à gants 1 ml (3,5 mmol) d'isopropoxyde de titane ($R_m = 2$). On agite ensuite 15 minutes à température ambiante pour obtenir une solution bien transparente. On obtient des cristaux incolores (**17**) après 2 jours de repos à température ambiante. La même expérience faite en remplaçant le benzène par le toluène conduit aussi à d'autres cristaux (**18**).

Exp	BrH_2CCOOH	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,28 g	1 ml	1/2	2 ml de benzène	Solution transparente
2	0,48 g	1 ml	1	3 ml de benzène	Solution transparente
3	0,96 g	1 ml	2	4 ml de benzène	Cristaux (17) après 2 jours
4	0,96 g	1 ml	2	4 ml d'isopropanol	Gel
5	0,96 g	1 ml	2	4 ml de toluène	Cristaux (18) après 2 jours

Tableau III.6 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et l'acide bromoacétique.

3.2 Caractérisation des cristaux (17)

a) Étude des cristaux (17) par diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (17) utilisé pour la diffraction était de 0,20x0,20x0,20 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 5,184 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à 298(2) K avec une gamme angulaire comprise entre 2,01 et 27,77°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c) avec les paramètres de maille: $a = 11,8300(3) \text{ \AA}$, $b = 19,9200(5) \text{ \AA}$, $c = 15,2680(5) \text{ \AA}$, $\beta = 96,9340(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 3571,64(17) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$, P.M = 1927,66 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,792 \text{ g.cm}^{-3}$). 13972 réflexions ont été enregistrées et 4058 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 826 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0830$, $R_w = 0,2070$ et $\text{GOF} = 1,013$. Les chaînes isopropoxy de deux ligands OPrⁱ terminaux sont trouvées désordonnées sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%. Les groupements méthyles du groupement isopropoxy pontant sont aussi trouvés désordonnés sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%.

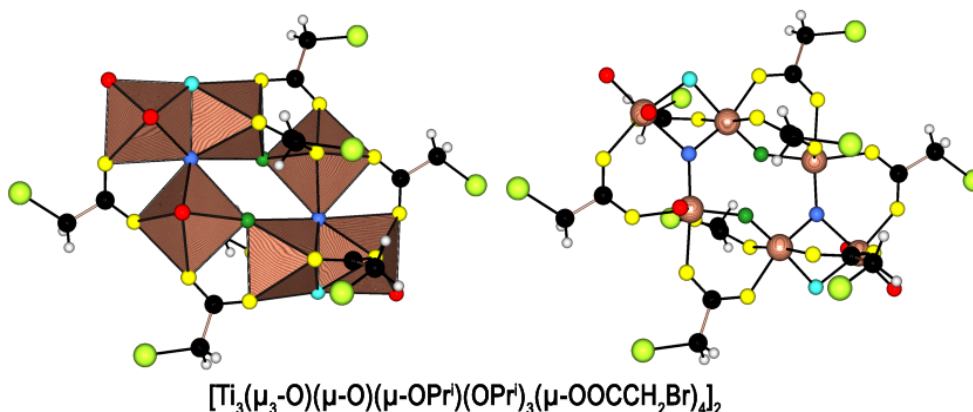


Figure III.15 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})_8]$ de type birutilane (groupe spatial P2₁/c, $Z = 2$, P.M. = 1927,66 g.mol⁻¹) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide bromoacétique dans le benzène pour un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux (Ti-O-Ti = 103°, 127° et 130°, Ti-O = 188, 191 et 209 pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques (Ti-O = 174 et 188 pm, Ti-O-Ti = 138°). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br}$ en jaune (O-C-O = 127-128°, Ti-O = 202-219 pm). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ asymétriques en turquoise (Ti-O = 198 et 206 pm, Ti-O-Ti = 101°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 175-176 pm et Ti-O-C = 130-163°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de brome en jaune-vert et atomes d'hydrogène en gris.

La structure moléculaire de ce composé est sans surprise de type birutilane (figure III.15) avec deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})_4]_2$ équivalents par maille, ce qui est normal pour ce genre de topologie. Contrairement à son homologue éthoxy-chloroacétate décrit plus haut (figure III.8) les cristaux présentent une solubilité dans CDCl_3 faible mais suffisante pour enregistrer un spectre RMN. En revanche, ils sont insolubles dans les autres solvants usuels.

b) Étude RMN en solution des cristaux (17)

Les spectres ^1H et ^{13}C des cristaux (17) dissous dans CDCl_3 et enregistrés à 300 et 75 MHz sont représentés en figures III.16 et III.17 respectivement.

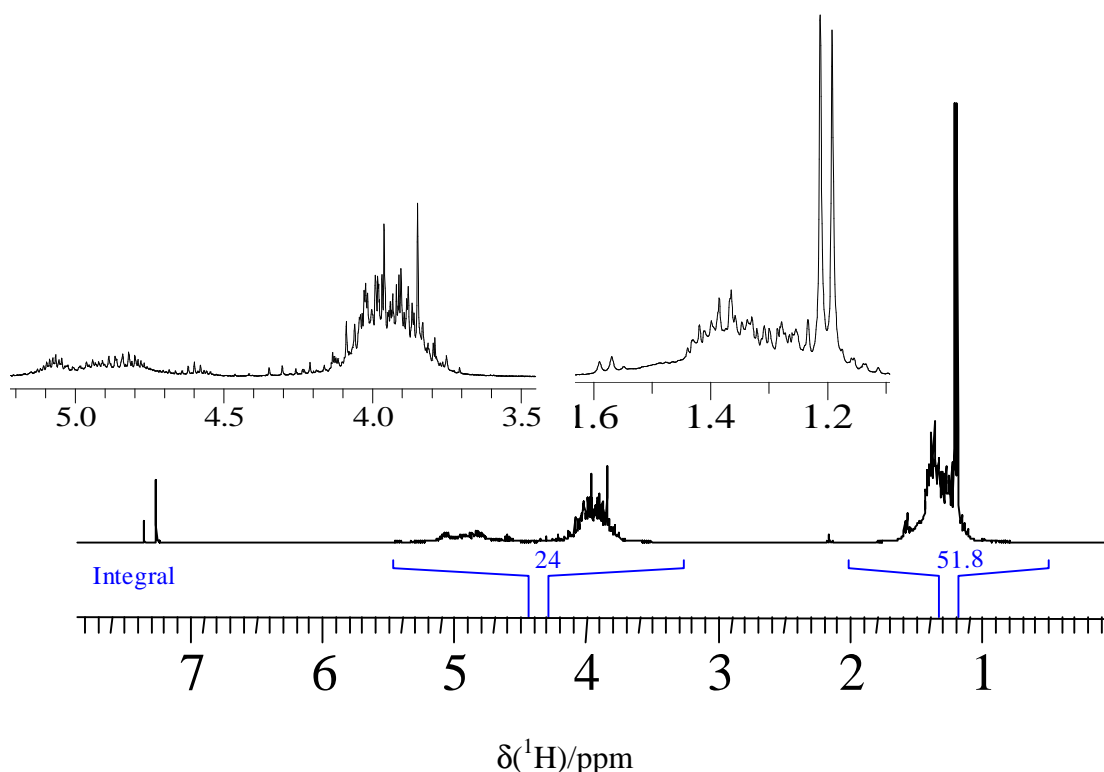


Figure III.16 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (17) dans CDCl_3 et montrant un mélange d'espèces.

Les signaux de l'isopropanol sont observés à 1,20 ppm [doublet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 4,02 ppm [septuplet, $\text{HOCH}(\underline{\text{H}})(\text{CH}_3)_2$]. On observe aussi le signal du benzène à 7,35 ppm. Les groupements méthyles des ligands isopropoxy sortent entre 1,0 et 1,7 ppm [doublets, $^3\text{J}\sim 6,1$ à $6,2$ Hz, $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] tandis que les groupements CH associés sont observés entre 4,5 et 5,5 ppm

[septuplets, $^3J \sim 6,1$ à $6,2$ Hz, Ti-OCH(CH₃)₂]. Enfin, les signaux des ligands bromoacétate sont observés entre 3,7 et 4,5 ppm (singulets, Ti-OOCCH₂Br). Sur toutes ces gammes, le nombre de signaux qui se superposent est bien supérieur à celui attendu, un grand nombre d'espèces différentes sont présentes et aucune attribution fine ne peut être faite.

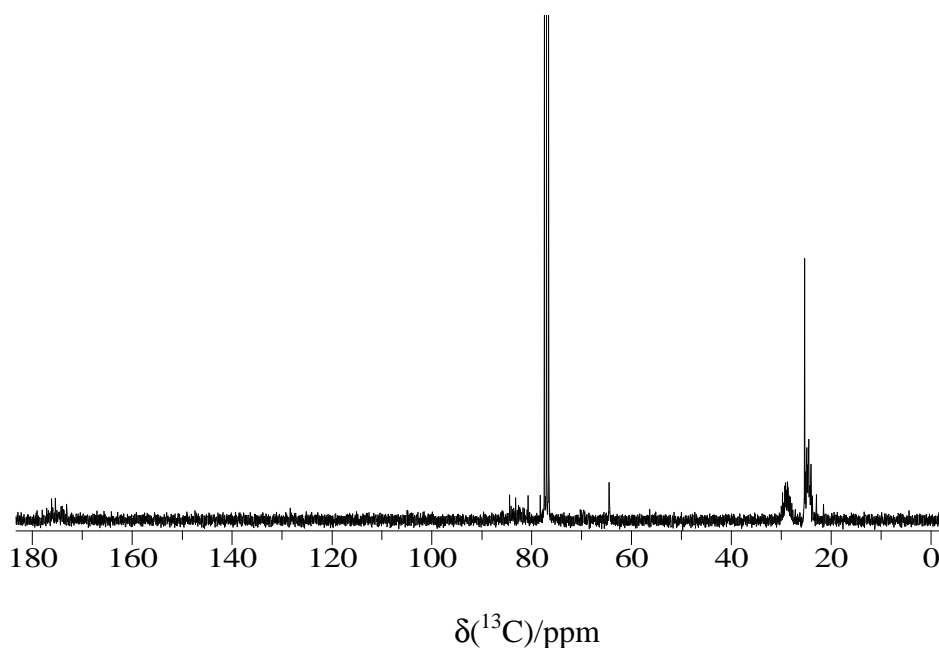


Figure III.17 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**17**) dans CDCl_3 .

La mauvaise solubilité des cristaux dans CDCl_3 et l'intensité des signaux d'isopropanol à 25,33 ppm [HOCH(CH₃)₂] et 64,46 ppm [HOCH(CH₃)₂], provenant de l'hydrolyse du produit, la multiplicité évidente des espèces en présence, rendent difficile l'identification précise des signaux du complexe sur le spectre ^{13}C obtenu. Plusieurs signaux sont observés dans la gamme 21,55-25,34 ppm [Ti-OCH(CH₃)₂] et dans la gamme 77,00-84,41 ppm pour les ligands isopropoxy [Ti-OCH(CH₃)₂]. Enfin, les signaux des ligands bromoacétate sont observés dans la gamme 27,21-29,77 ppm (Ti-OOCCH₂Br) et dans la gamme 173,11-177,10 ppm (Ti-OOCCH₂Br). Ces spectres ^1H et ^{13}C sont incompatibles avec la présence d'une seule espèce en solution [Ti₃(μ₃-O)(μ-O)(μ-OPrⁱ)(OPrⁱ)₃(μ-OOCCH₂Br)₄]₂. L'acquisition du spectre RMN ^{13}C CP-MAS sur poudre des cristaux (**17**) nous permet de savoir si la poudre est elle-même constituée de plusieurs phases cristallines. Dans le cas contraire, la multiplicité des espèces observée provient d'une réorganisation structurale lors de la dissolution des cristaux.

c) Étude RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux (17)

L'ajustement du spectre par le programme dmfit permet de caractériser ses composantes précisément. On identifie, conformément à la stœchiométrie attendue, un groupement isopropoxy pontant et trois isopropoxy terminaux. Dans la zone des groupements méthyles des ligands isopropoxy $[\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]$, huit méthyles inéquivalents sont identifiés dans les sept signaux à 23,30 ; 24,59 ; 25,19 ; 25,94 ; 26,39 ; 26,57 et 27,23 ppm qui intègrent dans des rapports $\sim 1/1/1/1/1/2$. Les quatre signaux des groupements CH $[\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2]$ associés sortent à 80,22 ; 81,52 ; 82,14 et 83,74 ppm (intégration $\sim 1/1/1/1$). Il est possible, ici comme dans les cas d'analogues chlorés discutés plus haut, d'identifier la signature du groupement isopropoxy pontant. En effet, les signaux des méthyles de plus bas déplacement chimique (23,30 et 24,59 ppm) présentent une largeur de raie à mi-hauteur égale à 31 Hz alors que tous les autres signaux du massif sont nettement plus fins : largeur allant de 10 à 12 Hz. Ces deux signaux élargis peuvent être attribués au groupement isopropoxy pontant. Il leur correspond le signal de CH le plus large, à 80,22 ppm, donc lui aussi le plus blindé des signaux de sa famille, qui montre une largeur de raie égale à 78 Hz contre 14 à 20 Hz pour les trois autres signaux CH. En toute cohérence, quatre ligands bromoacétate inéquivalents sont identifiables. Dans la zone des groupements CH_2 des ligands bromoacétate ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$) on ne visualise que trois signaux à 30,79 ; 32,59 et 34,48 ppm mais représentant quatre groupements car intégrant dans un rapport environ 2/1/1, avec des largeurs de raies très variables (voir figure), comme on a déjà pu le remarquer pour ce type de groupements sur des composés analogues. Il s'agit bien là d'une superposition fortuite car on observe bien quatre signaux à 173,67 ; 174,01 ; 175,18 et 175,86 ppm intégrant pour des rapports $\sim 1/1/1/1$ dans la zone des groupements carboxylates ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$). Ce spectre RMN ^{13}C CP-MAS montre donc que la poudre synthétisée ne contient qu'une seule phase, bien cristallisée, sans produit secondaire, et que l'attribution des signaux est en bon accord avec les données structurales issues de l'analyse par diffraction des rayons X. Comme on l'a vu plus haut, les spectres en solution dans CDCl_3 mettent par contre en évidence une multiplicité d'espèces dissoutes. La mise en solution perturbe donc fondamentalement la structure du produit.

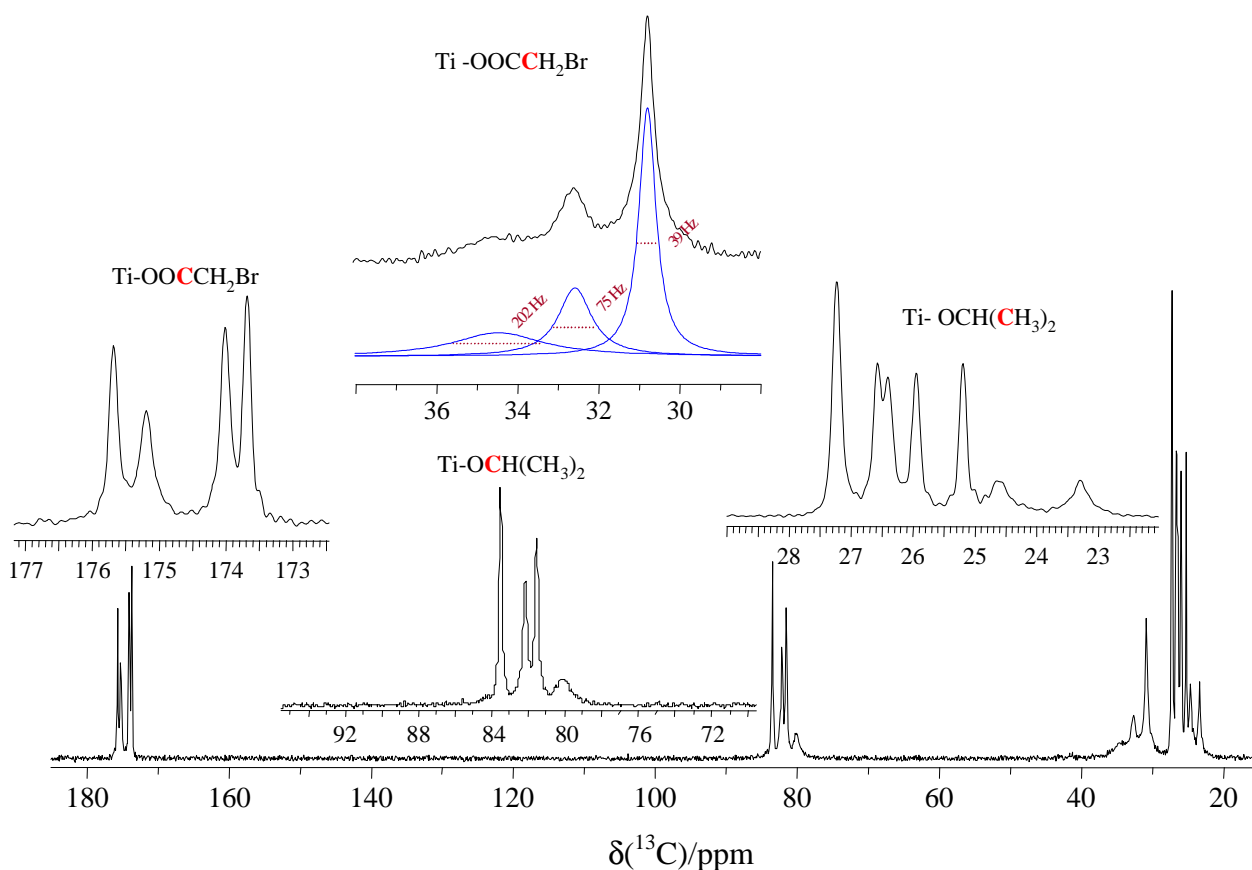


Figure III.18 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz enregistré à 75 MHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**17**) et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})_4]_2$ (pour les signaux de type $\text{Ti-OOCCH}_2\text{Br}$, la décomposition du massif par dmfit est montrée en bleu, avec indication des largeurs de raies à mi-hauteur).

3.3 Caractérisation des cristaux (**18**)

Comme le montre le tableau III.6, il a également été possible d'obtenir des cristaux dans des conditions strictement identiques en remplaçant le benzène par le toluène. Ce changement de solvant a été motivé par les résultats RMN de la section précédente qui montraient que lors de sa mise en solution, la structure birutilane se transformait en partie en une ou plus vraisemblablement plusieurs autres espèces de structure inconnue. En raison de cette forte influence du solvant sur la structure de nos produits, il devenait donc crucial de réaliser d'autres essais.

a) Étude des cristaux (**18**) par diffraction des rayons X sur monocristal

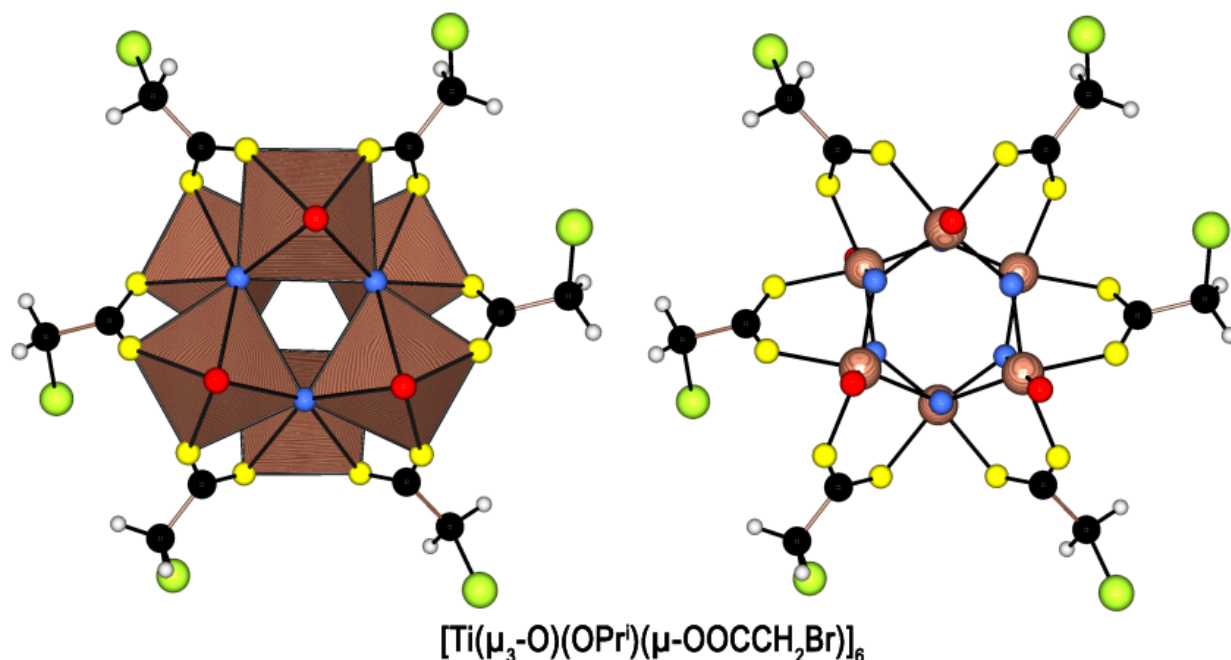


Figure III.19 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OR})_6(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})_6]$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 1$, P.M. = 1565,59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide bromoacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 2$. Ponts $\mu_3\text{-oxo}$ en bleu de type trigonaux ($2\times\text{Ti-O-Ti} = 100\text{-}101^\circ$, $1\times\text{Ti-O-Ti} = 134\text{-}135^\circ$, $2\times\text{Ti-O} = 188\text{-}191$ et $1\times\text{Ti-O} = 214\text{-}217$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br}$ en jaune symétriques ($\text{O-C-O} = 126^\circ$, $\text{Ti-O} = 206\text{-}208$ pm). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176\text{-}177$ pm et $\text{Ti-O-C} = 144\text{-}158^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de brome en jaune-vert et atomes d'hydrogène en gris.

La taille du cristal (**18**) utilisé pour la diffraction était de $0,12\times 0,12\times 0,10$ mm^3 . Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 5,509$ mm^{-1} (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073$ Å avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à basse température $T = 173(2)$ K avec une gamme angulaire comprise entre $2,21$ et $30,05^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 9,6868(5)$ Å, $b = 11,9821(6)$ Å, $c = 13,0236(7)$ Å, $\alpha = 65,834(2)^\circ$, $\beta = 72,300(3)^\circ$ et $\gamma = 84,8182(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 1312,85(12)$ Å³ ($Z = 1$, P.M = 1565,59 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,980$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 33867 réflexions ont été enregistrées et 5802 ont été sélectionnées car répondant au critère $I >$

2 σ (I). L'affinement du facteur F^2 sur 291 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0452$, $R_w = 0,1118$ et $GOF = 1,068$. Une chaîne isopropoxy d'un ligand OPr^i terminal est trouvée désordonnée sur deux positions avec des taux d'occupation de 50%.

La structure moléculaire de ce composé est de type hexaprismane (figure III.19) avec un motif centrosymétrique $[Ti(\mu_3-O)(OPr^i)(\mu-OOCCCH_2Br)]_6$ par maille, ce qui est normal pour ce genre de topologie très fréquemment rencontrée au chapitre I. Contrairement au dérivé birutilane, les cristaux sont solubles dans les solvants usuels de la RMN, ce qui nous a permis de réaliser une étude complète et détaillée en solution.

b) Étude RMN en solution des cristaux (18)

La solubilité du produit est faible dans $CDCl_3$ ou dans le toluène- d_8 mais néanmoins suffisante pour pouvoir enregistrer des spectres RMN en solution. La figure III.20 montre le spectre 1H à 300 MHz avec les signaux dus au toluène à 2,08 ppm ($C_6H_5-CH_3$) et dans la gamme 6,97-7,09 ppm ($C_6H_5-CH_3$). On trouve aussi les signaux de l'isopropanol à 0,94 ppm [doublet, $HOCH(CH_3)_2$] et 3,65 ppm [septuplet, $HOCH(CH_3)_2$].

Mis à part ces signaux dus aux solvants, nous obtenons bien sur ce spectre un ensemble de signaux attribuables à une espèce de topologie hexaprismane, où tous les ligands de même type seraient chimiquement équivalents, donc donnant un signal unique. Il s'agit de la même topologie que celle vue dans le cristal, portant une plus haute symétrie provoquée par la disparition de contraintes lors du passage du réseau vers la solution. Le doublet des protons des groupements méthyles des ligands isopropoxy est observé à 0,94 ppm [$Ti-OCH(CH_3)_2$] et son septuplet associé sort à 4,81 ppm [$Ti-OCH(CH_3)_2$]. Enfin le singulet du groupement CH_2 du ligand bromoacétate [$Ti-OOCCCH_2Br$] est observé à 3,15 ppm. C'est la seule espèce qui donne un signal fin sur ce spectre, on notera cependant des signaux larges, notamment dans la gamme 1 à 2 ppm, dont le déplacement chimique correspond d'ailleurs à celui d'espèces inconnues plus apparentes sur le spectre RMN 1H des cristaux dans $CDCl_3$ présenté sur la figure III.21 et que nous allons commenter. Ce dernier spectre est complètement différent de celui enregistré dans le toluène démontrant, comme attendu, que la dissolution dans le chloroforme s'accompagne d'un profond remaniement structural. En effet si on le compare avec le spectre obtenu par dissolution dans $CDCl_3$ des cristaux (17) (structure birutilane), figure III.16, on constate une similitude frappante.

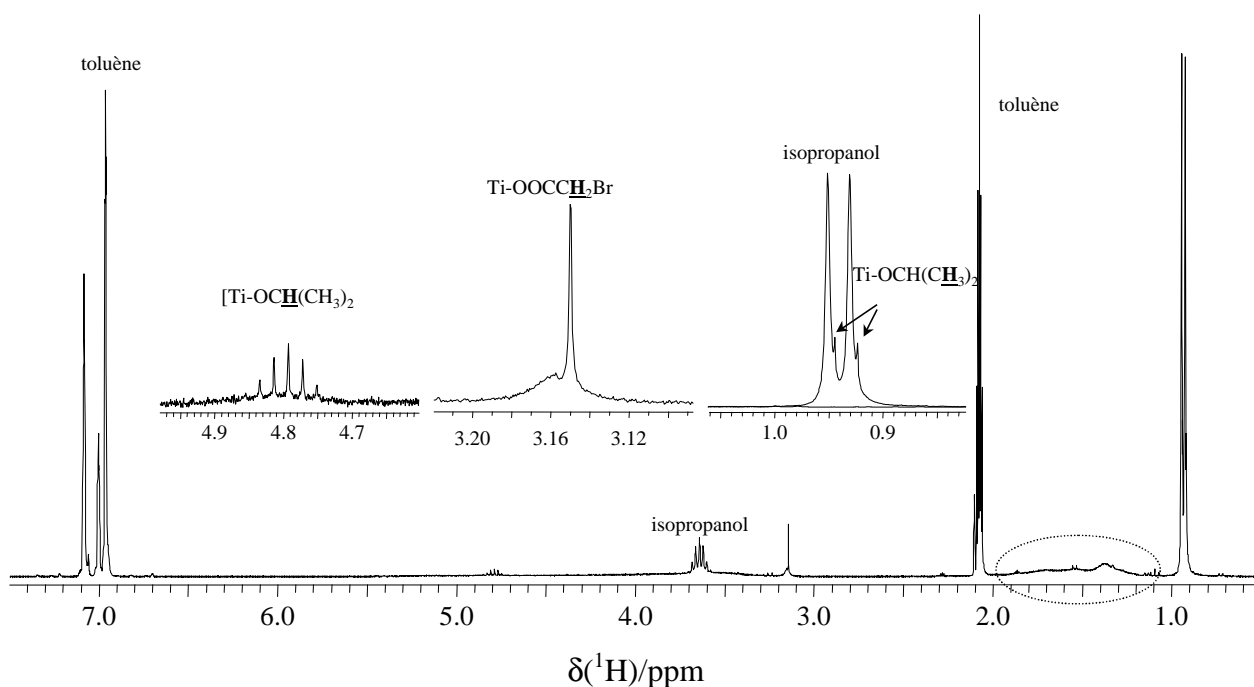


Figure III.20 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**18**) dans C_7D_8 et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})]_6$.

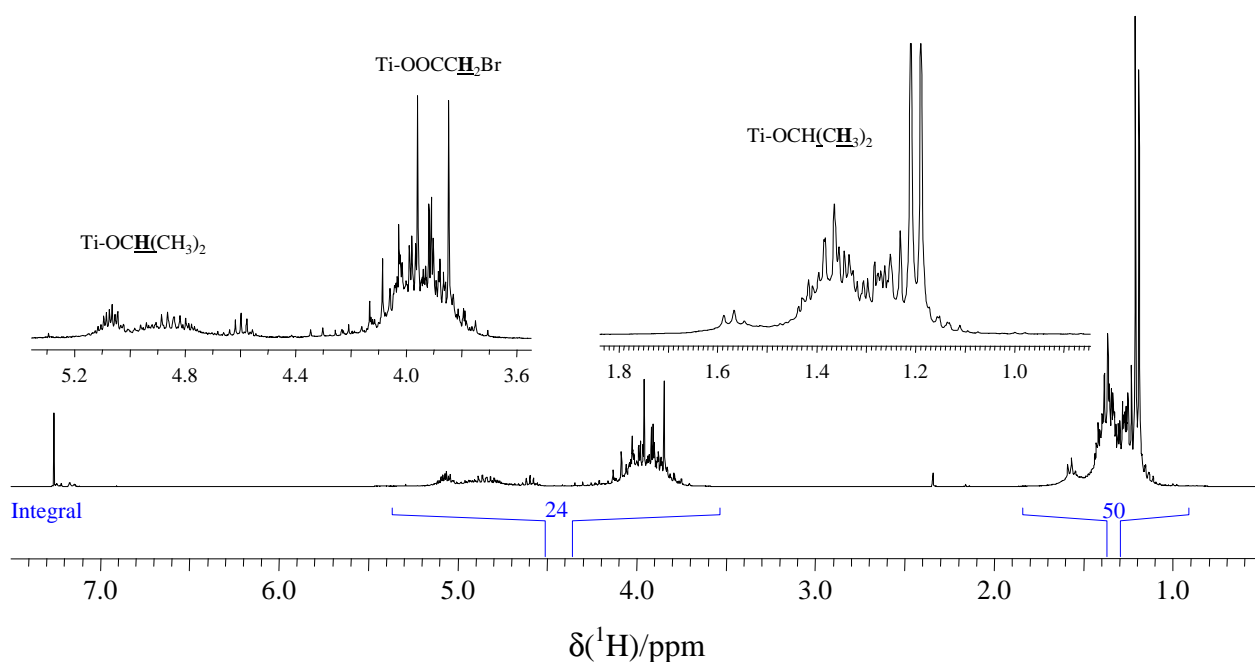


Figure III.21 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**18**) dans CDCl_3 et montrant un mélange d'espèces.

Sur le spectre de la figure III.21, les signaux de l'isopropanol sont observés à 1,20 ppm [doublet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 4,00 ppm [septuplet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$]. Les groupements méthyles des

ligands isopropoxy sortent entre 1,00 et 1,60 ppm [doublets, Ti-OCH(CH₃)₂] tandis que les groupements CH associés sont observés entre 4,50 et 5,20 ppm [septuplets, Ti-OCH(CH₃)₂]. Enfin, les signaux des ligands bromoacétate sont observés entre 3,80 et 4,00 ppm (singulets, Ti-OOCCH₂Br).

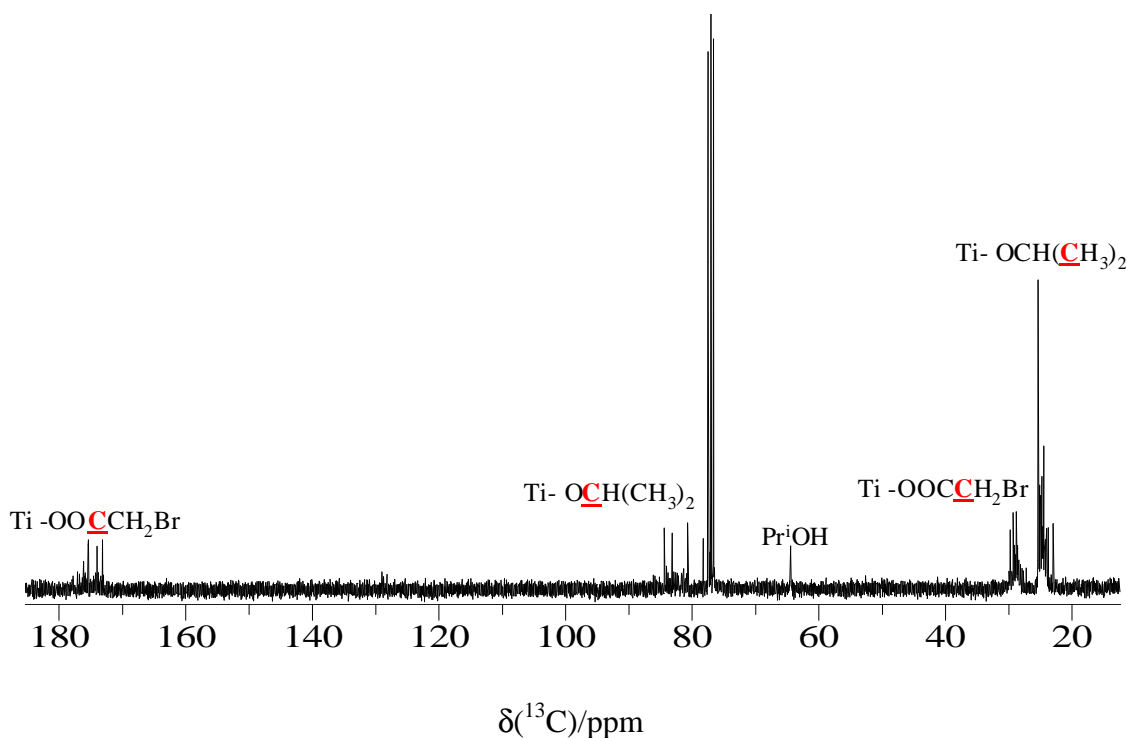


Figure III.22 : Spectre ¹³C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**18**) dans CDCl₃ montrant un mélange d'espèces.

La figure III.22 montre le spectre ¹³C des cristaux (**18**) dissous dans CDCl₃. Comme pour le dérivé brutilane, la mauvaise solubilité et l'intensité des signaux d'isopropanol à 25,33 ppm [HOCH(CH₃)₂] et 64,46 ppm [HOCH(CH₃)₂], et surtout la multiplicité des espèces présentes, provenant de l'hydrolyse du produit, rendent difficile l'analyse précise des signaux. Plusieurs signaux sont observés dans la gamme 21,55-25,34 ppm pour les méthyles [Ti-OCH(CH₃)₂] et dans la gamme 77,00-84,41 ppm pour les ligands isopropoxy [Ti-OCH(CH₃)₂]. Enfin, les signaux des ligands bromoacétate sont observés dans la gamme 27,21-29,77 ppm (Ti-OOCCH₂Br) et dans la gamme 173,11-177,10 ppm (Ti-OOCCH₂Br). On retrouve ici aussi une grande similitude avec le spectre ¹³C obtenu après dissolution des cristaux (**17**) contenant la topologie birutilane dans CDCl₃, figure III.17.

Afin de vérifier que l'ensemble des cristaux (**18**) de la poudre synthétisée contient bien la forme hexaprismane seule, nous avons enregistré leur spectre RMN ^{13}C CP-MAS.

c) Étude RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux (**18**)

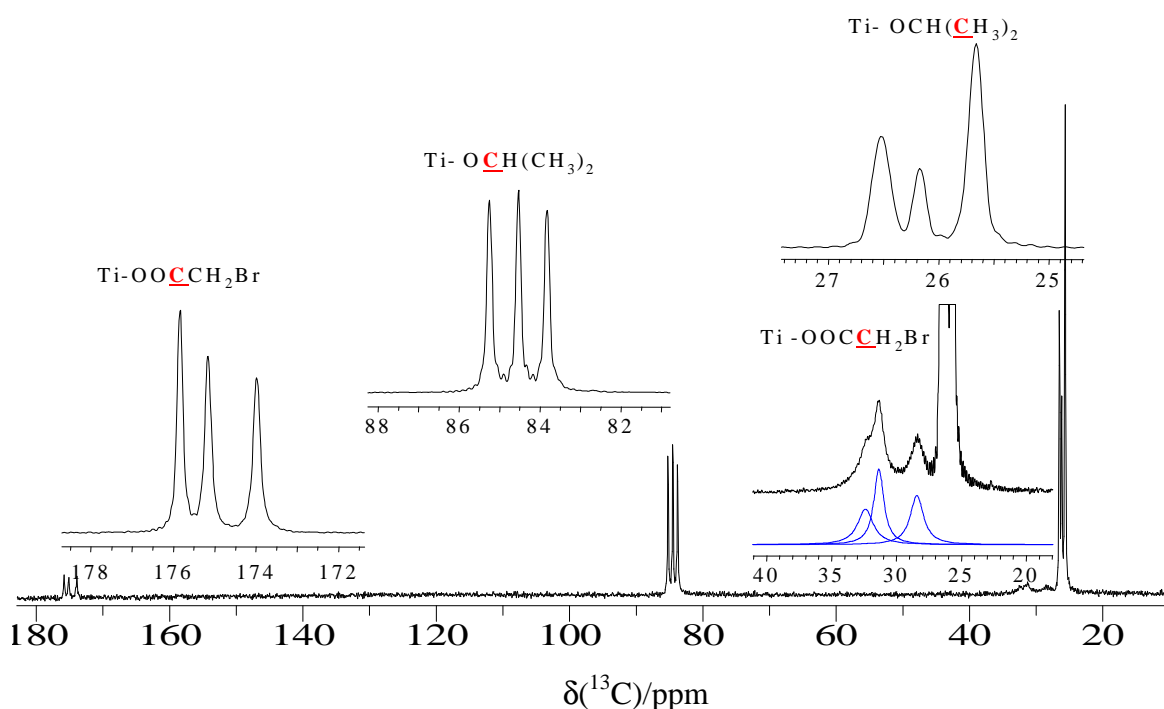


Figure III.23 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz enregistré à 75 MHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**18**) et compatible avec une stœchiométrie $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCH}_2\text{Br})]_6$ centro-symétrique (en bleu, composantes obtenues par ajustement grâce au programme dmfit).

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS sur poudre des cristaux (**18**) représenté figure III.23 reflète bien la symétrie de la structure telle qu'elle a été trouvée par diffraction des rayons X sur monocristal, structure centrosymétrique, pour laquelle trois ligands isopropoxy (donc trois CH et six méthyles car les deux méthyles d'un même ligand apparaissent inéquivalents dans la structure cristallographique) et trois ligands bromoacétates inéquivalents sont attendus. On trouve seulement trois signaux pour les groupements méthyles du ligand isopropoxy $[\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]$ à 25,63 ; 26,14 et 26,49 ppm, mais d'intégrations relatives (3/1/2). Il leur est associé trois signaux dans la zone des groupements CH $[\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2]$ sortant à 83,80 ; 84,49 et 85,21 ppm. Les

trois groupements CH₂ des ligands bromoacétates (Ti-OOCCH₂Br) sortent sous forme de signaux très larges, comme toujours pour ce type de sites, à 28,40 ; 31,33 et 32,36 ppm (voir sur la figure les composantes obtenues par ajustement). Il leur est associé les trois signaux dans la zone des groupements carboxylates (Ti-OOCCH₂Br) qui sortent à 173,92 ; 175,14 et 175,82.

Comme pour la structure bromoacétate-birutilane précédemment étudiée, le spectre RMN ¹³C CP-MAS montre que les cristaux (**18**) ne contiennent qu'une seule phase, bien cristallisée, sans produit secondaire, présentant des signaux RMN en parfait accord avec les données structurales issues de l'analyse par diffraction des rayons X. Lors du passage en solution dans CDCl₃ les deux structures birutilane et hexaprismane sont instables et conduisent à un même mélange d'espèces. Ce comportement surprenant pour deux topologies aussi différentes nous a incité à poursuivre l'étude RMN en utilisant des techniques 2D afin de mieux caractériser ce phénomène.

3.4 Spectroscopies RMN à deux dimensions

Pour cette étude nous avons utilisé deux techniques DOSY et COSY permettant de mieux identifier les produits qui se forment après dissolution dans CDCl₃ des cristaux (**18**) connus pour ne contenir initialement que la topologie hexaprismane.

a) Étude par DOSY

Cette technique RMN donne accès au coefficient de diffusion de translation des espèces en solution. On peut l'utiliser comme un 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. La figure III.24 montre le spectre DOSY d'une solution obtenue en dissolvant les cristaux (**18**) dans CDCl₃ et révèle la présence de quatre espèces différentes (dans la limite de détection inhérente à la technique et au traitement du signal adopté).

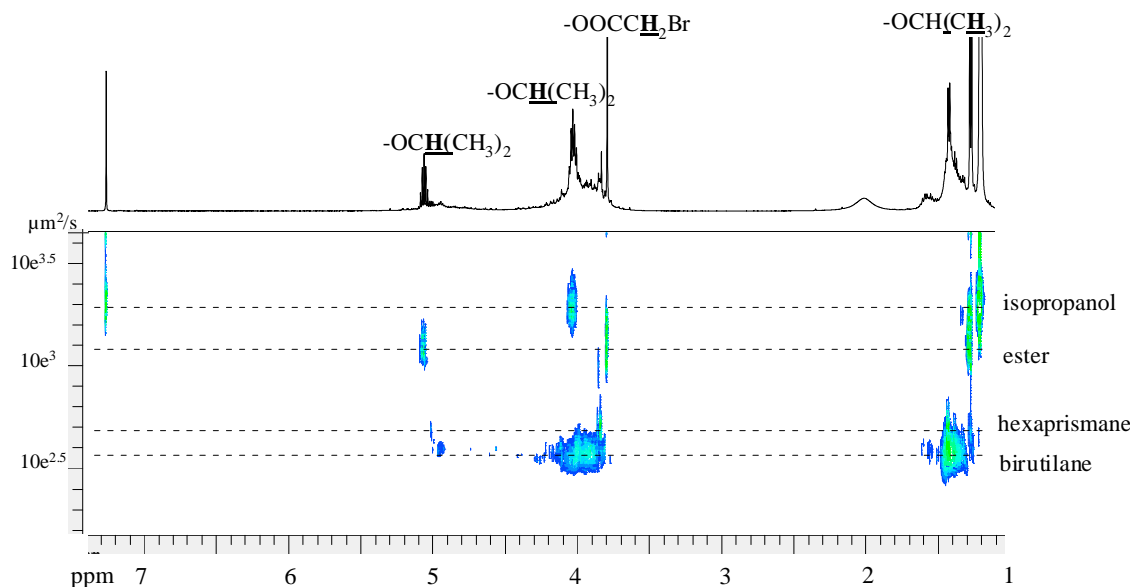


Figure III.24 : Spectres ^1H 1D et DOSY enregistrés à 298K d'une solution obtenue après solubilisation des cristaux (**18**), de topologie hexaprismane, dans CDCl_3 et mettant en évidence la présence de quatre espèces diffusantes.

La première espèce présente un coefficient de diffusion de $3,82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un rayon hydrodynamique de $10,5 \text{ \AA}$ proche du rayon calculé au moyen des données cristallographiques de la topologie birutilane $[\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{OPr}^i)_4(\text{OOCCH}_2\text{Br})_4]_2$. La deuxième espèce présente un coefficient de diffusion sensiblement différent de $4,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui correspond à un rayon hydrodynamique plus petit de $8,13 \text{ \AA}$. Ce rayon est proche du rayon calculé ($\sim 9 \text{ \AA}$) au moyen des données cristallographiques de la topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCH}_2\text{Br})]_6$. La troisième espèce présente un coefficient de diffusion nettement plus faible de $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à un rayon de $3,13 \text{ \AA}$ pouvant correspondre à une petite molécule comme le bromoacétate d'isopropyle $\text{BrH}_2\text{CCOOCH}(\text{CH}_3)_2$. Enfin, la quatrième espèce présente un coefficient de diffusion encore plus faible de $1,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, correspondant à un rayon de $2,06 \text{ \AA}$ compatible avec la taille d'une molécule d'isopropanol.

b) Étude par COSY

Le spectre COSY ^1H - ^1H permet de compléter les attributions concernant les protons CH et CH_3 des ligands isopropoxy de chaque produit. Nous analysons les différentes régions du spectre COSY (figure III.25) pour relier les signaux des protons CH aux signaux des protons CH_3 de chaque espèce identifiée par DOSY.

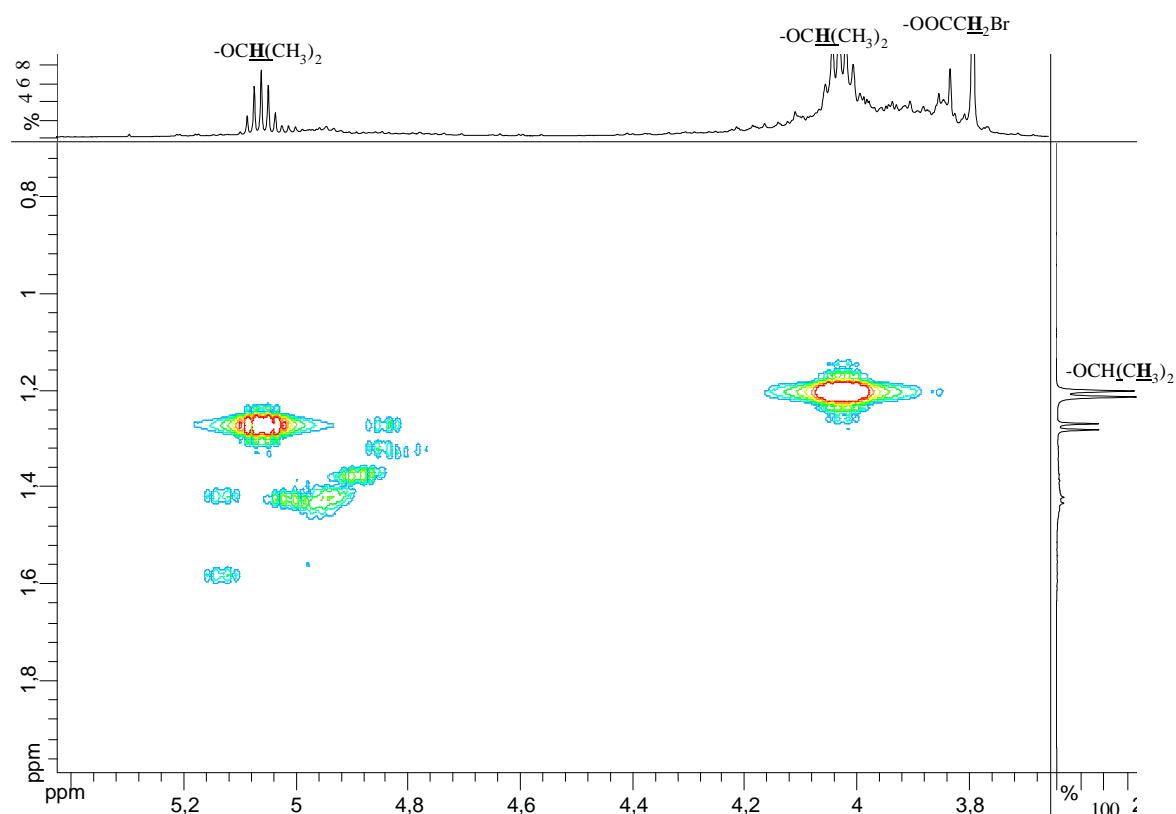


Figure III.25 : Spectre COSY enregistré à 298K d'une solution obtenue après solubilisation des cristaux (**18**), de topologie hexaprismane, dans CDCl_3 .

Le tableau III.7 résume l'association des signaux des protons issus de même groupe alcoxy pour chaque espèce du mélange étudié par DOSY. On voit qu'il existe d'autres produits non identifiés, ce qui illustre bien la complexité des phénomènes mis en jeu lors de la dissolution de nos cristaux dans CDCl_3 .

δ O-CH(<u>C</u> H ₃) ppm	δ O-CH(<u>H</u>)(CH ₃) ppm	produit
1.22	4.04	Isopropanol
1.30	4.81	Birutilane
1.35		
1.40	4.88	Birutilane
1.44	5.01	Birutilane
1.43	5.12	Birutilane
1.58		
1.43	4.95	Hexaprismane
1.26	5.06	Ester

Tableau III.7 : Récapitulatif des signaux RMN ¹H en solution dans CDCl₃ issus d'un même groupement alcoxy pour chaque produit du mélange étudié par DOSY.

3.5 Discussion

Nous avons appris dans cette section que les deux topologies hexaprismane du chapitre I et birutilane du chapitre II pouvaient être interconverties l'une dans l'autre en solution dans un solvant comme le chloroforme. De plus, nous avons vu que la transition hexaprismane → birutilane était inhibée dans le toluène. Les deux solvants étant aprotiques, ils ne diffèrent que via leur constante diélectrique qui est assez faible dans le cas du toluène ($\epsilon_r = 2,379$ à $T = 293,35$ K [6a]) et légèrement plus élevée dans le chloroforme ($\epsilon_r = 4,8069$ à $T = 293,2$ K [6b]). Avec un écart aussi faible, les phénomènes mis en évidence sont difficilement compréhensibles. En revanche, nos mesures RMN ont mis aussi en évidence la présence systématique d'isopropanol qui est un solvant protique de constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon_r = 20,18$ à $T = 293,2$ K [6c]). Nous pensons que c'est lui le responsable car c'est un fait connu depuis longtemps que les polyoxo(alcoxo)titanates peuvent se transformer en solution en présence d'alcools. Ainsi Chen et al. ont montré par RMN ¹⁷O que le premier produit d'hydrolyse de l'éthoxyde de titane [Ti₇(μ_4 -O)₂(μ_3 -O)₂(μ -OEt)₈(OEt)₁₂] était stable dans le toluène et se décomposait rapidement en plusieurs espèces après dilution par de l'éthanol anhydre [7]. Day et al. [8] ont aussi montré, par diffraction des rayons X sur monocristal et RMN ¹⁷O, qu'à partir d'un mélange de deux produits

d'hydrolyse de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $[\text{Ti}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_{12}]$ et $[\text{Ti}_8(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_{12}]$, il était possible de cristalliser après réarrangement en présence d'éthanol un troisième produit de formule $[\text{Ti}_{10}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_{10}(\text{OEt})_{14}]$. Ceci démontre bien la flexibilité de ces cœurs inorganiques en solution. Dans notre cas, la flexibilité accrue par rapport aux structures obtenues avec les acides acétique ou chloroacétique, qui sont elles a priori inertes, doit bien évidemment être imputée à la présence de l'atome de brome. Pour confirmer ce rôle supposé de l'alcool dans la transition hexaprismane \leftrightarrow birutilane, il serait intéressant de réaliser des expériences en milieu rigoureusement anhydre, ce qui suppose de distiller et de bien sécher les réactifs de départ et de travailler dans un boîte à gants sous atmosphère parfaitement sèche.

4. Expériences impliquant les ligands dichloroacétate et dibromoacétate

Nous traitons le cas de ces deux ligands en parallèle. Notons que les anhydrides de l'acide dichloroacétique ou de l'acide dibromoacétique ne sont pas disponibles commercialement. Pour mémoire, une structure a déjà été caractérisée par Pandey et al. [1] dans le cas du ligand dichloroacétate (topologie hexaprismane, figure I.9) et commentée au chapitre I.

4.1 Système isopropoxyde de titane/acide dichloroacétique

a) Synthèses

Comme nous l'avons déjà vu au chapitre I, Pandey et al. ont pu caractériser une structure de topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHCl}_2)]_6$ en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide chloroacétique (0,526 g, 4,07 mmol) dans le toluène (ca. 20 ml) à une solution de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ (1,158 g, 4,07 mmol) également dans le toluène (ca. 25 ml). Ces conditions de haute dilution correspondant à $R_m = R_s = 1$ ont été choisies afin d'éviter la formation d'ester et de favoriser par évaporation et concentration une voie non hydrolytique avec élimination d'éther et d'alcool :



Pour notre part, il nous a semblé intéressant dans la lignée des expériences précédentes d'explorer plutôt la voie avec estérification afin de voir si la même structure pouvait être obtenue pour $R_m = 2$ plutôt que $R_m = 1$. Le tableau III.8 résume les expériences effectuées avec l'isopropoxyde de

titane et les résultats obtenus en suivant la procédure de Pandey et al., mais sans évaporation à sec des composés volatils.

Exp	Cl ₂ HCCOOH	Ti(OPr ⁱ) ₄	R _m	Solvant	Observation
1	0,17 ml	1 ml	1/2	Sans solvant	Gel
2	0,17 ml	1 ml	1	Sans solvant	Gel
3	0,17 ml	1 ml	2	Sans solvant	Gel
4	0,17 ml	1 ml	1	5 ml de toluène	Solution transparente
5	0,17 ml	1 ml	2	5 ml de toluène	Cristaux (19) après 3 semaines
5	0,17 ml	1 ml	3	5 ml de toluène	Gel

Tableau III.8 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre Ti(OPrⁱ)₄ et l'acide dichloroacétique.

Comme on peut le constater, le fait de travailler sans solvant ne permet pas d'observer de cristallisation. Par contre en solution dans le toluène, on peut obtenir sans évaporation du solvant, des cristaux à R_m = 2 que nous avons pu caractériser par RMN en solution.

b) Étude RMN des cristaux (**19**) en solution

Le spectre proton des cristaux (**19**) dissous dans CDCl₃ et enregistré à 300 MHz est représenté en figure III.26. On y retrouve la signature de l'espèce hexaprismane dissoute, avec équivalence entre tous les ligands de même type. Les signaux de l'isopropanol sont observés à 1,21 ppm [doublet, HOCH(CH₃)₂] et 4,04 ppm [septuplet, HOCH(H)(CH₃)₂]. On observe aussi le signal du chloroforme à 7,26 ppm. Les groupements méthyles des ligands isopropoxy sont observés à 1,45 ppm [doublet, Ti-OCH(CH₃)₂, intégration 6] tandis que les groupements CH associés sont observés à 4,95 ppm [septuplet, Ti-OCH(H)(CH₃)₂, intégration 1]. Enfin, le signal des ligands dichloroacétate est observé à 5,88 ppm (singulet, Ti-OOCCHCl₂, intégration 1). Ce spectre est donc tout à fait compatible avec la topologie hexaprismane déjà publié (code CSD MEKQAU).

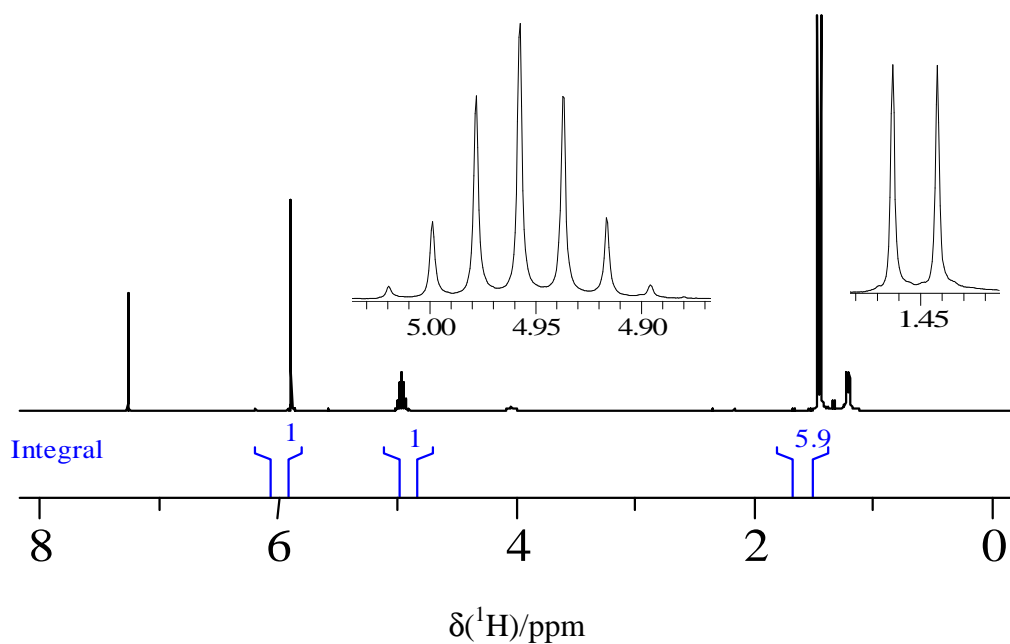


Figure III.26 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**19**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'une espèce de topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHCl}_2)]_6$.

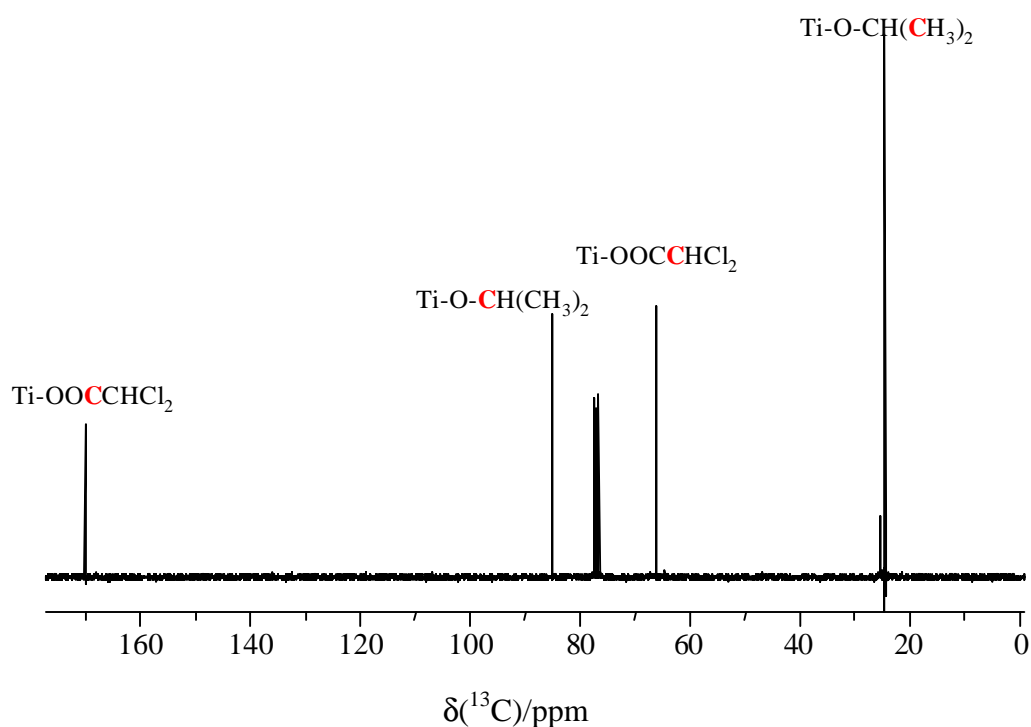


Figure III.27 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**19**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'une topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHCl}_2)]_6$.

La figure III.27 montre le spectre ^{13}C très simple des cristaux (**19**) dissous dans CDCl_3 . L'isopropanol est détecté à 25,23 ppm [$\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 64,54 ppm [$\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]. Deux signaux sont observés pour les ligands isopropoxy à 24,49 ppm [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 85,0 ppm [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]. De même deux signaux sont également observés pour les ligands dichloroacétate à 66,20 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{HCl}_2$) et 169,94 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{HCl}_2$). Grâce à ces deux spectres, nous pouvons donc affirmer que la même topologie hexaprismane caractérisée par diffraction des rayons X pour $R_m = 1$ et obtenue ici pour $R_m = 2$ se conserve lors de la dissolution dans le chloroforme.

4.2 Réactions entre l'acide dichloroacétique et les autres alcoxydes de titane

Le tableau III.9 résume les expériences effectuées avec l'éthoxyde de titane et les résultats obtenus en suivant la même procédure que pour l'isopropoxyde de titane. On remarque que les expériences à $R_m = 1$ ou 2 ne donnent plus de cristaux et que les cristaux obtenus pour $R_m = 1/2$ s'hydrolysent très probablement au simple contact de l'air. Le même type d'expérience a aussi été réalisé avec le n-butoxyde de titane en l'absence de solvant conduisant uniquement à des solutions transparentes ne formant aucun dépôt cristallin par vieillissement.

Exp	Cl_2HCCOOH	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,17 ml	1 ml	1/2	5 ml de toluène	Cristaux amorphes aux rayons X
2	0,33 ml	1 ml	1	5 ml de toluène	Solution transparente
3	0,66 ml	1 ml	2	5 ml de toluène	Solution transparente

Tableau III.9 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et l'acide dichloroacétique.

4.3 Système isopropoxyde de titane/acide dibromoacétique

a) Synthèses

Une seule expérience a été réalisée à $R_m = 2$ pour faire la comparaison avec les résultats obtenus dans la section 4.1. Dans un petit pilulier, on solubilise 0,2 g (0,9 mmol) d'acide dibromoacétique dans 1 ml de toluène. On ajoute ensuite dans un sac à gants 0,13 ml (0,45

mmol) de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et on agite pendant 20 minutes à température ambiante de manière à obtenir une solution bien transparente. Après douze jours de vieillissement, on obtient des cristaux transparents (**20**) de taille suffisante pour être caractérisés par diffraction des rayons X.

b) Étude des cristaux (**20**) par diffraction des rayons X sur monocristal

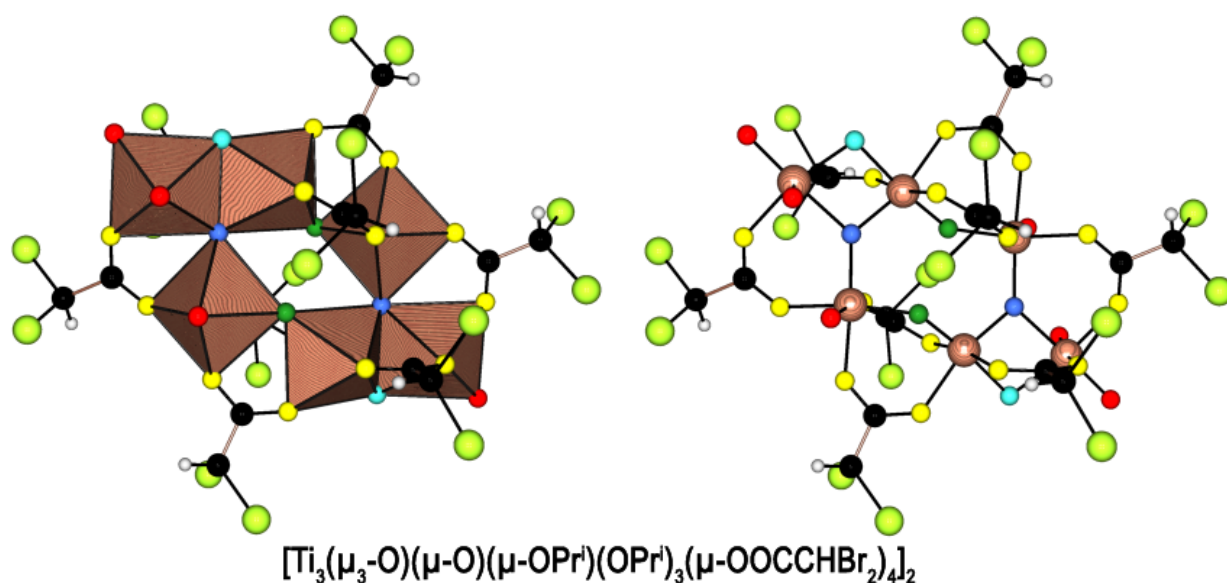


Figure III.28 : Structure hexamère $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCHBr}_2)_8]$ de type birutilane (groupe spatial $\text{P}2_1/\text{n}$, $Z = 2$, P.M. = $2651,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide bromoacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 2$. Ponts μ_3 -oxo en bleu de type trigonaux ($\text{Ti-O-Ti} = 102^\circ$, $2 \times 129^\circ$, $\text{Ti-O} = 188, 191$ et 212 pm). Ponts μ -oxo en vert asymétriques ($\text{Ti-O} = 177$ et 187 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 138^\circ$). Ponts $\mu\text{-OOCCHBr}_2$ en jaune ($\text{O-C-O} = 127\text{-}129^\circ$, $\text{Ti-O} = 200\text{-}221 \text{ pm}$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ asymétriques en turquoise ($\text{Ti-O} = 196$ et 205 pm , $\text{Ti-O-Ti} = 101^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 174\text{-}177 \text{ pm}$ et $\text{Ti-O-C} = 139\text{-}166^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir, atomes de brome en jaune-vert et atomes d'hydrogène en gris.

La taille du cristal (**20**) utilisé pour la diffraction était de $0,10 \times 0,06 \times 0,06 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 8,166 \text{ mm}^{-1}$ (raie $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec

monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 173(2)$ K avec une gamme angulaire comprise entre $2,52$ et $27,53^\circ$. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec les paramètres de maille: $a = 11,8970(7)$ Å, $b = 19,8340(14)$ Å, $c = 18,4174(12)$ Å, $\beta = 103,329(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 4288,8(5)$ Å³ ($Z = 2$, P.M = $2651,01$ g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 2,082$ g.cm⁻³). 40729 réflexions ont été enregistrées et 5540 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 411 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0523$, $R_w = 0,1074$ et $\text{GOF} = 1,026$. La structure moléculaire de ce composé de type birutilane (figure III.28) avec deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)(\text{OPr}^i)_3(\mu\text{-OOCCHBr}_2)_4]_2$ équivalents par maille, ce qui est normal pour ce genre de topologie. On notera qu'une molécule de toluène est incluse dans la structure et que nous avons donc affaire à un solvate, une situation déjà rencontrée avec le ligand chloroacétate (cf figure III.2). Contrairement à son homologue éthoxy-chloroacétate décrit plus haut (figure III.8) les cristaux présentent une solubilité dans CDCl_3 faible mais suffisante pour enregistrer un spectre RMN. En revanche, ils sont insolubles dans les autres solvants usuels.

c) Étude RMN des cristaux (**20**) en solution

Le spectre proton des cristaux (**20**) dissous dans CDCl_3 et enregistré à 300 MHz est représenté en figure III.29. Les signaux de l'isopropanol sont observés à 1,23 ppm [doublet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], 3,42 ppm [singulet large, $\underline{\text{H}}\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$] et 4,08 ppm [multiplet, $\text{HOCH}(\underline{\text{H}}\text{CH}_3)_2$] et apparaissent élargis donc dans une situation d'échange avec d'autres espèces présentes en solution. Le toluène est aussi présent et caractérisé par un singulet à 2,35 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\underline{\text{C}}\text{H}_3$), un multiplet à 7,15 ppm (*o,p*- $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5\text{CH}_3$) et un multiplet à 7,25 ppm (*m*- $\text{C}_6\underline{\text{H}}_5\text{CH}_3$). On trouve également des signaux attribuables à du dibromoacétate d'isopropyle à 1,32 ppm [doublet $\text{Br}_2\text{CHCOOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $J = 6,22$ Hz] ; à 5,10 ppm [septuplet $\text{Br}_2\text{CHCOOCH}(\underline{\text{H}}\text{CH}_3)_2$] et 5,77 ppm [singulet $\text{Br}_2\underline{\text{C}}\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$]. Pour le reste des signaux, on détecte principalement une espèce caractérisée par un spectre très simple. Les groupements méthyles des ligands isopropoxy de cette espèce sont observés à 1,47 ppm [un doublet, $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$, $^3J=6,22$ Hz] ; 4,97 ppm [un septuplet, $\text{Ti-OCH}(\underline{\text{H}}\text{CH}_3)_2$] et 5,80 ppm (un singulet, $\text{Ti-OOCCH}(\underline{\text{H}}\text{Br}_2)$). Une telle signature spectrale est compatible avec une topologie hexaprismane, ce qui est en désaccord apparent avec

la structure déduite de la diffraction des rayons X. Cependant un produit minoritaire peut être reconnu, se caractérisant par quatre singulets à 5,69 ; 5,75 ; 5,78 et 5,83 ppm qui correspondent sans doute aux groupements CH des ligands dibromoacétate $\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{HBr}_2$ d'une topologie birutilane (voir figure). Des signaux associés, d'aires compatibles, sont visibles dans les zones des méthyles et des CH mais les détailler de façon certaine n'est pas possible avec la seule aide du spectre 1D. En outre, comme c'est généralement le cas sur les spectres ^1H en solution des composés faisant l'objet de ce mémoire, on voit bien, par la présence de signaux larges et mal définis, que la solution renferme d'autres espèces. L'ajustement du spectre nous permet d'estimer l'aire de ces composantes larges comme représentant environ 34 % de l'aire totale du signal détecté. Notons que ceci est certainement une sous-évaluation marquée de la proportion réelle des espèces concernées puisque, dû au temps mort précédant l'acquisition d'un signal RMN, l'amplitude de signaux larges, donc à relaxation rapide, est forcément sous-évaluée par rapport à celle de signaux à relaxation plus lente, comme ici les composantes les plus fines du spectre.

La figure III.30 montre le spectre RMN ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**20**) dans CDCl_3 . Les signaux de l'isopropanol sont observés à 25,22 ppm [$\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 64,86 ppm [$\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] tandis que le toluène s'identifie par ses signaux à 21,45 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 125,28 ppm ($p\text{-C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 128,22 ppm ($m\text{-C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$) et 129,02 ppm ($o\text{-C}_6\text{H}_4\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Comme sur le spectre proton on détecte des signaux en provenance du dibromoacétate d'isopropyle à 21,24 ppm [$\text{Br}_2\text{CHCOOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] ; 33,23 ppm [$\text{Br}_2\text{CHCOO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] et 71,85 ppm [$\text{Br}_2\underline{\text{C}}\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2$]. Le reste du spectre montre bien principalement la présence d'une espèce à topologie hexaprismane caractérisée par des signaux isolés à 24,36 ppm [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] ; 84,77 ppm [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] ; 35,80 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{HBr}_2$) et 170,16 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{HBr}_2$). L'espèce minoritaire de topologie birutilane dont on peine déjà à identifier tous les signaux en RMN ^1H où le rapport signal / bruit est de très bonne qualité, ne peut être détectée en ^{13}C faute d'un rapport signal/bruit suffisant.

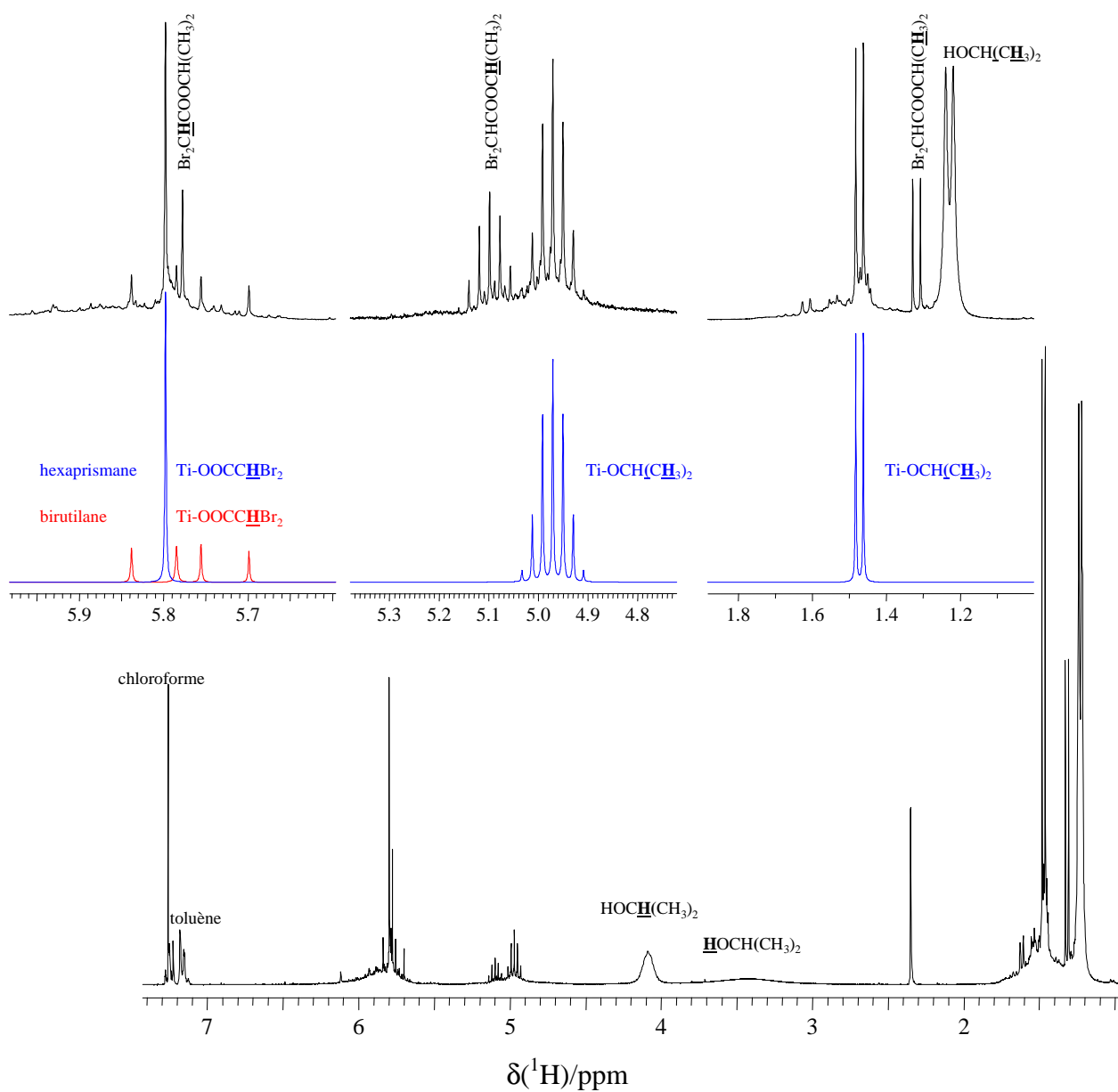


Figure III.29 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (20) dans CDCl_3 et compatible avec la présence d'espèces de topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHBr}_2)_6]$ et topologie birutilane $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OPr}^i)_8(\mu\text{-OOCCHBr}_2)_8]$ (composantes obtenues par ajustement grâce au programme dmfit et attribuables : en bleu, à la forme hexaprismane, en rouge, à la forme birutilane).

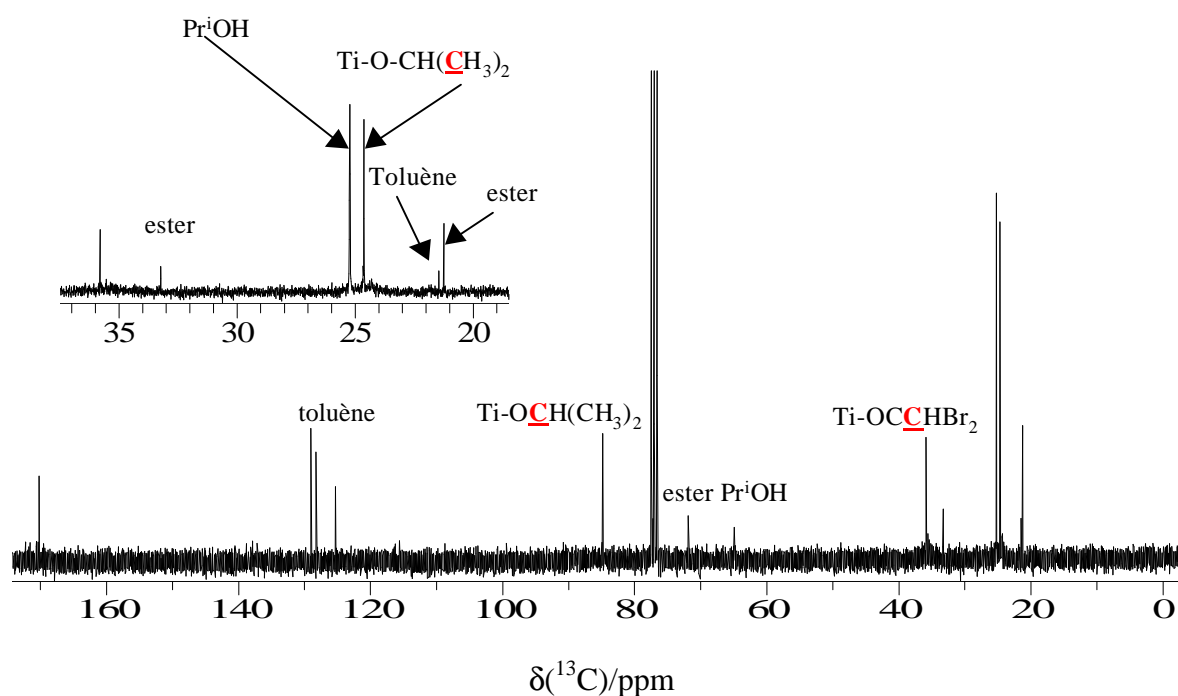


Figure III.30 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**20**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'une topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHBr}_2)]_6$ en équilibre avec du dibromoacétate d'isopropyle et de l'isopropanol.

4.4 Discussion

Les phénomènes observés lors de la comparaison entre acides chloroacétique et bromoacétique se reproduisent ici lorsque l'on compare l'acide dichloroacétique à l'acide dibromoacétique. En effet, la topologie birutilane impliquant le ligand dibromoacétate caractérisée par diffraction des rayons X à l'état solide se transforme en solution dans CDCl_3 et en présence d'isopropanol en topologie hexaprismane. Par contraste, la topologie hexaprismane impliquant le ligand dichloroacétate caractérisée par diffraction des rayons X à l'état solide ne se transforme pas en solution dans CDCl_3 en topologie birutilane. La présence d'atomes de brome sur la fonction acétate induit donc une sensibilité au réarrangement structural en solution alors que les dérivés chlorés apparaissent plus inertes. L'origine de cette différence de labilité entre dérivés chlorés et bromés ne nous apparaît pas clairement et une étude théorique de ce phénomène serait hautement souhaitable.

5. Expériences impliquant le ligand trichloroacétate

Deux topologies impliquant le ligand trichloroacétate ont été identifiées à ce jour [1]. La première est de type α_2 -anatasane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_5(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_3]$ (figure I.26) et peut être obtenue par ajout d'acide trichloroacétique à de l'isopropoxyde de titane en solution dans le toluène à $R_m = 1$. La deuxième a été décrite dans l'introduction de ce chapitre et correspond à une espèce dinucléaire $[\text{Ti}_2(\mu\text{-O})(\text{OPr}^i)_2(\text{}^i\text{PrOH})_2(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2(\text{OOC}\text{CCl}_3)_2]$ obtenue par ajout goutte à goutte d'une solution d'acide trichloroacétique dans le toluène à une solution d'isopropoxyde de titane ($R_m = 2$) également dans le toluène (figure III.1). Nous allons ici reconsidérer ce système en utilisant l'anhydride trichloroacétique qui est disponible commercialement puis nous essaierons de comparer les résultats obtenus avec ce qui a été observé avec l'acide trichloroacétique.

5.1 Synthèses

Le tableau III.10 résume les expériences, toutes effectuées dans le toluène, en suivant la procédure de Pandey et al. On voit que la plupart d'entre elles ont conduit à la formation de phases cristallines avec parfois formation de colloïdes.

Exp	$(\text{Cl}_3\text{CCO})_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$	R_m	Solvant	Observation
1	0,36 ml	1,19 ml	1/2	5 ml de toluène	Cristaux (21) + colloïdes
2	0,72 ml	1,12 ml	1	5 ml de toluène	Cristaux (22) \rightarrow (23)
3	1,44 ml	1,12 ml	2	5 ml de toluène	Cristaux après 1 nuit

Tableau III.10 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et l'acide trichloroacétique.

Pour l'expérience à $R_m = 1/2$, nous avons ajouté dans un pilulier 0,72 ml (3,94 mmol) d'anhydride trichloroacétique à 5 ml de toluène. On ajoute 1,12ml (3,94 mmol) d'isopropoxyde de titane provoquant un dégagement de chaleur. Après 3 minutes d'agitation à température ambiante, on obtient une solution bien transparente que l'on laisse au repos pour cristallisation au réfrigérateur à $T = 4^\circ\text{C}$. Après deux jours, on obtient un mélange de cristaux **(21)** et de colloïdes.

Pour l'expérience à $R_m = 2$ nous avons suivi une procédure identique et avons obtenu ainsi d'autres cristaux transparents (**22**) après deux jours de repos à température ambiante. Ces cristaux sont cependant instables et se transforment avec le temps pour donner naissance à une autre phase cristalline (**23**). La même phase cristalline (**23**) peut aussi être obtenue après une nuit de repos à partir d'une solution préparée dans des conditions identiques mais ayant subi une heure de chauffage à reflux.

Nous avons aussi essayé d'obtenir des cristaux en utilisant l'acide trichloroacétique à la place de l'anhydride. Pour $R_m = 1/2$ nous obtenons un gel tandis que pour $R_m = 1$ ou 2 on obtient des solutions transparentes ne conduisant à aucune phase cristalline. Lorsque l'on remplace l'isopropoxyde de titane par l'éthoxyde, on n'obtient aussi que des solutions limpides ne conduisant à aucune phase cristalline. Les conditions rigoureusement anhydres utilisées par Pandey et al. apparaissent donc critiques lorsque l'on travaille avec l'acide trichloroacétique.

5.2 Caractérisation des cristaux (**21**) par diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (**21**) utilisé pour la diffraction était de $0,10 \times 0,05 \times 0,05 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 0,805 \text{ mm}^{-1}$ (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 $2,01$ et $27,63^\circ$. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec les paramètres de maille: $a = 9,5602(7) \text{ \AA}$, $b = 27,0348(17) \text{ \AA}$, $c = 20,4830(15) \text{ \AA}$, $\beta = 98,266(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 5239,0(6) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = $1059,30 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,343 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 50451 réflexions ont été enregistrées et 6430 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 411 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0746$; $R_w = 0,1522$ et $\text{GOF} = 1,004$.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.31) est dans la nomenclature introduite au chapitre I de type α -spirane (cf figure I.37) avec quatre motifs non-centrosymétriques $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOC}(\text{Cl})_3)_2]$ équivalents par maille. Une forme β -spirane sera décrite plus loin. On notera que c'est la toute première fois qu'un tel motif est trouvé isolé sous une forme moléculaire. La plupart du temps, il se trouve condensé avec d'autres motifs comme dans la structure de $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OMe})_2(\mu\text{-OMe})_4(\text{OMe})_{10}]$ [9] ou de $[\text{Ti}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OEt})_8(\text{OEt})_{12}]$ [10]. On remarquera aussi l'absence totale de ponts oxo, une conséquence probable de l'emploi d'un

anhydride lors de la synthèse. Les asymétries très marquées observées au niveau des ligands pontants sont bien évidemment dues à cette absence de ponts oxo puisque ces ligands sont obligés de se placer en vis à vis de ligands isopropoxy terminaux connus pour leur très forte trans-influence. Il est également intéressant de noter la filiation structurale (ajout d'un octaèdre TiO_6) entre cette topologie spirane et celle, dimérique, $[Ti_2(\mu-O)(OPr^i)_2(^iPrOH)_2(\mu-OOCCCl_3)_2(OOCCCl_3)_2]$ caractérisée par Pandey et al. Il en découle que la présence des molécules d'alcool liées aux atomes de titane ainsi que des ligands trichloroacétate monodentate est attribuable au fait d'avoir utilisé de l'acide trichloroacétique. La présence de colloïdes coexistant avec cette phase cristalline n'a hélas pas permis d'enregistrer les spectres RMN 1H et ^{13}C de cette topologie.

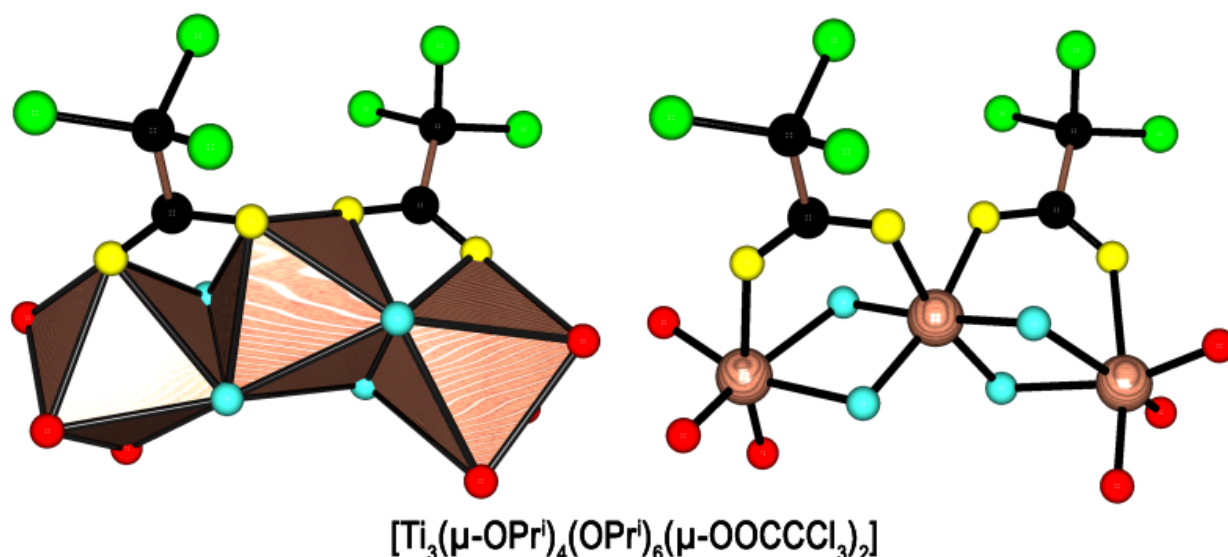


Figure III.31 : Structure trimère $[Ti_3(OR)_{10}(\mu-OOCCCl_3)_2]$ de topologie α -spirane (groupe spatial $P2_1/n$, $Z = 4$, P.M. = 1059,30 g.mol $^{-1}$) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide trichloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 1/2$. Ponts $\mu-OOCCCl_3$ en jaune asymétriques avec O-C-O = 128-129°, Ti-O = 205-207 pm (*trans* $\mu-OPr^i$) et 224-226 pm (*trans* $\eta-OPr^i$). Ponts $\mu-OPr^i$ asymétriques en turquoise (Ti-O = 213-223 en *trans* de $\eta-OPr^i$ sinon Ti-O = 189-191 pm, Ti-O-Ti = 102-106°). Ligands $\eta-OPr^i$ en rouge (Ti-O = 177-180 pm et Ti-O-C = 136-170°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de chlore en vert.

5.3 Caractérisation des cristaux (22)

a) Diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (22) utilisé pour la diffraction était de 0,08x0,05x0,04 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 1,059 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 173(2) \text{ K}$ avec une gamme angulaire comprise entre 1,88 et 30,10°. Le composé cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pbcn) avec les paramètres de maille: $a = 9,5855(3) \text{ \AA}$, $b = 21,6322(5) \text{ \AA}$, $c = 26,6771(7) \text{ \AA}$, correspondant à un volume de maille $V = 5531,6(3) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = 1265,87 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,520 \text{ g.cm}^{-3}$). 50019 réflexions ont été enregistrées et 5741 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 285 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0758$; $R_w = 0,1914$ et $\text{GOF} = 1,033$. Un groupement trichlorométhyle est trouvé désordonné sur deux positions avec un taux d'occupation de 0,81/0,19.

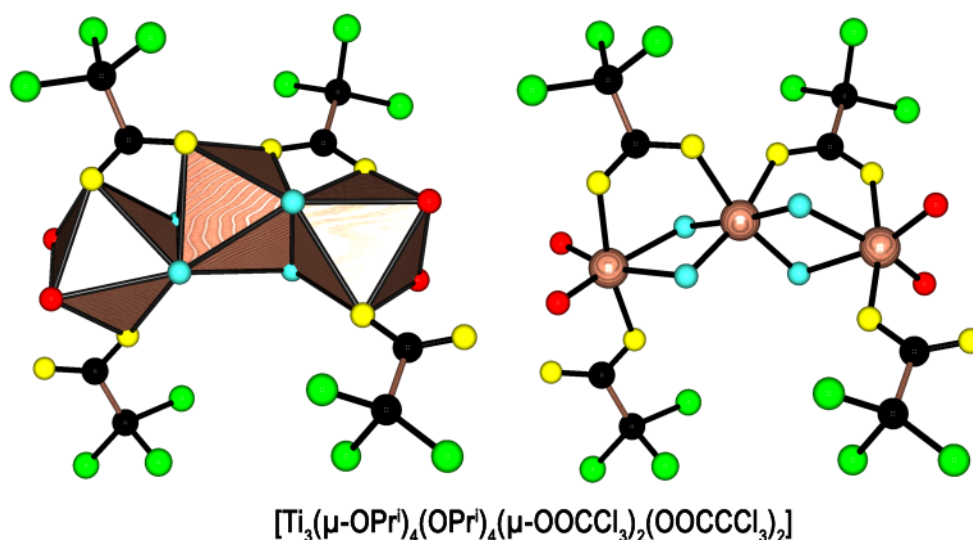


Figure III.32 : Structure trimère $[\text{Ti}_3(\text{OR})_8(\mu\text{-OOCCl}_3)_2(\text{OOCCl}_3)_2]$ de type spirane (groupe spatial Pbcn, $Z = 4$, P.M. = 1265,87 g.mol⁻¹) cristallisant après ajout d'isopropoxyde de titane à une solution d'acide trichloroacétique dans le toluène pour un rapport $R_m = 1$. Ponts $\mu\text{-OOCCl}_3$ en jaune symétriques ($\text{O-C-O} = 129^\circ$ et $\text{Ti-O} = 208\text{-}213 \text{ pm}$). Ligand $\eta\text{-OOCCl}_3$ en jaune ($\text{O-C-O} = 128^\circ$ et $\text{Ti-O} = 198 \text{ pm}$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ asymétriques en turquoise ($\text{Ti-O} = 218\text{-}219$ en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$ sinon $\text{Ti-O} = 189\text{-}192 \text{ pm}$, $\text{Ti-O-Ti} = 103\text{-}105^\circ$). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge ($\text{Ti-O} = 176 \text{ pm}$ et $\text{Ti-O-C} = 152\text{-}153^\circ$). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de chlore en vert.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.32) est également de type spirane (isomère β) avec quatre motifs centro-symétriques $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2(\eta\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2]$ équivalents par maille. Comme pour le dérivé précédent on constate une absence totale de ponts oxo, mais associée ici à une présence de ligands trichloroacétate monodentates. Comme il n'y a plus dans cette structure de ligand isopropoxy terminal en *trans* d'un pont trichloroacétate, ces derniers redeviennent plus symétriques, la liaison en *trans* du ligand $\eta\text{-OOC}\text{CCl}_3$ restant légèrement plus longue que celle en *trans* du pont $\mu\text{-OPr}^i$. La filiation structurale entre ces deux trimères de topologie spirane est ici très claire puisqu'elle implique une substitution sélective des deux ligands isopropoxy terminaux situés en *trans* des ponts ($\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3$) par deux ligands trichloroacétate. Comme les cristaux (**22**) ont été obtenus en quantité suffisante et non mélangés à des colloïdes, nous avons pu enregistrer la signature RMN de cette topologie.

b) Étude RMN en solution

La figure III.33 montre le spectre RMN ^1H enregistré à 300 MHz en solution dans CDCl_3 . Sont représentés, avec le spectre expérimental, le sous-spectre proposé pour l'espèce spirane et le spectre différence, dont l'aire représente 62 % de l'aire totale du spectre enregistré. Les signaux des solvants sont détectés à 7,26 ppm (singulet, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{Cl}_3$) ; 2,36 ppm (singulet, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\underline{\text{H}}_3$) ; 7,17 ppm (multiplet, *o,p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\underline{\text{H}}_3$) et 7,25 ppm (multiplet, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\underline{\text{H}}_3$). Ajoutons à cela les signaux de l'isopropanol observés à 1,22 ppm (doublet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), et 4,08 ppm (multiplet, $\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$), apparaissant élargis donc ici encore dans une situation d'échange.

Pour une espèce en solution de topologie spirane $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2(\eta\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2]$, centrosymétrique, telle qu'identifiée dans la structure cristallographique, on attend une signature spectrale montrant quatre groupements isopropoxy inéquivalents. Le spectre montre la présence d'un mélange de nombreuses espèces dans des proportions variées et parmi elles, il est possible d'identifier l'espèce spirane attendue. Ceci est rendu possible par description du spectre grâce au programme dmfit, faite en comparant plusieurs spectres ^1H RMN du même composé, où les proportions des espèces varient suffisamment pour que, malgré la superposition

des pics, l'on puisse reconnaître le sous-ensemble de signaux correspondant à l'espèce cherchée, dont les intégrations relatives sont invariantes. Ainsi on détecte pour les groupements méthyles des ligands isopropoxy [Ti-OCH(CH₃)₂] de l'espèce spirane sept doublets (³J allant de 6,15 à 6,30 Hz) dont un comptant pour deux composantes à 1,32 ; 1,35 ; 1,36 ; 1,40 ; 1,44 ; 1,47 et 1,48 ppm, (intégrations relatives 2/1/1/1/1/1). On peut leur associer quatre septuplets à 5,17 ; 5,39 ; 5,51 et 5,78 ppm correspondant aux signaux de [Ti-OCH(CH₃)₂]. Les deux groupements méthyles d'un même groupement isopropoxy apparaissent chimiquement inéquivalents en solution tout comme dans la structure cristallographique.

La signature d'une autre espèce, moins abondante ici que l'espèce spirane et dont la présence n'est pas une surprise, peut être reconnue : il s'agit de l'espèce de topologie hexaprismane que l'on trouve dans les cristaux (**23**), obtenus par vieillissement des cristaux (**22**), comme il est expliqué au paragraphe suivant (voir aussi figure III.36). Ses signaux sont détectés ici à 1,53 ppm (doublet, ³J=6,25 Hz, [Ti-OCH(CH₃)₂]) et 4,95 ppm (septuplet, [Ti-OCH(CH₃)₂]).

La figure III.34 montre le spectre RMN ¹³C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**22**) dans CDCl₃. Comme toujours en ¹³C seules les espèces présentant des signaux fins et intenses sont observées clairement. Ni les signaux de l'isopropanol, ni ceux de la forme hexaprismane, vus en ¹H, ne peuvent être reconnus ici.

On peut proposer pour l'espèce β-spirane l'attribution qui suit. Les ligands trichloroacétate (deux ligands inéquivalents, l'un pontant, l'autre terminal) donnent lieu aux deux uniques signaux à 92,28 et 94,14 ppm (groupements trichlorométhyles (Ti-OOCCCl₃)) et aux deux uniques signaux à 162,78 et 167,70 ppm correspondant à la fonction carboxylate (Ti-OOCCCl₃) de ces mêmes ligands. On observe sept signaux attribuables aux groupements méthyles des ligands isopropoxy [Ti-OCH(CH₃)₂] à 22,61 ; 23,56 ; 24,56 ; 24,78 ; 25,28 ; 25,39 et 25,56 ppm. Les quatre groupements CH correspondants [Ti-OCH(CH₃)₂] figurent parmi les signaux observés entre 80 et 86 ppm.

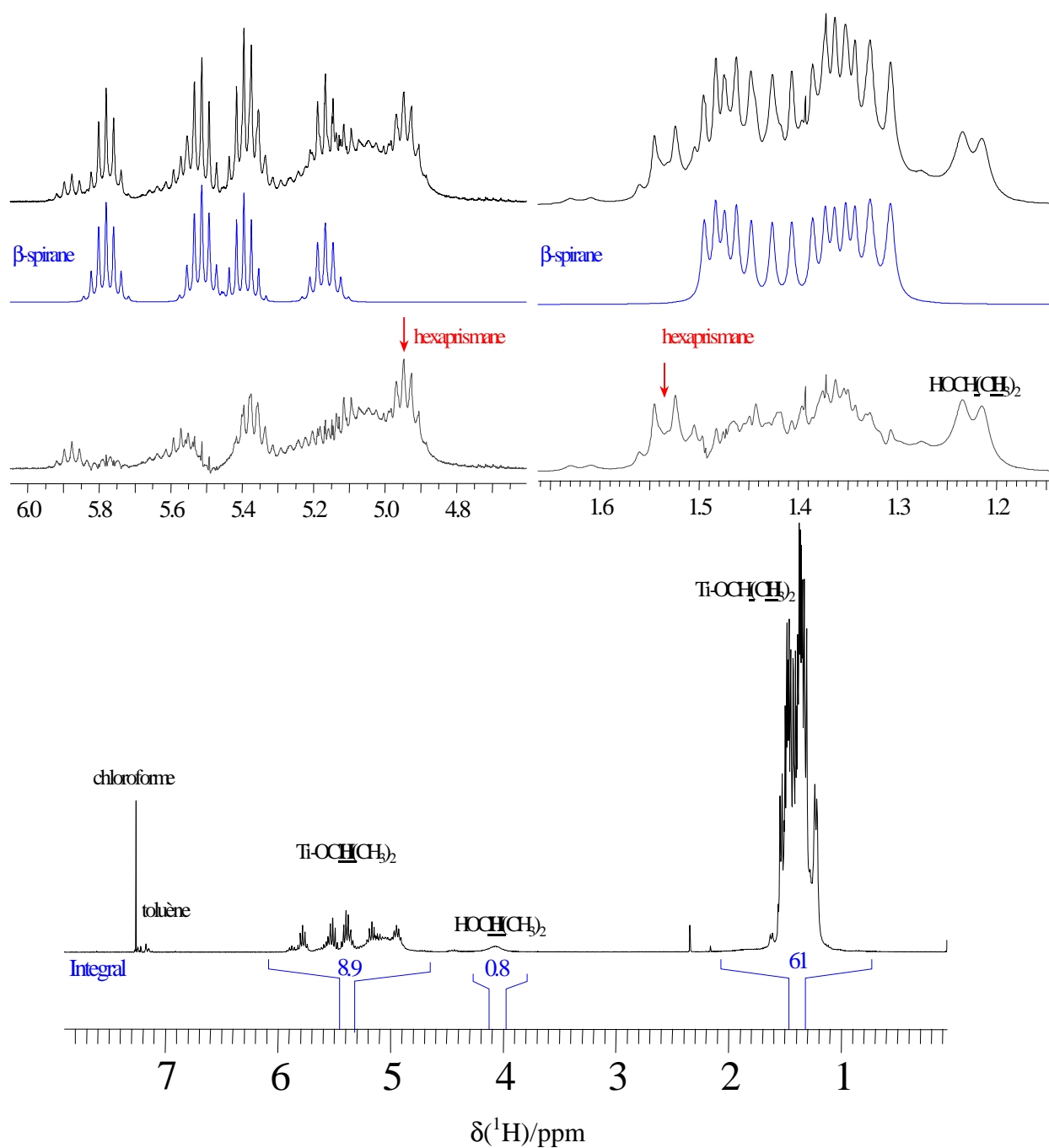


Figure III.33 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**22**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'un mélange d'espèces dont une espèce de topologie β -spirane $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OOC}(\text{C})\text{Cl}_3)_2(\eta\text{-OOC}(\text{C})\text{Cl}_3)_2]$ La présence d'une espèce de topologie hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}(\text{C})\text{Cl}_3)]_6$ est signalée en rouge. Sur les expansions, sont représentés de haut en bas : spectre expérimental, sous-spectre en bleu de la forme spirane, obtenu par dmfit et spectre différence entre les deux précédents.

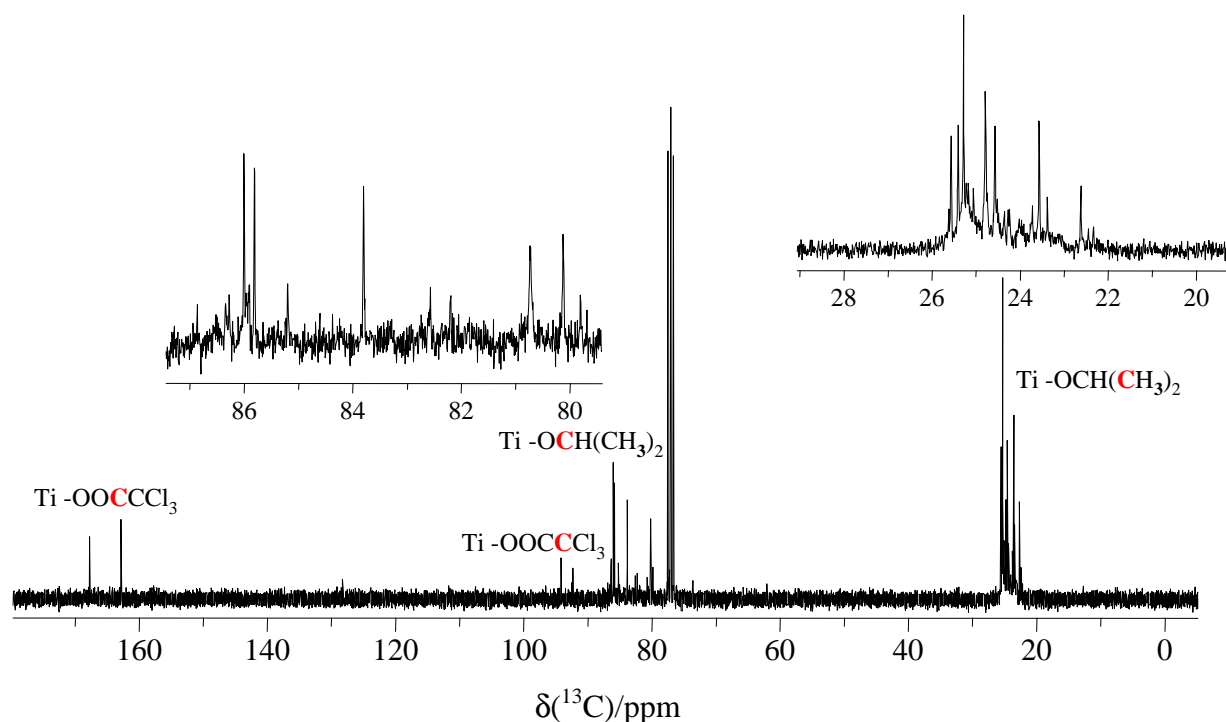


Figure III.34 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**22**) dans CDCl_3 et compatible avec la présence en solution d'une espèce de topologie β -spirane $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OCCCl}_3)_2(\eta\text{-OCCCl}_3)_2]$.

5.4 Caractérisation des cristaux (**23**)

a) Diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (**23**) utilisé pour la diffraction était de $0,10 \times 0,08 \times 0,04 \text{ mm}^3$. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 1,527 \text{ mm}^{-1}$ (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 $1,86^\circ$ et $30,07^\circ$. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: $a = 11,6501(2) \text{ \AA}$, $b = 12,3002(3) \text{ \AA}$, $c = 23,1048(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 84,9220(10)^\circ$, $\beta = 87,4180(10)^\circ$ et $\gamma = 76,8260(10)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 3210,04(12) \text{ \AA}^3$ ($Z = 2$, P.M = $3381,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho_{\text{calc}} = 1,749 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). 39077 réflexions ont été enregistrées et 13158 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 745 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0682$; $R_w = 0,1714$ et $\text{GOF} = 1,133$. Un groupement trichlorométhyle est trouvé désordonné sur deux positions avec un taux d'occupation de 50%. De même trois groupements isopropyl

présentent un désordre structural avec des taux d'occupation de 50% pour deux d'entre eux et de 0,6/0,4 pour le troisième.

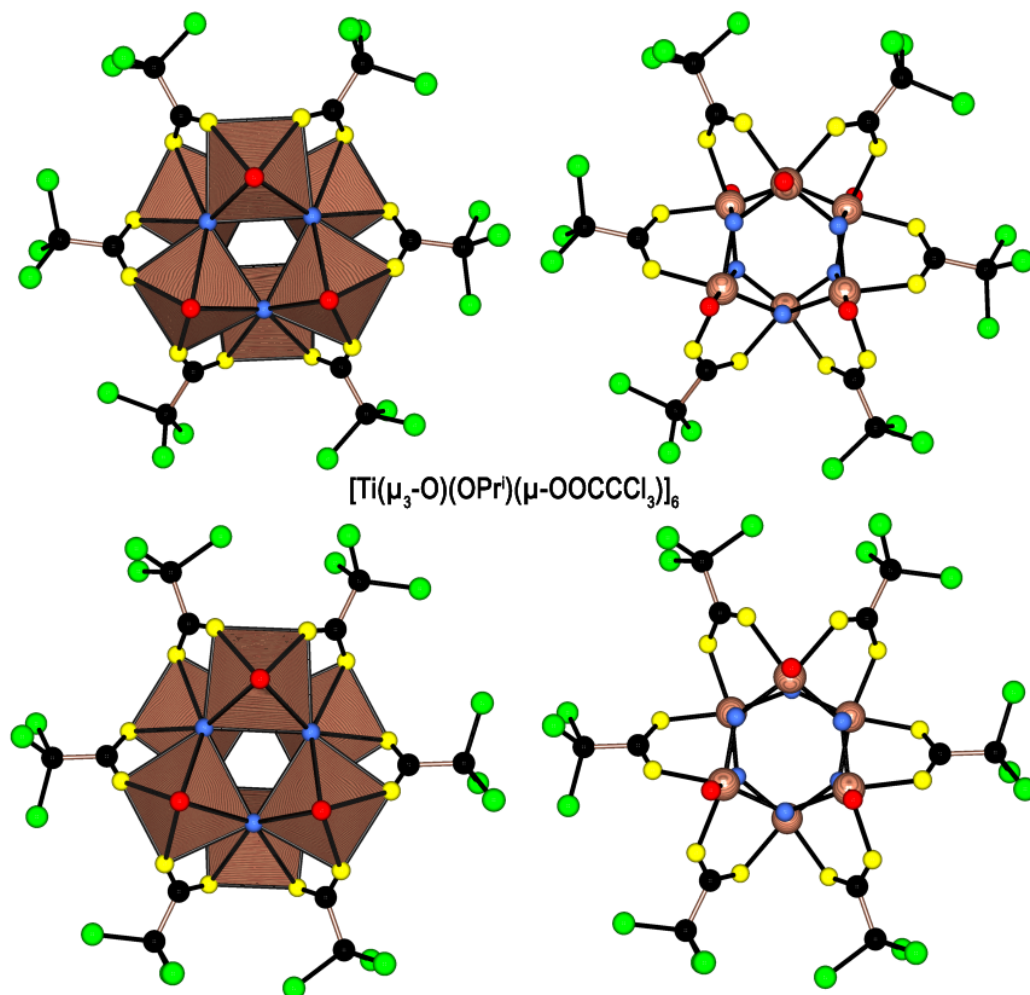


Figure III.35: Structures hexamères $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCCCl}_3)]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, $Z = 2$, P.M = 3381,94 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) identifiables dans la maille des cristaux (**23**). En haut, structure basée sur les atomes Ti1, Ti2 et Ti3. Ponts μ_3 -oxo de type trigonaux en bleu ($2\times\text{Ti-O-Ti} = 100-101^\circ$, $1\times\text{Ti-O-Ti} = 132-134^\circ$, $2\times\text{Ti-O} = 188-191$ pm et $1\times\text{Ti-O} = 217-218$ pm). Ponts μ - OOCCCl_3 en jaune ($\text{Ti-O} = 207-210$ pm et $\text{O-C-O} = 129^\circ$). Ligands η - OPr^i en rouge ($\text{Ti-O} = 175-176$ pm et $\text{Ti-O-C} = 158-166^\circ$). En bas, structure basée sur atomes Ti4, Ti5 et Ti6. $2\times\text{Ti-}\mu_3\text{-O-Ti} = 100-102^\circ$, $1\times\text{Ti-}\mu_3\text{-O-Ti} = 133^\circ$, $2\times\text{Ti-}\mu_3\text{-O} = 187-191$ pm, $1\times\text{Ti-}\mu_3\text{-O} = 216-218$ pm, $\text{Ti-}\mu\text{-OOC} = 208-210$ pm avec $\text{O-C-O} = 128-129^\circ$, $\text{Ti-}\eta\text{-OPr}^i = 174-175$ pm avec $\text{Ti-O-C} = 140-155^\circ$. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de chlore en vert.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.35) n'est pas de type spirane comme précédemment mais correspond plutôt à la topologie hexaprismane avec deux motifs centrosymétriques $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)]_6$ non-équivalents par maille. Cette topologie avait déjà été caractérisée par Pandey et al. avec le ligand dichloroacétate [1], et de ce point les deux acides se comportent de manière similaire vis-à-vis des alcoxydes de titane. Comme les cristaux (**23**) ont été obtenus en quantité suffisante et sont bien solubles dans CDCl_3 , nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C en solution.

b) Étude RMN en solution

La figure III.36 montre le spectre RMN ^1H enregistré à 300 MHz en solution dans CDCl_3 identifiable par son signal à 7,26 ppm (singulet, CHCl_3). Le reste du spectre est particulièrement simple et se caractérise par un doublet en provenance des groupements méthyles des ligands isopropoxy $[\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2]$ à 1,49 ppm, associé à un septuplet à 4,93 ppm correspondant aux groupements CH $[\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2]$ de ces ligands.

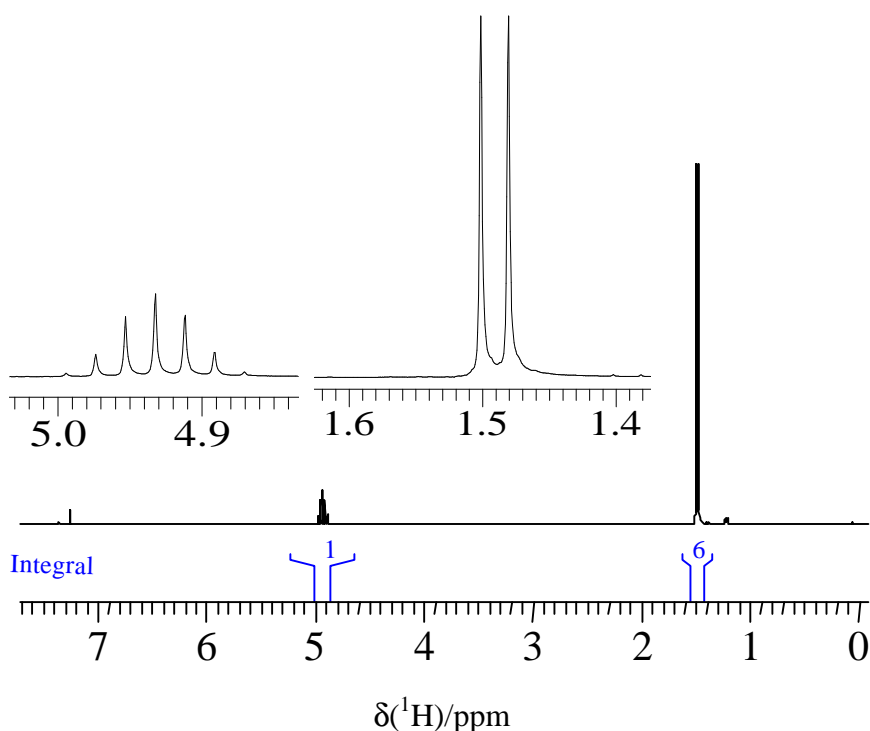


Figure III.36 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**23**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'une seule espèce de topologie hexaprismane $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)]_6$.

La figure III.37 montre le spectre RMN ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**23**) dans CDCl_3 identifiable par son triplet à 77,16 ppm (CDCl_3). Il est lui aussi extrêmement simple. Le signal à 24,49 ppm est attribuable aux groupements méthyles des ligands isopropoxy [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2$] tandis que le signal à 85,99 ppm provient des groupements CH associés [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2$]. Le signal à 91,89 ppm peut pour sa part être attribué aux groupements trichlorométhyles (Ti-OOCCl_3) des ligands trichloroacétate tandis que le signal à 167,22 ppm correspond aux fonctions carboxylate (Ti-OOCCl_3) de ces mêmes ligands.

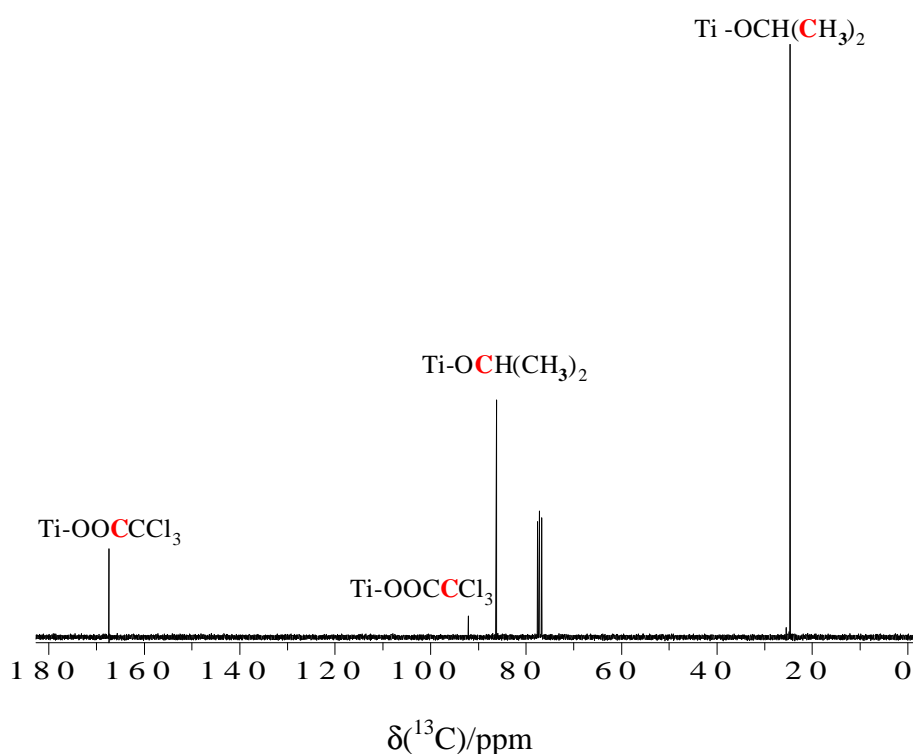


Figure III.37 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**23**) dans CDCl_3 et compatible avec l'existence d'une seule espèce de topologie hexaprismane [$\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_6$].

Ces spectres ^1H et ^{13}C s'accordent pour montrer une symétrie plus haute pour l'espèce en solution que dans le cristal, le dénombrement des signaux étant incompatible avec la symétrie ponctuelle de type C_i observée dans le cristal. Nous nous sommes donc attachés à enregistrer la signature solide ^{13}C CP-MAS des cristaux.

c) Caractérisation RMN ^{13}C CP-MAS

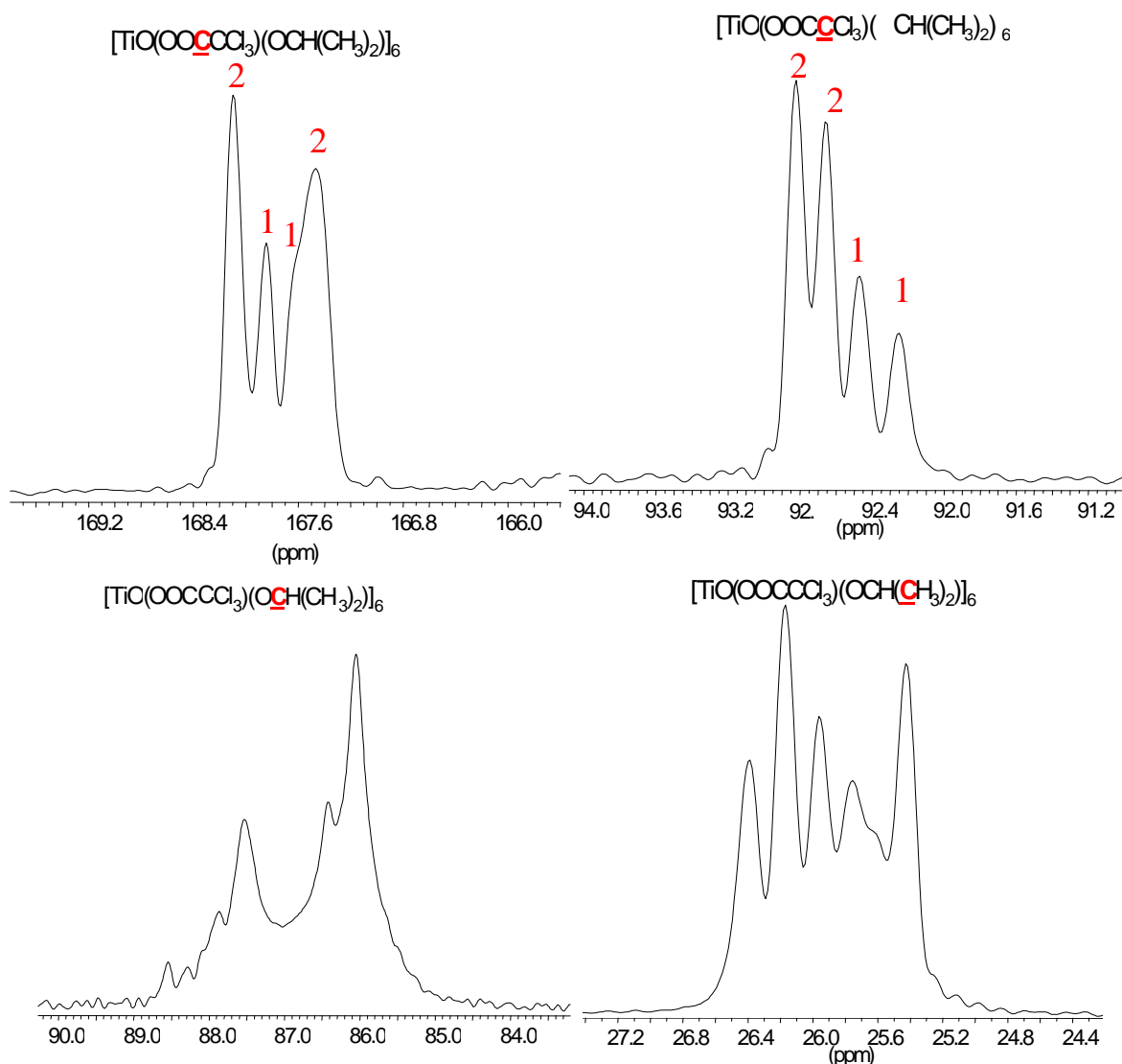


Figure III.38 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz enregistré à 75 MHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**23**), compatible avec une structure de topologie hexaprismane, comportant deux motifs $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OCCCl}_3)]_6$ cristallographiquement non-équivalents par maille.

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz enregistré à 75 MHz est représenté en figure III.38. Rappelons que pour une structure contenant deux motifs centrosymétriques $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OCCCl}_3)]_6$ par maille, on s'attend à détecter six groupements isopropoxy et six groupements trichloroacétate inéquivalents.

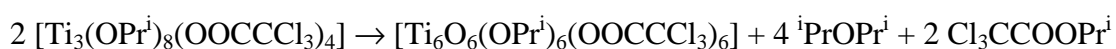
Les groupements trichlorométhyles ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Cl}_3$) des ligands trichloroacétate sortent sous la forme de quatre signaux à 92,25 ; 92,47 ; 92,66 et 92,82 ppm intégrant approximativement dans des rapports 1/1/2/2. Les fonctions carboxylate associées ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Cl}_3$) de ces mêmes ligands sortent à 167,46 ; 167,50 ; 167,84 et 168,09 ppm avec des rapports d'intégration approximativement 2/1/1/2. Pour les groupements méthyles des ligands isopropoxy [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], on attend 12 signaux (car les deux méthyles d'un même groupement isopropoxy sont trouvés inéquivalents dans la structure cristallographique). On trouve en fait six composantes, à 25,42; 25,61 ; 25,77 ; 25,96 ; 26,17 et 26,40 ppm, mais dans des rapports d'intégration à la fois différents et difficilement interprétables (19/12/13/16/23/16). Il est tout à fait possible que les douze inéquivalents attendus soient présents mais que la superposition marquée de ces signaux rende difficile une décomposition quantitative pertinente. Notons qu'une situation similaire a déjà été rencontrée pour une autre structure hexaprismane analogue, comportant le ligand monobromoacétate, voir figure III.23. Entre 85 et 89 ppm on trouve les signaux, larges, provenant des groupements CH du ligand isopropoxy [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]. Là aussi, le décompte des signaux est délicat.

Malgré les difficultés rencontrées pour interpréter finement le signal des groupements isopropoxy, on peut considérer que ce spectre est en accord avec la structure établie par diffraction des rayons X sur monocristal.

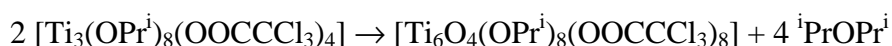
5.5 Discussion

Le fait d'utiliser l'anhydride chloroacétique au lieu de l'acide correspondant conduit donc à des structures assez différentes. Ainsi la topologie α_2 -anatasane observée par Pandey et al n'est pas retrouvée ni la structure dioctaédrique à arête commune avec molécules d'alcool coordinées. À la place, on trouve des structures trimères de topologie spirane avec ou sans ligands trichloroacétate monodentates et une forme hexaprismane déjà rencontrée dans le cas de l'acide dichloroacétique. À ce propos, on a pu noter que cette forme hexaprismane, caractérisée par un doublet résonnant à 1,49 ppm [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et un septuplet à 4,93 ppm [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] est détectée par RMN ^1H lors de la mise en solution de [$\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OOC}\underline{\text{C}}\text{Cl}_3)_2(\eta\text{-OOC}\underline{\text{C}}\text{Cl}_3)_2$] dans CDCl_3 (figure III.33). Ceci implique que l'espèce β -spirane se réarrange

partiellement en solution en topologie hexaprismane (très probablement via la perte des ligands trichloroacétate monodentates) de manière non hydrolytique selon la réaction suivante :



La synthèse et la caractérisation de cette topologie β -spirane $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OPr}^i)_4(\text{OPr}^i)_4(\mu\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2(\eta\text{-OOC}\text{CCl}_3)_2]$ constitue donc un progrès majeur dans la recherche des intermédiaires réactionnels conduisant à la topologie hexaprismane. Cette dernière espèce éclaire aussi d'un jour nouveau le chemin réactionnel pouvant conduire très logiquement à la topologie birutilane par simple réarrangement structural des ligands trichloroacétate monodentates en ponts trichloroacétate :



Avec une seule espèce moléculaire précurseur des deux topologies les plus fréquemment rencontrées dans la chimie des polyoxo(alcoxo)carboxylates de titane, cette dernière devient un peu moins mystérieuse.

Sur un plan structural la RMN du solide ^{13}C CP-MAS nous a appris que la forme hexaprismane possédait une certaine flexibilité puisque les spectres en solution présentent une symétrie d'ordre 6 totalement incompatible avec la symétrie triclinique observée à l'état cristallin. Ceci est en net contraste avec le comportement de l'espèce birutilane qui apparaît beaucoup plus rigide puisqu'elle présente généralement la même symétrie en solution et à l'état solide.

6. Expériences impliquant le ligand tribromoacétate

Nous terminerons ce chapitre en considérant le cas de l'acide tribromoacétique. Nous savons déjà par les résultats des sections 3 et 4 de ce chapitre, que les acides bromoacétiques se comportent de manière assez différente de leurs homologues chlorés. Comme l'anhydride bromoacétique n'est pas disponible commercialement, cette étude entièrement originale se focalisera sur les réactions entre les alcoxydes de titane et l'acide tribromoacétique.

6.1 Synthèses

Le tableau III.11 recense les différents tests de réaction entre $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et l'acide tribromoacétique. On voit que contrairement au cas de l'acide trichloroacétique, les solutions conduisent assez souvent à des phases cristallines. La procédure générale est toujours identique.

Elle est détaillée ci-dessous avec les conditions particulières correspondant à l'expérience n° 1. Dans un pilulier, on solubilise 0,5 g (1,7 mmol) d'acide tribromoacétique dans 3 ml de toluène et on ajoute dans un sac à gants 1 ml (3,5 mmol) d'isopropoxyde de titane. On agite à température ambiante de manière à obtenir une solution limpide que l'on laisse au repos pour cristallisation. Après deux jours on obtient des cristaux (**24**) sous forme de bâtonnets incolores et transparents.

Exp	Br ₃ CCOOH	Ti(OPr ⁱ) ₄	R _m	Solvant	Observation
1	0,5 g	1 ml	1/2	3 ml toluène	Cristaux (24) après 2 jours
2	0,5 g	1 ml	1/2	3 ml isopropanol	Cristaux + gel
3	0,5 g	1 ml	1/2	7 ml isopropanol	Cristaux (25) après 5 jours
4	1,04 g	1 ml	1	7 ml toluène	Cristaux (26) après quelques semaines
5	1,04 g	1 ml	1	6 ml isopropanol	Solution transparente
6	0,5 g	0,25 ml	2	2,5 ml toluène	Cristaux (27) après quelques semaines
7	1 g	0,5 ml	2	4 ml toluène	Solution transparente
8	1 g	0,5 ml	2	6 ml isopropanol	Solution transparente

Tableau III.11 : Conditions et résultats des différents tests de réaction entre Ti(OPrⁱ)₄ et l'acide tribromoacétique.

6.1 Caractérisation des cristaux (**24**)

a) Diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (**24**) utilisé pour la diffraction était de 0,14x0,12x0,10 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 5.554 \text{ mm}^{-1}$ (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 1,43° et 27,61°. Le composé cristallise dans le système triclinique (groupe d'espace P-1) avec les paramètres de maille: a = 12,509(3) Å, b = 18,444(4) Å, c = 20,790(4) Å, $\alpha = 86,10(3)^\circ$, $\beta = 87,55(3)^\circ$ et $\gamma = 88,28(3)^\circ$ correspondant à un volume de maille V = 4779,2(17) Å³ (Z = 4, P.M = 1223,89 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,701 \text{ g.cm}^{-3}$). 94552 réflexions ont été enregistrées et 13248 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F² sur 834 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: R = 0,0775 ; R_w = 0,2098 et GOF = 1,092. Un atome de brome d'une groupement tribromométhyle est trouvé

désordonné sur deux positions avec un taux d'occupation de 50%. De même un groupement isopropyl présente un désordre structural avec des taux d'occupation de 0,52/0,48.

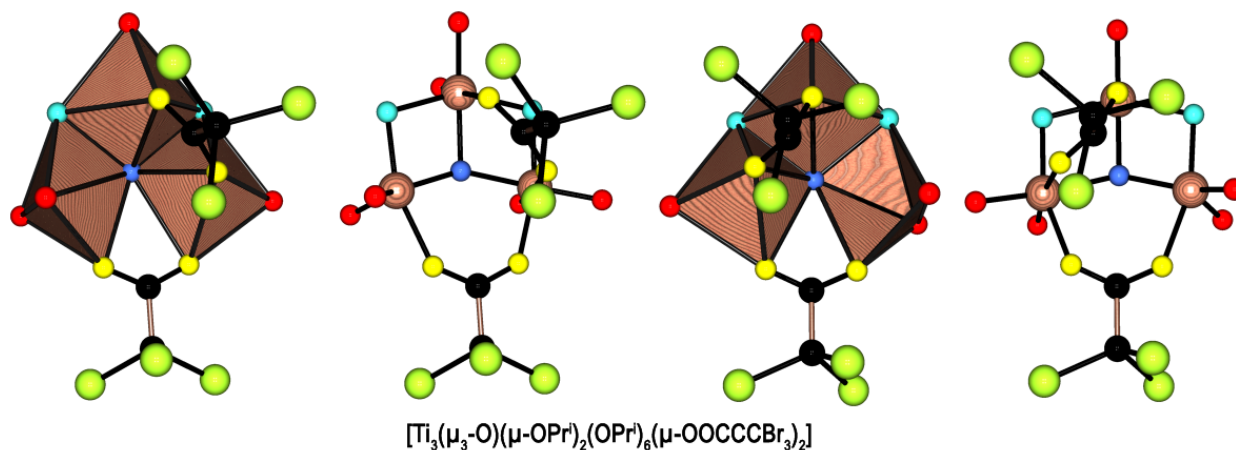


Figure III.39: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCCBr}_3)_2]$ de type β_1 -anatasane (groupe spatial P-1, $Z = 4$, P.M = 1223,89 g.mol⁻¹) identifiable dans la maille des cristaux (**24**). A gauche, trimère basé sur les atomes Ti1, Ti2 et Ti3. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu (Ti-O-Ti = 103, 105 et 148°, $1 \times \text{Ti-O} = 187$ pm et $2 \times \text{Ti-O} = 200$ pm). Ponts $\mu\text{-OOCCBr}_3$ en jaune (O-C-O = 129-130°, Ti-O = 209-210 pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$ et Ti-O = 214-215 pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$). Ponts $\mu\text{-OPr}^i$ symétriques en turquoise (Ti-O = 198-202 pm et Ti-O-Ti = 101-103°). Ligands $\eta\text{-OPr}^i$ en rouge (Ti-O = 176-180 pm et Ti-O-C = 141-164°). A droite, trimère basé sur les atomes Ti4, Ti5 et Ti6. Ti- μ_3 -O-Ti = 104, 105 et 145°, Ti- μ_3 -O = 191, 198 et 200 pm, O-C-O = 120-130°, Ti- $\mu\text{-OOC} = 208$ -210 pm en *trans* de $\mu\text{-OPr}^i$ et Ti- $\mu\text{-OOC} = 217$ -235 pm en *trans* de $\eta\text{-OPr}^i$, Ti- $\mu\text{-OPr}^i = 197$ -201 pm et Ti-O-Ti = 101-103°, Ti-O = 174-181 pm et Ti-O-C = 137-159°. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de brome en jaune-vert.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.39) est de type β_1 -anatasane avec deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCCBr}_3)_2]$ non centro-symétriques et non-équivalents par maille. On notera que cette topologie déjà décrite au chapitre I dans le cas des acides formique (figure I.3), tert-butyl-acétique (figure I.22) et benzoïque (figure I.23) est différente de celle caractérisée par Pandey et al. avec le ligand trichloroacétate qui était de type α_2 -anatasane [1]. Les deux acides se comportent donc bien de manière assez différente vis-à-vis des alcoxydes de

titane. Comme les cristaux (**24**) ont été obtenus en quantité suffisante et sont bien solubles dans CDCl_3 , nous avons pu enregistrer leurs spectres RMN ^1H et ^{13}C en solution.

b) Étude RMN en solution

La figure III.40 montre le spectre RMN ^1H enregistré à 300 MHz des cristaux (**24**) en solution dans CDCl_3 identifiable par son signal à 7,26 ppm (singulet, CHCl_3). L'isopropanol est aussi identifié grâce à ses deux signaux à 1,20 ppm [doublet, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$] et 4,01 ppm [multiplet, $\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$].

Comme la synthèse a été répétée, à la fois avec le toluène comme solvant et en milieu isopropanol, ce spectre a été comparé aux autres spectres ^1H obtenus pour les mêmes cristaux dissous dans CDCl_3 , issus de synthèses différentes. Dans tous les cas on retrouve les mêmes signaux fins caractéristiques pour le spectre ^1H , avec des proportions d'espèces différentes, ce qui permet d'identifier des ensembles de signaux appartenant à une même espèce. La figure III.40 montre ainsi la décomposition partielle qui peut être proposée. On attribue à une première espèce, (« espèce 1 »), de haute symétrie, le signal suivant : un doublet isopropoxy [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2$] à 1,36 ppm et un septuplet associé [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2$] à 5,00 ppm. Une autre paire de signaux similaires associés peut être identifiée à 1,52 ppm et 4,95 ppm (« espèce 2 »). Notons que ces signaux se différencient des premiers en particulier par leur largeur de raie, trois fois plus faible. Ces deux espèces, très symétriques, ne sont pas identifiées. Il serait tentant de reconnaître pour l'espèce 1 la signature de l'espèce de topologie hexaprismane [$\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCBr}_3)_6$] discutée plus loin, concernant les cristaux (**27**), (voir figures III.44 et III.45). Cependant si les valeurs de déplacements chimiques sont peu différentes en ^1H , elles ne coïncident pas en ^{13}C (voir ci-dessous). A ces signaux fins s'ajoutent des massifs constitués de signaux larges et fins de faible intensité, comme dans la plupart des solutions des composés étudiés dans ce travail (voir spectre différence figure III.40). Notons que les spectres obtenus avec des cristaux issus d'une synthèse dans l'isopropanol contiennent une bien plus forte proportion de signaux larges et indéfinis que ceux correspondant à des cristallisations dans le toluène.

On ne trouve donc pas sur ce spectre le signal que l'on pourrait attendre d'une espèce de type β_1 -anatasane [$\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCBr}_3)_2$], c'est-à-dire, même si la mise en solution augmente au maximum la symétrie de l'espèce, un minimum de quatre signaux

isopropoxy, un pontant et trois terminaux, donc au moins quatre doublets pour $[\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]$, et quatre septuplets pour les groupements CH associés $[\text{Ti-OC}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2]$. Si l'espèce est présente, elle est très minoritaire.

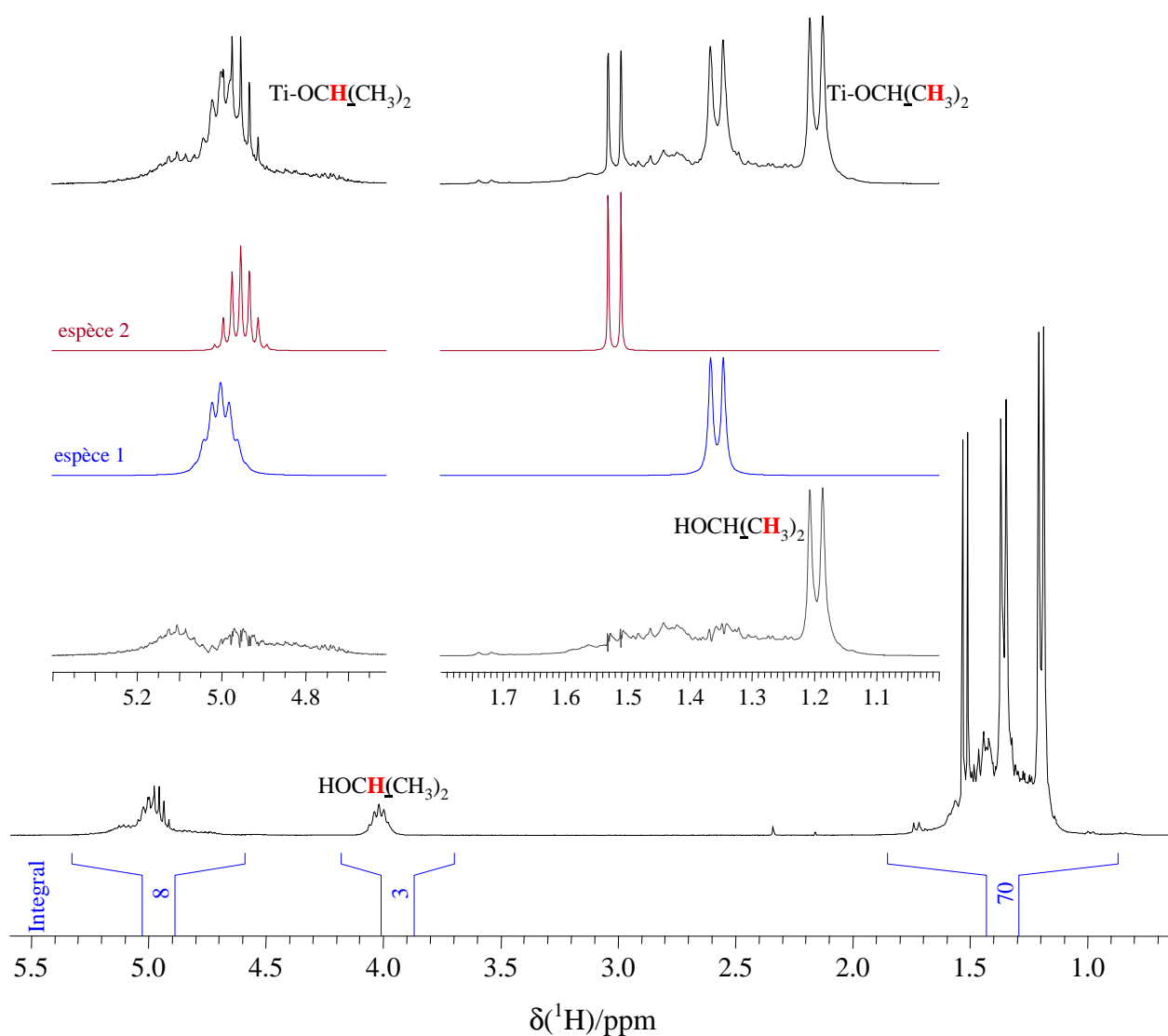


Figure III.40 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**24**) dans CDCl_3 , montrant des espèces majoritaires dont le signal est incompatible avec celui d'une topologie β_1 -anatasane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOC}(\text{CBr}_3)_2)]$.

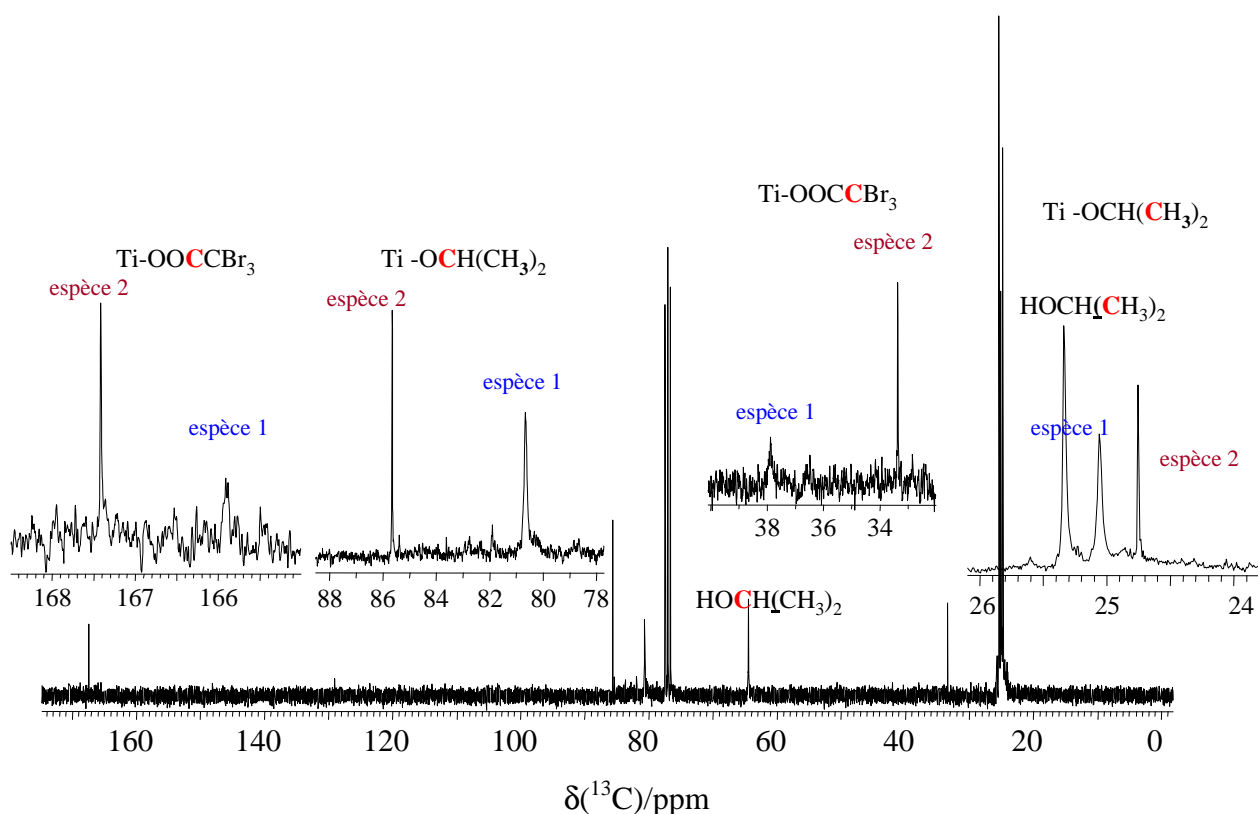


Figure III.41 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**24**) dans CDCl_3 et incompatible avec l'existence en solution d'une espèce de topologie β_1 -anatasane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCCBr}_3)_2]$.

La figure III.41 montre le spectre ^{13}C des cristaux (**24**) dissous dans CDCl_3 identifiable par son signal à 77 ppm (CDCl_3). L'isopropanol est détecté à 25,34 ppm [$\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 64,44 ppm [$\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$]. D'après ce qui a été vu en ^1H et toujours en s'appuyant sur une comparaison de spectres ^{13}C où les proportions d'espèces sont différentes, Dans la zone des groupements méthyles des ligands isopropoxy [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$], on peut attribuer à l'espèce 1 le signal à 24,76 ppm et à l'espèce 2 le pic à 25,06 ppm. Les signaux à 33,36 ppm (espèce 2) et 37,88 ppm (large, espèce 1) pourraient correspondre au carbone du groupement tribromométhyle ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Br}_3$) qui sort à 26,21 ppm dans le cas de l'acide libre. Dans la zone des groupements CH des ligands isopropoxy [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$], on peut attribuer à l'espèce 1 le signal à 80,66 ppm (large) et à l'espèce 2 le pic à 85,64 ppm. Enfin on observe un signal très élargi à 165,88 ppm (espèce 1) et un signal fin à 167,41 ppm (espèce 2) pour les fonctions carboxyle des ligands tribromoacétate ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Br}_3$). Les deux spectres ^1H et ^{13}C montrent donc que la structure

observée à l'état solide ne se conserve pas lors de la mise en solution dans le chloroforme, et que des espèces de haute symétrie sont présentes. Ceci est parfaitement cohérent avec ce qui avait déjà été observé dans le cas des ligands bromoacétate et dibromoacétate. Nous avons donc eu recours à la RMN ^{13}C CP-MAS pour essayer d'obtenir la signature spectrale de nos cristaux.

c) Caractérisation RMN ^{13}C CP-MAS

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS des cristaux (**24**) est représenté en figure III.42. Rappelons que la structure moléculaire est de type β_1 -anatasane avec deux motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCBr}_3)_2]$ non centro-symétriques et non-équivalents par maille, ajoutons que les deux groupements méthyles de chaque isopropoxy sont vus inéquivalents par DRX. On attend donc le signal de 16 groupements isopropoxy inéquivalents, donc 16 CH et 32 CH_3 . Le massif entre 24 et 29 ppm correspond aux groupements méthyles des ligands isopropoxy $[\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]$. La superposition des nombreux signaux rend le décompte direct des inéquivalents impossible. Une tentative d'ajustement du spectre expérimental (voir figure III.42) montre qu'il est nécessaire de définir au moins 14 composantes pour simuler cette partie du spectre. Ces composantes ont des aires variant de 1 à 5, du fait de superpositions fortuites. De plus, la somme des aires relatives de ces composantes donne un total de 33, ce que l'on peut bien assimiler à 32 signaux, compte tenu de la complexité du massif à décomposer et des imprécisions introduites par le mode de détection CP-MAS. On peut penser en effet que certains méthyles appartenant à des isopropoxy pontants, d'autres à des isopropoxy terminaux, le mécanisme de transfert de polarisation n'est pas strictement uniforme d'un site à l'autre. Les groupements CH du ligand isopropoxy $[\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2]$ donnent naissance à onze signaux à 78,19; 78,40; 78,73; 78,92; 79,17; 79,62; 79,93; 80,26; 80,57; 81,23 et 81,52 ppm qui intègrent approximativement dans des rapports 3/1/1/2/1/1/1/2/2/1/1, ce qui correspond bien aux seize résonances attendues. Les groupements trichlorométhyles ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Br}_3$) des ligands tribromoacétate sortent sous la forme de quatre signaux à 37,87 ; 38,95 ; 42,14 et 43,07 ppm en bon accord avec la structure cristalline.

De même, les fonctions carboxylate associées à ces mêmes ligands ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Cl}_3$) donnent naissance à quatre signaux à 165,57 ; 165,93 ; 166,24 et 166,39 ppm. Nous pouvons donc dire que le spectre ^{13}C CP-MAS reflète très bien la symétrie de la structure telle qu'elle est

trouvée par diffraction des rayons X et que la mise en solution dans CDCl_3 s'accompagne d'un bouleversement total de la structure.

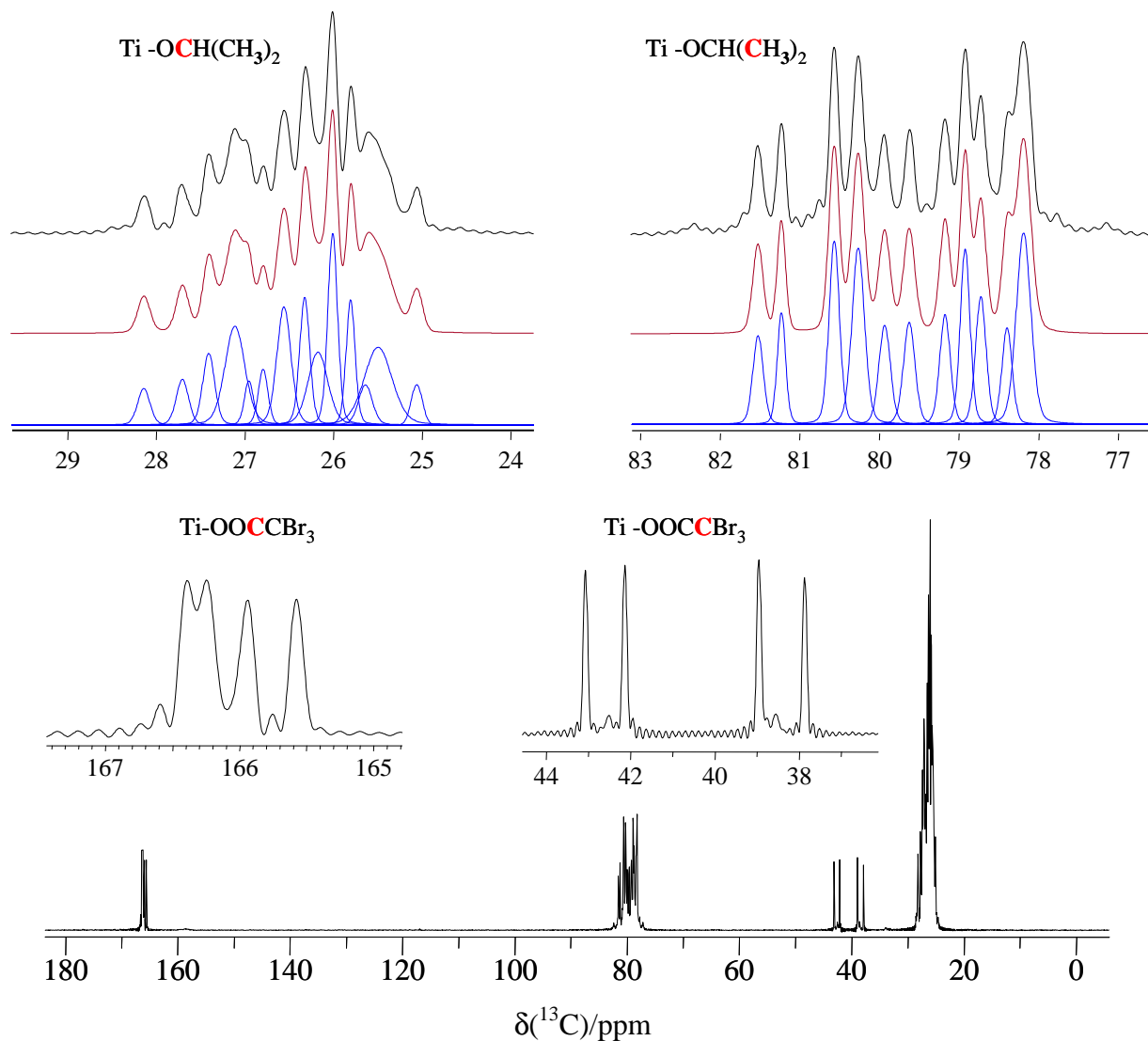


Figure III.42 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS 10 kHz enregistré à 75 MHz (spectromètre Bruker Avance 300, opérant à 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm) des cristaux (**24**), compatible avec une structure de topologie β_1 -anatasane $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr}^i)_2(\text{OPr}^i)_6(\mu\text{-OOCBr}_3)_2]$ avec deux motifs non centrosymétriques cristallographiquement non-équivalents par maille. Pour les signaux correspondant aux groupements isopropoxy, on a représenté de haut en bas : le spectre expérimental, le spectre ajusté grâce au programme dmfit et le détail des composantes de ce spectre simulé.

6.2 Caractérisation des cristaux (25) et (26) par diffraction des rayons X sur monocristal

La taille du cristal (25) utilisé pour la diffraction était de 0,15x0,12x0,10 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 5.666 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 173(2) \text{ K}$ avec une gamme angulaire comprise entre 2,27° et 29,54°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace P2₁/c) avec les paramètres de maille: $a = 18,4135(8) \text{ \AA}$, $b = 23,4463(10) \text{ \AA}$, $c = 21.7024(10) \text{ \AA}$, $\beta = 90,497(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 9369,2(7) \text{ \AA}^3$ ($Z = 8$, P.M = 1223,89 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 1,735 \text{ g.cm}^{-3}$). 89787 réflexions ont été enregistrées et 11483 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 930 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,0959$; $R_w = 0,1612$ et $\text{GOF} = 1,018$. Trois groupements isopropyl présentent un désordre structural sur deux positions avec des taux d'occupation de 0,58/0,42 ; 0,71/0,29 et 0,75/0,25.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.43) est encore de type β_1 -anatasane avec cette fois huit motifs $[\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OPr})_2(\text{OPr})_6(\mu\text{-OOCBr}_3)_2]$ non centro-symétriques par maille. On obtient donc un polymorphe de la structure précédente, ce qui met de nouveau en évidence le rôle crucial joué par le solvant (ici l'isopropanol) lors de la cristallisation. Comme les cristaux (25) n'ont pas été obtenus en quantité suffisante, nous n'avons pas pu enregistrer leurs spectres RMN ¹H et ¹³C en solution ou à l'état solide. Pour ce qui concerne les cristaux (26) obtenus à $R_m = 1$, nous trouvons la même structure que pour $R_m = 0,5$ en solution dans le toluène.

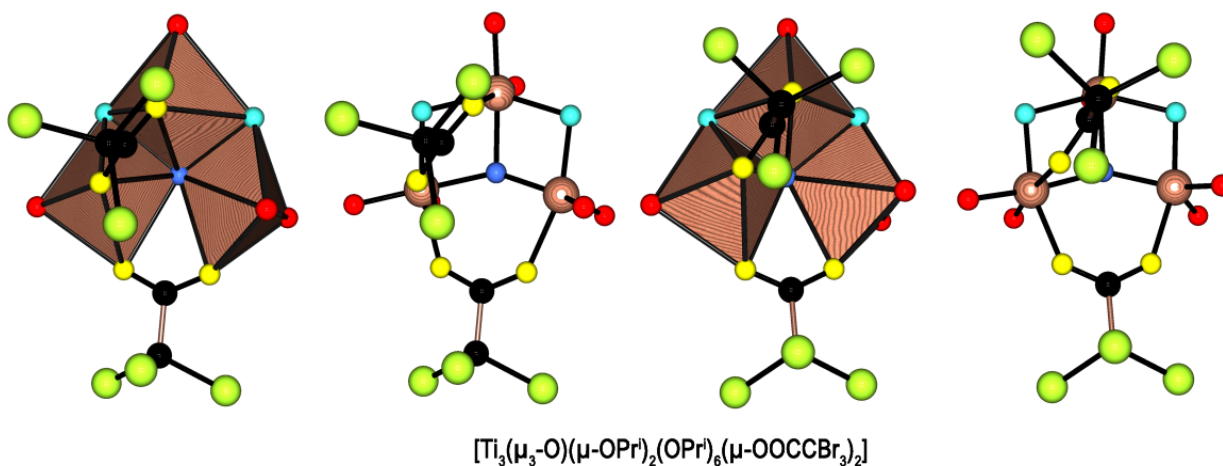


Figure III.43: Structure trimère $[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCBr}_3)_2]$ de type β_1 -anatasane (groupe spatial P2₁/c, $Z = 8$, P.M = 1223,89 g.mol⁻¹) identifiable dans la maille des cristaux (25). À gauche, trimère basé sur les atomes Ti1, Ti2 et Ti3. Pont μ_3 -oxo trigonal en bleu (Ti-O-Ti = 103, 107 et

147°, Ti-O = 186, 199 et 200 pm). Ponts μ -OOCCBr₃ en jaune (O-C-O = 129°, Ti-O = 209-210 pm en *trans* de μ -OPrⁱ et Ti-O = 218-222 pm en *trans* de η -OPrⁱ). Ponts μ -OPrⁱ symétriques en turquoise (Ti-O = 197-202 pm et Ti-O-Ti = 101-103°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 175-179 pm et Ti-O-C = 137-167°). À droite, trimère basé sur les atomes Ti4, Ti5 et Ti6. Ti- μ_3 -O-Ti = 104, 105 et 148°, Ti- μ_3 -O = 187, 196 et 201 pm, O-C-O = 129-130°, Ti- μ -OOC = 208-210 pm en *trans* de μ -OPrⁱ et Ti- μ -OOC = 219-222 pm en *trans* de η -OPrⁱ, Ti- μ -OPrⁱ = 197-204 pm et Ti-O-Ti = 101-103°, Ti-O = 177-179 pm et Ti-O-C = 137-174°. Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de brome en jaune-vert.

6.3 Caractérisation des cristaux (27)

a) diffraction des rayons X sur monocristal

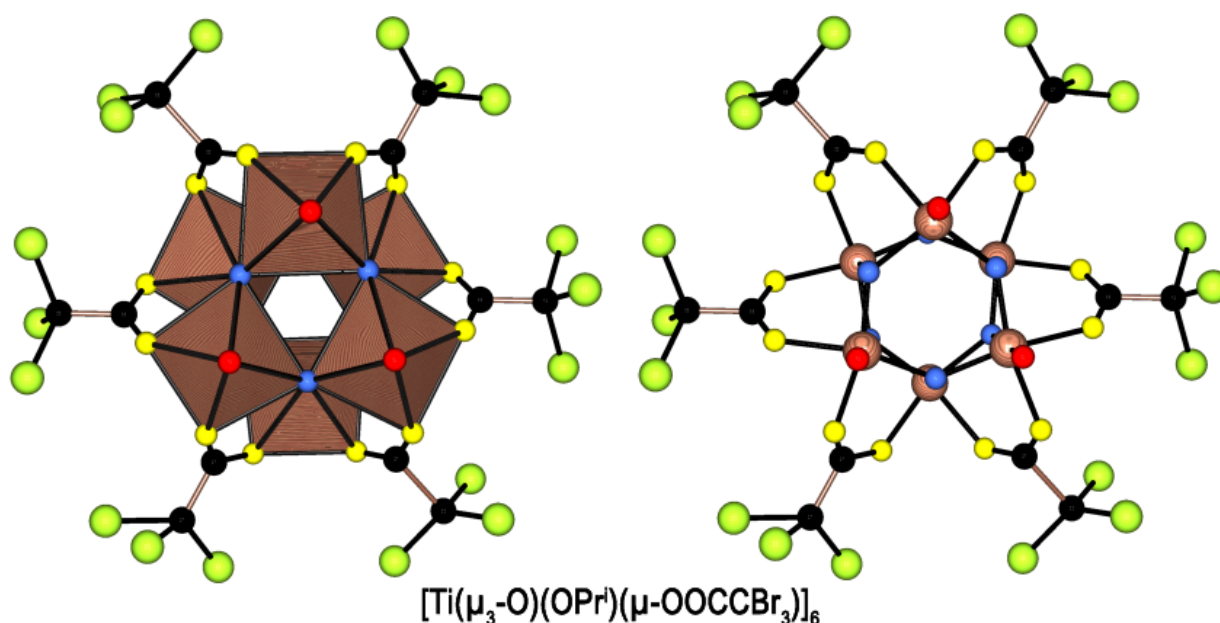


Figure III.44 : Structure hexamère $[\text{TiO}(\text{OR})(\text{OOCCBr}_3)]_6$ de type hexaprismane (groupe spatial P-1, Z = 2, P.M = 3381,94 g.mol⁻¹) identifiable dans la maille des cristaux (27). Ponts μ_3 -oxo de type trigonaux en bleu (2×Ti-O-Ti = 99-100°, 1×Ti-O-Ti = 132-135°, 2×Ti-O = 184-194 pm et 1×Ti-O = 216-221 pm). Ponts μ -OOCCBr₃ en jaune (Ti-O = 207-217 pm et O-C-O = 127-129°). Ligands η -OPrⁱ en rouge (Ti-O = 177-179 pm et Ti-O-C = 153-160°). Atomes de titane en bois, atomes de carbone en noir et atomes de brome en jaune-vert.

La taille du cristal (**27**) utilisé pour la diffraction était de 0,15x0,12x0,10 mm³. Le coefficient d'absorption de ce cristal est $\mu = 6.564 \text{ mm}^{-1}$ (raie MoK α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ avec monochromateur graphite). Les données RX ont été enregistrées à $T = 273(2) \text{ K}$ avec une gamme angulaire comprise entre 1,49° et 27,72°. Le composé cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace C2/c) avec les paramètres de maille: $a = 20,8660(9) \text{ \AA}$, $b = 18,0622(7) \text{ \AA}$, $c = 21,5037(6) \text{ \AA}$, $\beta = 93,708(2)^\circ$ correspondant à un volume de maille $V = 8087,5(6) \text{ \AA}^3$ ($Z = 4$, P.M = 2447,78 g.mol⁻¹, $\rho_{\text{calc}} = 2,010 \text{ g.cm}^{-3}$). 38107 réflexions ont été enregistrées et 4586 ont été sélectionnées car répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'affinement du facteur F^2 sur 269 paramètres a conduit aux facteurs d'accord suivants: $R = 0,2890$; $R_w = 0,6387$ et $\text{GOF} = 4,434$. Un groupement tribromométhyle présente un désordre structural sur deux positions avec un taux d'occupation de 50%.

La structure moléculaire de ce composé (figure III.44) correspond à une topologie hexaprismane avec quatre unités $[\text{Ti}(\mu_3\text{-O})(\text{OPr}^i)(\mu\text{-OOCCBr}_3)]_6$ centro-symétriques et équivalentes par maille. Le ligand tribromoacétate se comporte donc de ce point de vue de manière identique au ligand trichloroacétate. Les cristaux ayant été obtenus en quantité suffisante nous avons pu enregistrer leur spectre RMN ¹H et ¹³C en solution.

b) Étude RMN en solution

La figure III.45 montre le spectre RMN ¹H enregistré à 300 MHz des cristaux (**27**) en solution dans CDCl₃ identifiable par son signal à 7,26 ppm (singulet, CHCl_3). Des signaux d'isopropanol sont observés à 1,25 ppm [$\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$] et 4,14 ppm [$\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$]. Du toluène est aussi présent et caractérisé par un singulet à 2,35 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), un multiplet à 7,15 ppm (*o,p*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) et un multiplet à 7,24 ppm (*m*- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$). Le singulet à 5,29 ppm est attribuable à du dichlorométhane (CH_2Cl_2) résiduel. Pour le reste des signaux intenses, on observe une signature très simple. Un doublet unique à 1,38 ppm, $J = 6,25 \text{ Hz}$, correspond aux groupements méthyles des ligands isopropoxy [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)$]. Il lui est associé un unique septuplet à 5,14 ppm [$\text{Ti-OCH}(\text{CH}_3)_2$]. Notons que si cette espèce est bien présente en quantité, elle coexiste là encore avec d'autres espèces, comme le montrent les composantes larges et signaux fins peu intenses. Ce

spectre est donc en bon accord avec l'existence d'une espèce de topologie hexaprismane en solution.

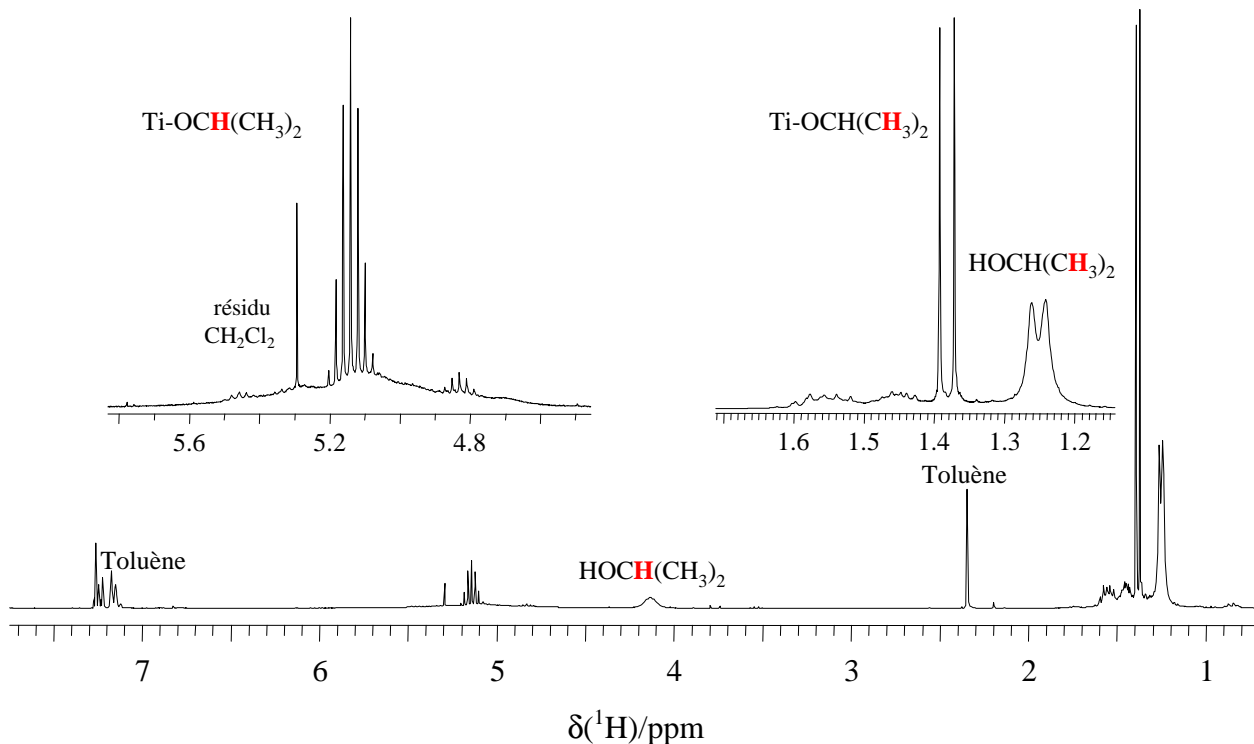


Figure III.45 : Spectre ^1H enregistré à 300 MHz après dissolution des cristaux (**27**) dans CDCl_3 et compatible avec la présence en solution d'une espèce de topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHBr}_3)]_6$.

La figure III.46 montre le spectre RMN ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**27**) dans CDCl_3 . Les signaux de l'isopropanol sont observés à 25,00 ppm [$\text{HOCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] et 65,37 ppm [$\text{HO}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] tandis que le toluène s'identifie par ses signaux à 21,48 ppm ($\text{C}_6\text{H}_5\underline{\text{C}}\text{H}_3$) ; 125,30 ppm (p - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) ; 128,22 ppm (m - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) et 129,03 ppm (o - $\underline{\text{C}}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) et 137,85 ppm ($\text{C}_5\text{H}_5\underline{\text{C}}\text{H}_3$). Le reste du spectre est cohérent avec une topologie hexaprismane caractérisée par des signaux isolés à 21,14 ppm [$\text{Ti-OCH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$] ; 74,31 ppm [$\text{Ti-O}\underline{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_3)_2$] ; 30,52 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Br}_3$) et 161,53 ppm ($\text{Ti-OOC}\underline{\text{C}}\text{Br}_3$).

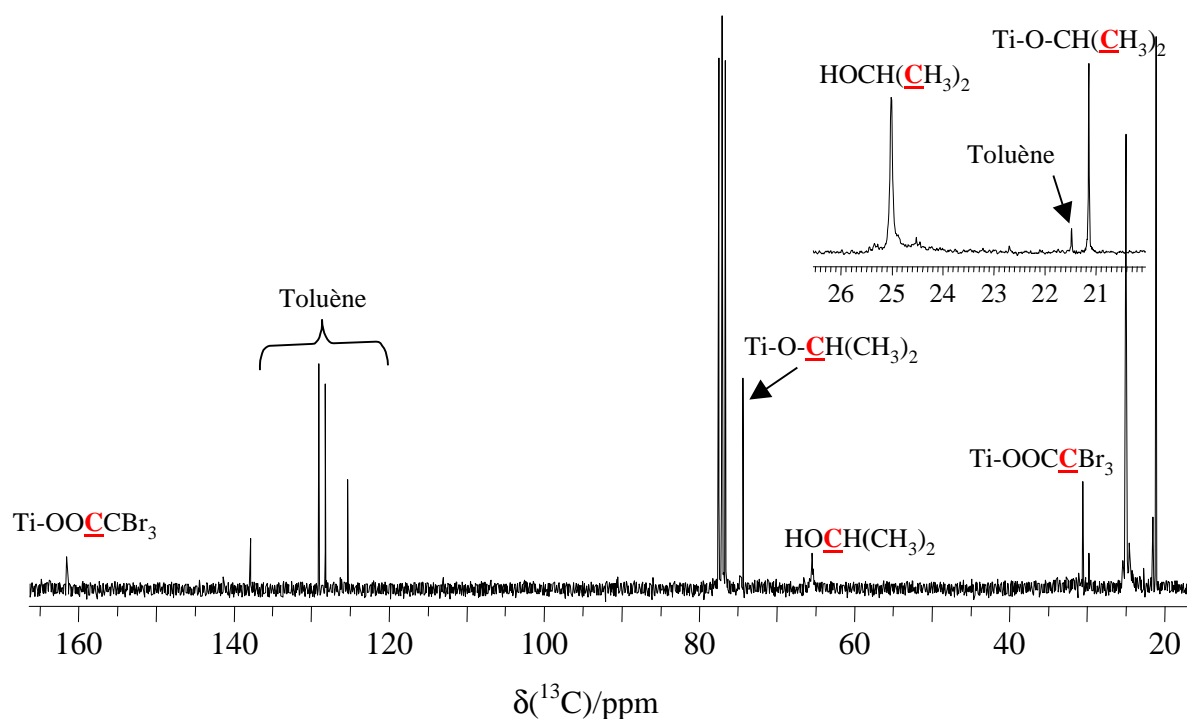
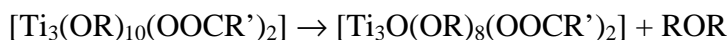


Figure III.46 : Spectre ^{13}C enregistré à 75 MHz après dissolution des cristaux (**27**) dans CDCl_3 et compatible avec la présence en solution d'une espèce de topologie hexaprismane $[\text{TiO}(\text{OPr}^i)(\text{OOCCHBr}_3)]_6$.

6.4 Discussion

Comme attendu le ligand tribromoacétate se comporte très différemment de son homologue trichloré. L'absence de phases cristallines par réaction entre l'acide trichloroacétique et les alcoxydes de titane et la caractérisation de trois structures par réaction entre l'acide tribromoacétique et les alcoxydes de titane illustre bien ce point. A ce propos on notera que les cristaux n'ont pu être obtenus qu'en travaillant avec de l'isopropoxyde de titane, les expériences à $R_m = 1/2$ ou $R_m = 1$ avec l'éthoxyde ou le n-butoxyde de titane n'ayant conduit qu'à des solutions transparentes. Une autre différence entre les deux acides vient de la possibilité d'obtenir des cristaux présentant la topologie β_1 -anatasane dès $R_m = 1/2$. Cette topologie semble toujours persister à $R_m = 1$ alors que pour ces conditions l'acide trichloroacétique conduit à la topologie α_2 -anatasane. Si l'on se réfère à la section 5, la formation de la topologie β_1 -anatasane peut très

facilement être expliquée à partir d'une topologie α -spirane $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_6(\mu\text{-OOCR}')_2]$ via une oxolation non-hydrolytique intramoléculaire :

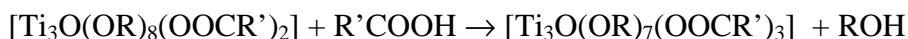


Ce schéma suggère une instabilité de la forme α -spirane lorsque $\text{R}' = \text{CBr}_3$, ce qui expliquerait que l'on n'observe à l'état solide que l'espèce oxo thermodynamiquement plus stable.

7. Conclusion

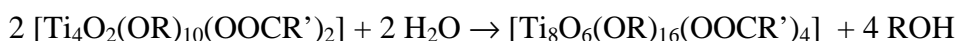
Grâce à cette étude très complète, nous avons appris que la réaction entre les alcoxydes de titane et les acides haloacétiques $\text{X}_n\text{CH}_{3-n}\text{COOH}$ conduisait principalement à neuf types de topologies. Nous proposons de grouper ces neuf topologies selon trois familles de la manière suivante :

i) Famille dérivant de la topologie spirane : α,β -spirane, α,β -anatasane, hexaprismane et birutilane. Nous avons déjà explicité le lien existant entre les topologies α -spirane et β -anatasane (section 6) d'une part, ainsi que le lien existant entre la topologie β -spirane et les topologies hexaprismane et birutilane d'autre part (section 5). Un autre point intéressant est que la topologie β_1 -anatasane possède un atome de titane en coordinence 5. L'addition nucléophile d'un troisième ligand carboxylate suivie d'une élimination d'un ligand OR terminal conduit alors logiquement à la topologie α -anatasane caractérisée pour $\text{R}' = \text{CCl}_3$:

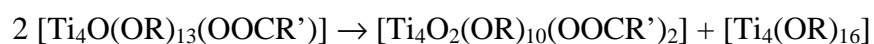


Cette addition pourrait être très bien inhibée pour cause d'encombrement stérique trop important lorsque $\text{R}' = \text{CBr}_3$ expliquant la différence de comportement entre les deux acides. Tout cela fait qu'il est parfaitement logique de regrouper ces six topologies au sein d'une même famille.

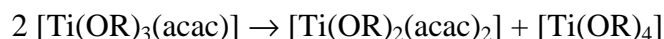
ii) Famille dérivant de la topologie butterflane : α,β -butterflane et dibutterflane. Il est en effet difficile d'établir un lien entre cette famille et la précédente en raison de la présence d'un pont μ_4 -oxo. Il existe en effet une filiation hydrolytique assez claire entre topologies α -butterflane et dibutterflane :



Nous proposons donc que la topologie α -butterflane nécessaire pour cette dimérisation pourrait provenir d'une dismutation de la topologie β -butterflane selon le schéma :



Ce chapitre n'apporte pas de preuves expérimentales qu'une telle dismutation soit possible. En revanche, de telles réactions de dismutation en solution ont clairement été mises en évidence par RMN ^1H dans le cas des monoacétylacétonates de titane [11]:



L'hypothèse si elle n'est pas démontrée dans le cas des carboxylates de titane est tout au moins très plausible et trouve de plus une justification théorique dans l'accroissement de symétrie (et donc par voie de conséquence d'entropie) qu'elle procure. La topologie β -butterflane avec sa symétrie ponctuelle C_1 et son groupe spatial P1 apparaît en effet assez « exotique » et donc instable par rapport à la topologie α -butterflane qui présente un centre d'inversion aussi bien à l'état moléculaire qu'à l'état solide.

iii) Famille dérivant de la topologie μ -dioctaèdrane. Nous n'avons vu dans ce chapitre qu'un seul exemple caractérisé par Pandey et al. [1]. Par analogie avec la transformation α -spirane \rightarrow β -spirane, on peut imaginer sans difficulté que cette topologie dérive d'une topologie sans molécules d'alcool coordonnées (et donc avec atomes de titane pentacoordinés) suivant le chemin réactionnel :



La formation de l'espèce présentant des atomes de titane en coordinence 5 pourrait à son tour impliquer une oxolation non-hydrolytique d'un complexe monosubstitué de « basse symétrie » au profit d'une espèce de symétrie plus élevée:



Ces espèces à basse coordinence du titane ne seraient stables qu'en solution et évolueraient spontanément vers des espèces hexacoordinées plus stables lors de la formation du cristal.

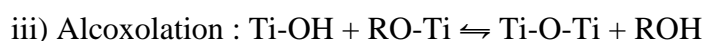
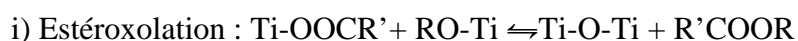
Nous pouvons donc affirmer qu'il existe une certaine « rationalité » dans cette chimie des dérivés haloacétates du titane(IV). Il convient donc maintenant de conclure en considérant de manière globale toutes les topologies étudiées dans les trois chapitres.

Références

- [1] A. Pandey, V. D. Gupta et H. Nöth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2000) 1351-1357
- [2] A.M. Richard et E.S. Hunter, *Teratology*, **53** (1996) 352-360
- [3] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81th edition., D.R. Lide Ed., Boca Raton : CRC Press, 2000-2001, (a) p. 8-46, (b) p. 8-52, (c) p. 8-55
- [4] D. D. Perrin, B. Dempsey et E. P. Serjeant, *pKa prediction for organic acids and bases*, Chapman & Hall, London (1981)
- [5] H. Senouci, Thèse, Université Louis Pasteur (2007)
- [6] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81th edition., D.R. Lide Ed., Boca Raton : CRC Press, 2000-2001, (a) p. 6-161, (b) p. 6-151, (c) p. 6-153
- [7] Y. W. Chen, W. G. Klemperer et C. W. Park, *Mat. Res. Symp. Proc.*, **271** (1992) 57-63
- [8] V. W. day, T. A. Eberspacher, W. G. Kemplerer, C. W. Park et F. S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8190-8192
- [9] D. A. Wright et D. A. Williams, *Acta Cryst B*, **24** (1968) 1107-1114
- [10] K. Watenpaugh et C. N. Caughlan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1967) 76-77
- [11] R. J. Errington, J. Ridland, W. Clegg, R. A. Coxall et J. M. Sherwood, *Polyhedron*, **17** (1998) 659-674

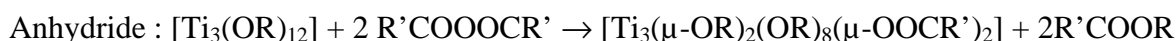
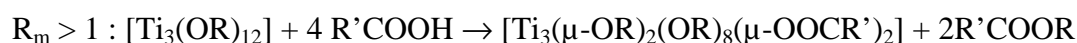
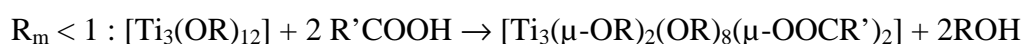
Conclusion générale

Grâce à cette étude nous avons appris que la réaction entre les alcoxydes de titane $Ti(OR)_4$ ($R = Et, Pr^n, Pr^i, Bu^n$ et Np) et les acides carboxyliques $R'COOH$ conduisait à une soixantaine de structures que l'on peut regrouper en 24 topologies (tableau C2). Il nous faut maintenant pour conclure ce travail proposer une filiation structurale claire entre ces différentes topologies et notre connaissance de la structure des alcoxydes de titane à l'état liquide ou en solution vue en introduction. Tout d'abord, rappelons qu'il existe des évidences expérimentales suggérant que la formation d'un pont oxo peut se faire selon trois voies différentes en fonction de la nature de l'espèce responsable de la condensation :



La première voie impliquant un groupement carboxylate monodentate est favorisée par un excès d'acide mais aussi par une bonne volatilité de l'ester formé qui déplacera l'équilibre vers la droite. La deuxième voie impliquant un ligand alcoxo est favorisée par une élévation de la température (reflux, conditions solvothérmiques) car les éthers sont généralement des espèces extrêmement volatiles. La troisième voie nécessite la présence d'eau, provenant soit de l'humidité atmosphérique, soit d'un excès d'acide réagissant sur de l'alcool présent en solution.

Parmi toutes les topologies regroupées dans le tableau C2, nous pouvons identifier la topologie α -spirane comme étant la plus proche de la structure trimère $[Ti_3(\mu-OR)_4(OEt)_8]$ proposée par Russo et Nelson. Comme le montre la figure C2 la topologie α -spirane découlerait d'une simple complexation des alcoxydes de titane pouvant se produire selon trois voies différentes selon les conditions expérimentales:



On remarquera que cette complexation doit logiquement démarrer par une isomérisation *trans/cis* de manière à introduire une certaine courbure dans le trimère préparant le système pour l'oxolation future. La coordination des groupements carboxylate permet évidemment de rigidifier le trimère en le stabilisant dans la configuration *cis*, l'empêchant ainsi de revenir en arrière.

Topologie	Stoechiométrie	R'
α -Spirane	$[\text{Ti}_3(\text{OR})_{10}(\text{OOCR}')_2]$	CCl_3^*
β_1 -Anatasane	$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$	$\text{H}^{[1]}, \text{Ph}^{[2]}, \text{CH}_2\text{CMe}_3^{[3]}, \text{CBr}_3^*$
β_2 -Anatasane	$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$	$\text{CH}_3^{[3]}$
α_1 -Anatasane	$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_7(\text{OOCR}')_3]$	$\text{CH}_3^{[4]}$
α_2 -Anatasane	$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_7(\text{OOCR}')_3]$	$\text{CCl}_3^{[5]}$
β_1 -Bianatasane	$[\text{Ti}_6\text{O}_3(\text{OR})_{14}(\text{OOCR}')_2]$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^*$
Hémicubane	$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_2]$	$\text{CPh}_3^{[4]}$
α -Bihémicubane	$[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_4]$	$\text{CH}_3^{[6]}$
β_1 -Bihémicubane	$[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_4]$	$\text{CH}_2\text{CMe}_3^{[3]}, \text{CCO}_2(\text{CO})_8\text{MoCp}^{[7]}$
β_3 -Bihémicubane	$[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_{14}(\text{OOCR}')_2]$	$\text{Ph}^{[8]}$
Tétrahémicubane	$[\text{Ti}_{12}\text{O}_{12}(\text{OR})_{18}(\text{OOCR}')_6]$	$\text{CH}_2\text{Ph}^{[4]}$
β -Spirane	$[\text{Ti}_3(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_4]$	CCl_3^*
Hexaprismane	$[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OR})_6(\text{OOCR}')_6]$	$\text{H}^{[9]}, \text{CH}_3^{[10]}, \text{Ph}^{[11]}, \text{CH}_2\text{Br}^*, \text{CH}_2\text{Ph}^{[4]}, \text{CHCl}_2^{[5]}, \text{CHMe}_2^{[3]}, \text{CHPh}_2^{[4]}, \text{CMe}_3^{[12]}, \text{CCl}_3^*, \text{CBr}_3^*, \text{C}_6\text{H}_4\text{OPh}^{[13]}$
Birutilane	$[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{OR})_8(\text{OOCR}')_8]$	$\text{CH}_3^{[14]}, \text{CH}=\text{CH}_2^{[15]}, \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2^{[15]}, \text{Ph}^{[16]}, \text{CH}_2\text{Cl}^*, \text{CH}_2\text{Br}^*, \text{CHBr}_2^*, \text{CMe}_2\text{Br}^{[17]}$
α -Butterflane	$[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_{10}(\text{OOCR}')_2]$	$\text{H}^{[18]}, \text{Ph}^*$
β -Butterflane	$[\text{Ti}_4\text{O}(\text{OR})_{13}(\text{OOCR}')]$	CH_2Cl^*
Dibutterflane	$[\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OR})_{16}(\text{OOCR}')_4]$	CH_2Cl^*
Superutilane	$[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_6(\text{OOCR}')_6]$	$\text{CH}=\text{CH}_2^{[15]}, \text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2^{[15]}$
Cubane	$[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OR})_4(\text{OOCR}')_4]$	$\text{CPh}_3, \text{CCO}_3(\text{CO})_9^{[19, 20]}, \text{CCO}_2(\text{CO})_8\text{Mo}(\text{W})\text{Cp}^{[21]}$
μ -Dioctaèdrane	$[\text{Ti}_2\text{O}(\text{OR})_2(\text{OOCR}')_4(\text{ROH})_2]$	$\text{CCl}_3^{[5]}$
Octacyclane	$[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR}')_{16}]$	$\text{C}_6\text{F}_5^{[22]}$
Nonacyclane	$[\text{Ti}_9\text{O}_8(\text{OR})_4(\text{OOCR}')_{16}]$	$\text{C}(\text{Me})=\text{CH}_2^{[15]}$
Brucitane	$[\text{Ti}_4\text{O}_2(\text{OR})_4(\text{OOCR}')_2\text{E}_2]$	$\text{CPh}_3, \text{E} = \text{e}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\text{O})\text{Me}_2^{[15]}$
β -Dibrucitane	$[\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OR})_{12}(\text{OOCR}')_2\text{E}_2]$	$\text{CPh}_3^*, \text{E} = \text{Me}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\text{O})\text{Me}_2^*$

Tableau C2 : Les 24 topologies étudiées dans cette thèse, obtenues par réaction entre des acides carboxyliques R'COOH ou leurs anhydrides avec des alcoxydes de titane Ti(OR)₄.

L'astérisque indique une structure obtenue dans ce travail. Les autres numéros font référence aux publications listées à la fin de cette conclusion.

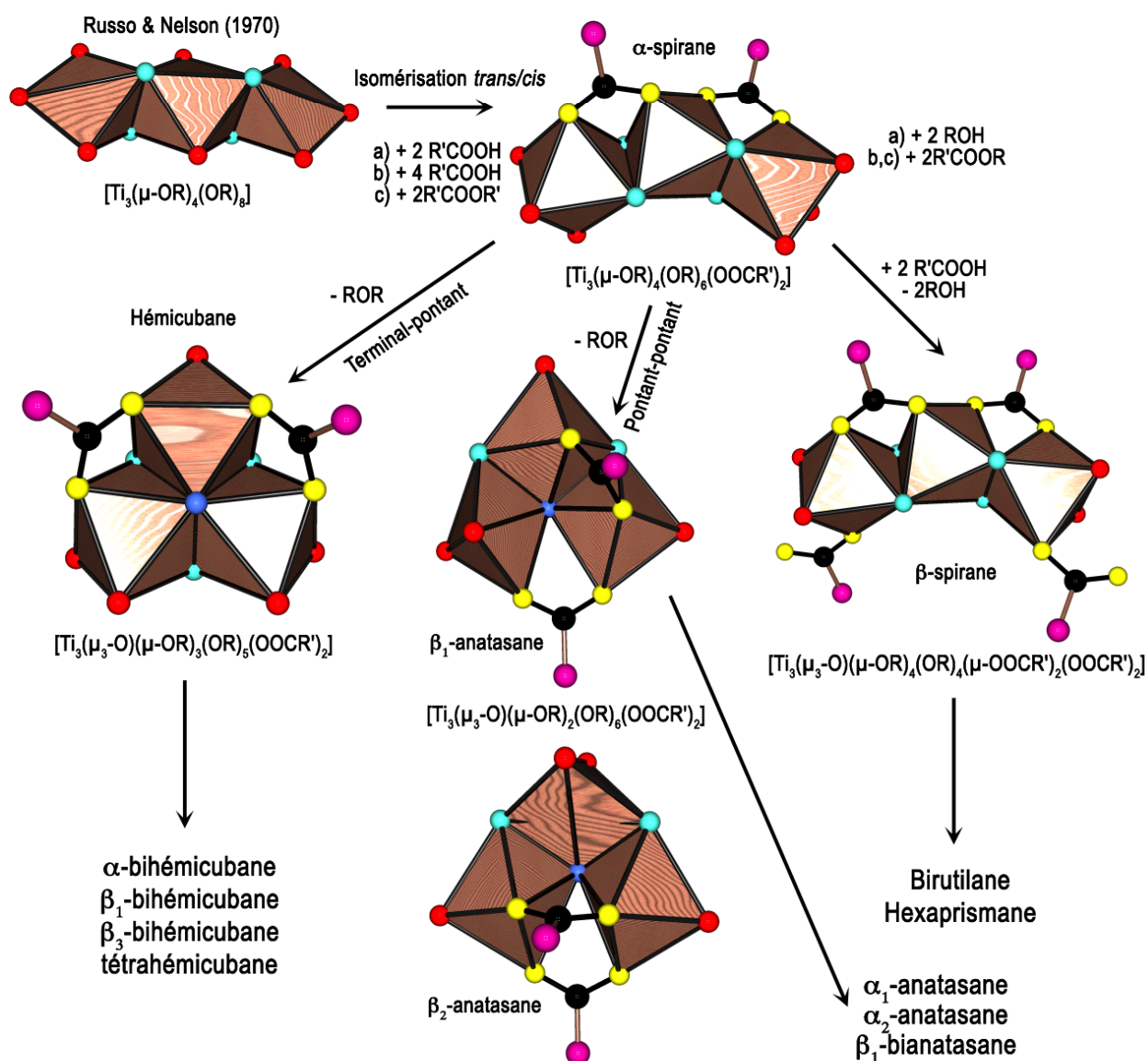
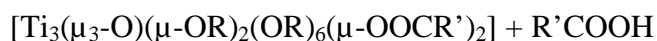


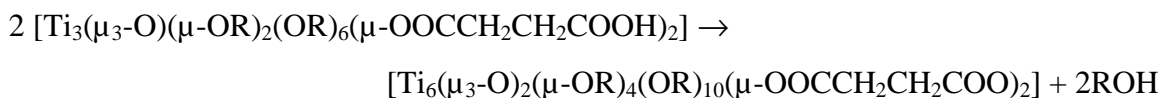
Figure C2 : Filiation structurale (voir texte) entre la structure de Russo et Nelson établie par diffusion de la lumière en solution et les structures trimères ainsi que leurs dérivés des poly-oxo-alcoxo-carboxytitanates identifiées par diffraction des rayons X sur monocristal. On couvre de la sorte 14 des 24 topologies regroupées dans au tableau C2.

On notera que la filiation structurale entre la structure de Russo et Nelson compatible avec les mesures d'anisotropie moléculaire et la topologie α -spirane apparaît ici particulièrement claire puisque l'on conserve les 4 ponts μ -alcoxo. En revanche, si l'on cherche à adopter le point de vue de Martin et Winter basé sur une forme cyclique $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OR})_3(\text{OR})_9]$ et compatible avec les seuils XANES, il faut faire un peu plus de « gymnastique ». La première étape serait alors l'ouverture de l'anneau obtenue en brisant un pont μ -alcoxo suivie de la formation de deux nouveaux ponts après addition nucléophile des groupements carboxylate. On notera aussi que le passage par cette topologie α -spirane ne présentant que des atomes de titane hexacoordinés est en bon accord avec les observations XANES et EXAFS faites sur des solutions d'alcoxydes de titane mises en présence d'acide acétique [23]. Comme le montre le tableau C2, cette topologie α -spirane n'a été caractérisée que pour $\text{R}' = \text{CCl}_3$ au moyen d'une forme anhydride. Elle manque donc clairement de stabilité dans les cas où l'on utilise les formes acides $\text{R}'\text{COOH}$, et si ce dernier n'est pas en excès, l'évolution spontanée par oxolation non hydrolytique intramoléculaire vers des topologies moins étendues dans l'espace semble logique. Vu la stabilité des ponts μ -carboxylate, il est tout aussi logique que l'oxolation implique une élimination d'éther favorisée par le rapprochement des fonctions OR initié par la transition entre un trimère de forme linéaire et un trimère de forme coudée. En raison de la labilité des ponts μ -OR, on doit s'attendre à ce que cette élimination d'éther implique soit deux groupements terminaux η -OR aboutissant à la topologie hémicubane isolée uniquement avec $\text{R}' = \text{CPh}_3$, soit un groupement η -OR et un groupement μ -OR aboutissant à la topologie β_1 -anatasane. Le tableau C2 montre que c'est cette dernière possibilité qui est favorisée sur le plan statistique et que l'isomérisation vers la topologie β_2 -anatasane où l'atome pentacoordiné se trouve en milieu de chaîne est peu favorable puisqu'on ne l'observe que dans le cas où $\text{R}' = \text{Me}$. L'existence de deux isomères β -anatasane avec un atome de titane pentacoordiné explique aussi très bien le passage possible vers deux isomères complètement hexacoordinés après substitution/addition d'un troisième ligand carboxylate :

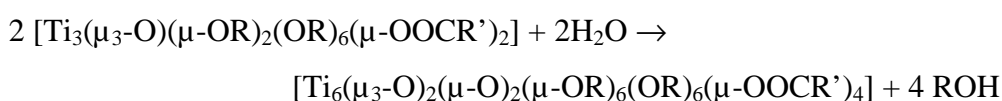


Cette addition pourrait bien être très inhibée pour cause d'encombrement stérique trop important lorsque $\text{R}' = \text{CBr}_3$, expliquant la différence de comportement entre les deux acides tribromoacétique et trichloroacétique. Dans le cas de l'acide succinique ($\text{R}' = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) la

présence de deux fonctions carboxyliques supplémentaires autorise une dimérisation pour conduire à la topologie β_1 -bianatasane selon le schéma :



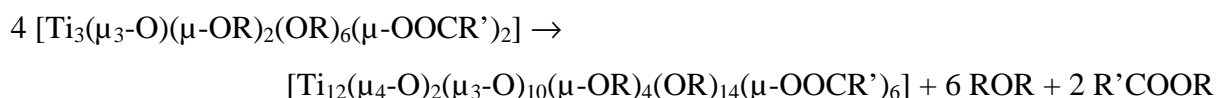
Du côté hémicubane, cette structure ne s'observe isolée que dans le cas d'un ligand fortement encombré ($\text{R}' = \text{CPh}_3$). Lorsque l'encombrement stérique diminue, on la retrouve sous une forme condensée deux ou quatre fois. Ainsi pour $\text{R}' = \text{Me}$ on observe le dimère à ponts μ -oxo de topologie α -bihémicubane formé très probablement par hydrolyse (réaction très lente):



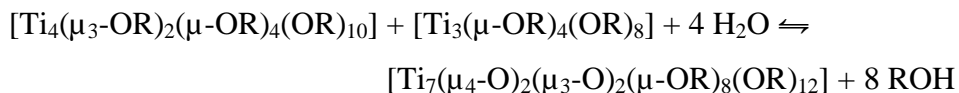
Pour $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Bu}^t$ ou $\text{CCO}_2(\text{CO})_8\text{MoCp}$ la réaction d'hydrolyse trop lente est concurrencée par l'éthéroxolation aboutissant au partage d'une arête (topologie β_1 -bihémicubane):



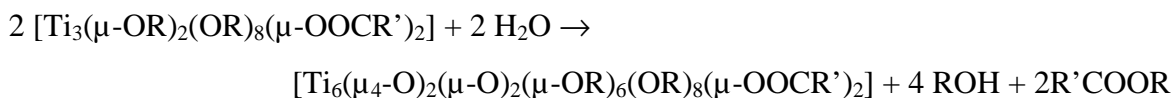
Pour $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Ph}$, le faible encombrement stérique permet de partager un plus grand nombre d'arêtes autorisant la formation de la topologie tétrahémicubane :



Ce dernier schéma suggère que les deux ponts μ_4 -oxo se forment par estéroxolation, les six ponts μ_3 -oxo étant classiquement obtenus par éthéroxolation. Le cas de la topologie β_3 -bihémicubane avec $\text{R}' = \text{Ph}$ ne peut être traité de la sorte puisqu'on l'obtient indirectement via la formation de $[\text{Ti}_7(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})_2(\mu\text{-OR})_8(\text{OR})_{12}]$. Bien que le mécanisme de formation de cette dernière espèce soit inconnu, il est légitime de penser qu'on l'obtient après hydrolyse et condensation d'une forme tétramère $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_{10}]$ avec une forme trimère $[\text{Ti}_3(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_8]$ (connues pour être en équilibre en solution) selon le schéma :

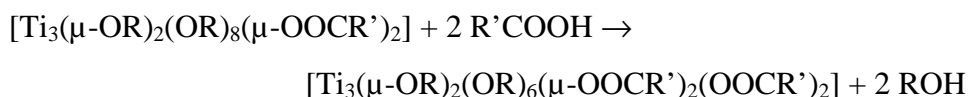


L'acide benzoïque agirait ainsi en complexant la forme trimère à gauche de cet équilibre via la formation de la topologie α -spirane. Ceci entraînerait une dépolymérisation de la forme tétramère et une réorientation de la condensation vers la topologie β_3 -bihémicubane :

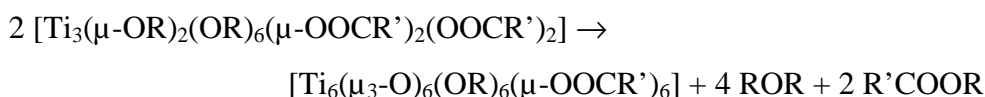


En accord avec les schémas précédents, les deux ponts μ_4 -oxo se formeraient par estéroxolation tandis que les deux ponts μ -oxo seraient obtenus par alcoxolation.

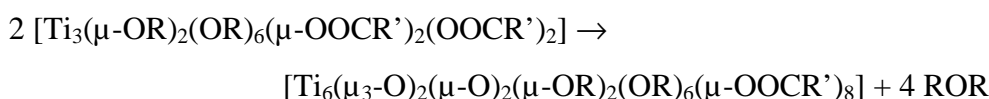
La topologie β -spirane dériverait pour sa part très facilement de la complexation ($R_m > 1$) de la topologie α -spirane via le schéma réactionnel :



Nous avons avancé des arguments expérimentaux suggérant que cette topologie β -spirane jouait un rôle pivot dans la formation des topologies hexaprismane et birutilane via un schéma de condensation non-hydrolytique mixte de type estéroxolation/éthoroxolation:



pour ce qui concerne la topologie hexaprismane et de type:



pour ce qui concerne la topologie birutilane. La facilité à former l'ester par réarrangement intermoléculaire serait donc le critère qui ferait basculer le système lors de la cristallisation vers l'une des deux topologies. Notons aussi que nous avons pu constater qu'avec $\text{R}' = \text{CH}_2\text{Br}$, ces réactions devaient être réversibles puisque nous avons vu que les deux topologies pouvaient se transformer l'une dans l'autre en solution dans CDCl_3 et en présence d'alcool. Avec $\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$, les réactions seraient en revanche plutôt irréversibles.

On constate donc parmi les 24 topologies du tableau, 14 formeraient une même famille et dériveraient de manière logique de la complexation d'une forme trimère linéaire de type Russo et Nelson (figure C2). Les 10 topologies restantes définissant également une famille dérivant de manière logique de la structure di- μ -alcoxo établie pour $\text{Ti}(\text{ONp})_4$ en solution par RMN et par diffraction des rayons X à l'état solide (figure C3). Pour un rapport $R_m < 1$, il est facile d'envisager une addition d'un ligand carboxylate:



La plausibilité de cet intermédiaire réactionnel qui reste encore à caractériser tient au fait que l'on connaît au moins une topologie (μ -dioctaédrane) présentant des molécules d'alcool coordonnées et que l'on obtient une structure où tous les atomes de titane sont en coordinence six en accord avec

les données XANES/EXAFS. Une fois ce point admis, la topologie β -butterflane par estéroxylation entre deux dimères orientés à angle droit selon le schéma :

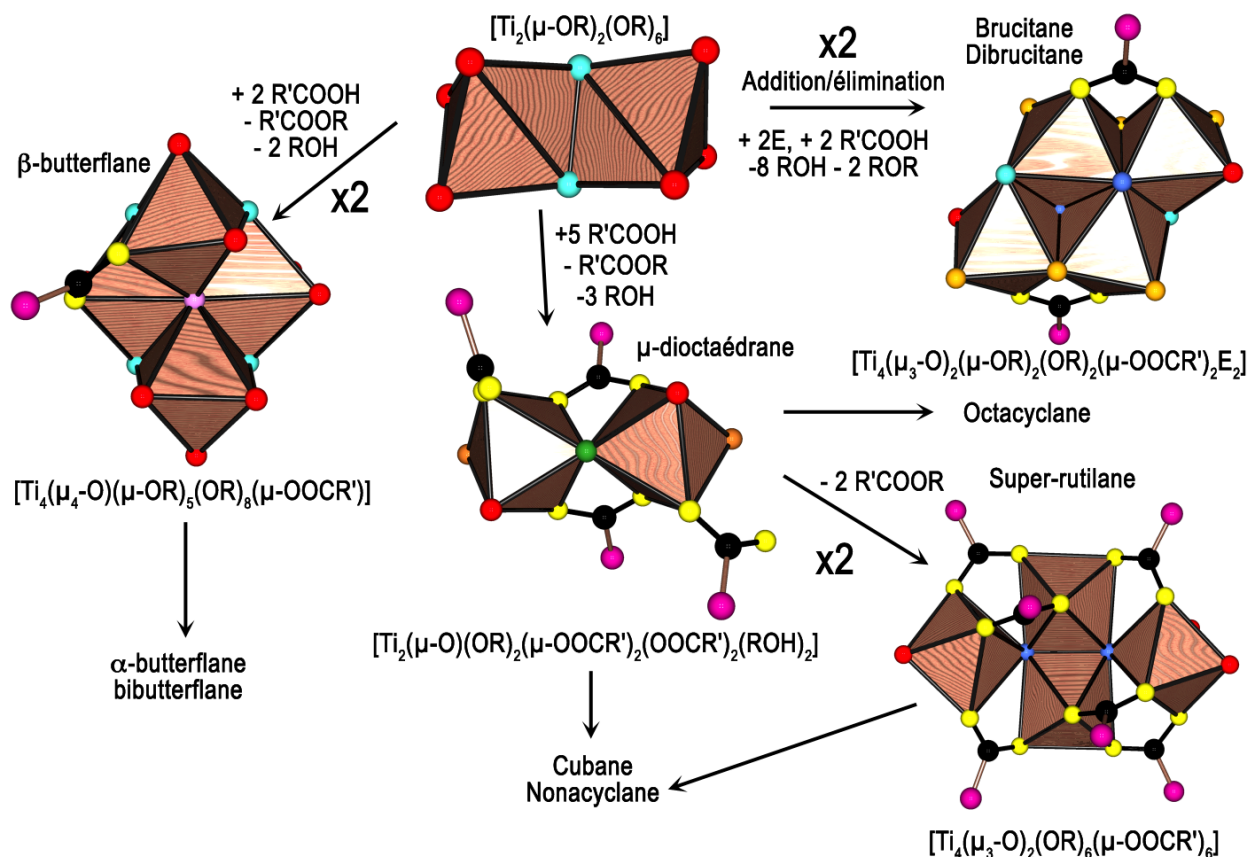
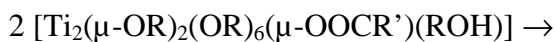
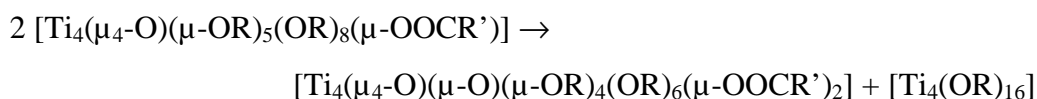


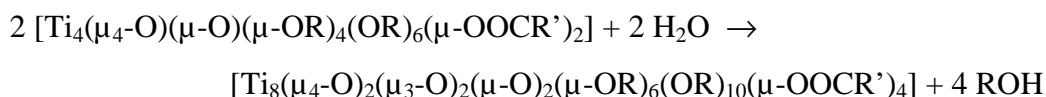
Figure C3 : Filiation structurale (voir texte) entre structures dimères et tétramères ainsi que leurs dérivés des poly-oxo-alcoxo-carboxytitanates identifiées par diffraction des rayons X sur monocristal. On couvre de la sorte 10 des 24 topologies regroupées dans au tableau C2.

Sur le plan mécanistique, On remarquera que la topologie tétramérique $[\text{Ti}_4(\mu_3\text{-OR})_2(\mu\text{-OR})_4(\text{OR})_{10}]$ adoptée par les alcoxydes $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ et $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ à l'état solide peut être facilement obtenue en associant en parallèle deux dimères $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$ pentacoordinés avec transformation par addition nucléophile de deux ponts $\mu\text{-OR}$ en ponts $\mu_3\text{-OR}$ et transformation de deux ligands terminaux en ponts $\mu\text{-OR}$ pour assurer l'hexacovalence du titane. Par rapport à ce

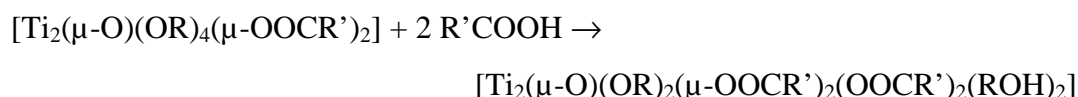
mécanisme très plausible, la formation de la topologie β -butterflane procéderait de la même manière avec juste une orientation perpendiculaire et non plus parallèle des deux dimères. Il y aurait alors toujours création d'un pont μ_3 -OR à partir d'un pont μ -OR, ce dernier donnant naissance au pont μ_4 -oxo après condensation avec un ligand carboxylate. Le départ subséquent des deux molécules d'alcool coordonnées créerait alors les deux ponts μ -OR manquants. Comme indiqué au chapitre III, la topologie α -butterflane pourrait provenir d'une dismutation de la topologie β -butterflane selon le schéma :



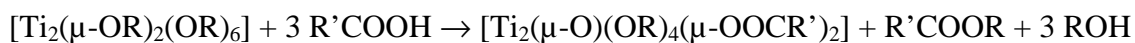
Enfin, une filiation hydrolytique assez claire semble exister entre topologies α -butterflane et dibutterflane :



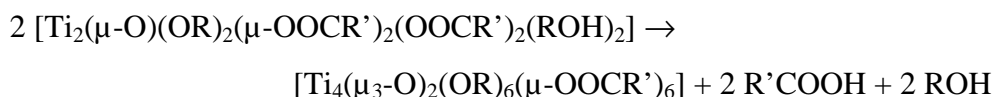
Lorsque l'acide se trouve en plus grande quantité ($R_m > 1$), il semble logique d'utiliser comme point de départ la topologie μ -dioctaédrane isolée à l'état solide avec $R' = \text{CCl}_3$. Cette topologie contenant des ligands carboxylate monodentates dérive sûrement, comme on l'a déjà vu dans le cas des topologies α, β -spirane, d'un intermédiaire pentacoordiné contenant quatre ligands OR terminaux :



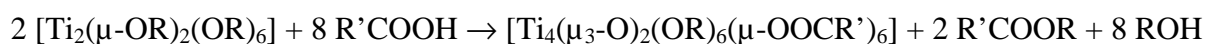
La formation du pont μ -oxo présent dans cet intermédiaire proviendrait d'une estéroxolation favorisée par l'excès d'acide :



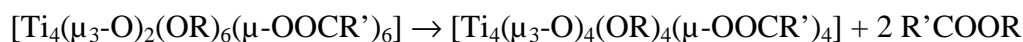
Ayant établi une filiation avec l'alcoxyde de titane non complexé, il est possible de faire dériver la topologie super-rutilane d'une dimérisation de cette topologie μ -diocatèdrane par élimination de deux molécules d'alcool provoquée par la transformation des deux ponts μ -oxo en ponts μ_3 -oxo :



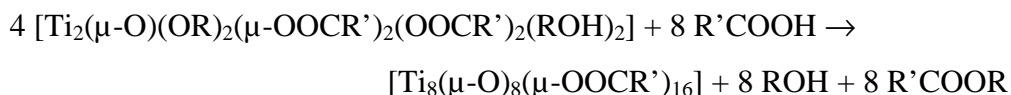
Si l'on préfère éviter le passage par la topologie μ -dioctaédrane, il est aussi possible d'écrire de manière plus globale :



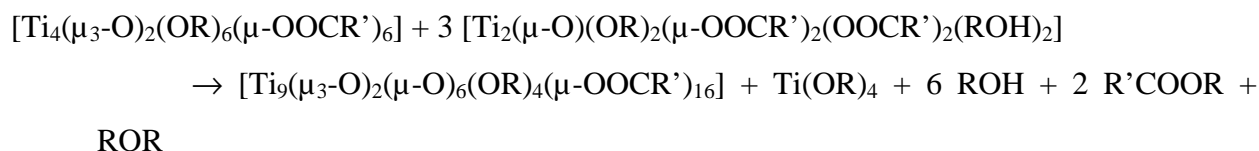
Pour la forme cubane, une estéroxolation intramoléculaire à partir de la topologie super-rutilane nous semble toute indiquée :



La topologie μ -dioctaèdre nous semble être aussi à l'origine de la forme octacyclane selon le schéma :

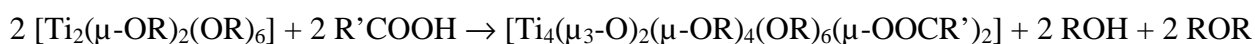


En revanche, les choses apparaissent un peu plus complexes pour la topologie nonacyclane. Si la participation de la topologie super-rutilane semble évidente, la formation du collier à pentaoctaédrique ne peut être obtenue qu'avec des dimères. Le plus logique semble donc être d'invoquer une dismutation selon le schéma :

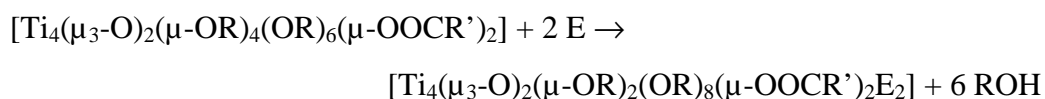


Le fait que nous n'ayons pu reproduire cette synthèse malgré de nombreux essais tient très probablement à cette complexité puisqu'il faudrait faire intervenir deux estéroxolations et une étheroxolation afin de créer les trois ponts μ -oxo manquants.

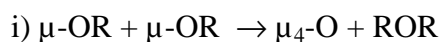
Les deux dernières topologies de type brucitane et dibrucitane du tableau C2 sont un peu à part puisqu'elles font intervenir un ligand énolate formé *in situ* par condensation entre trois molécules d'acétone. Néanmoins, elles semblent bien être cohérentes avec l'ensemble en raison de leur cœur $\{\text{Ti}_4\text{O}_{16}\}$ commun aux alcoxydes $[\text{Ti}_4(\text{OR})_{16}]$ (R = Me, Et). Pour la forme brucitane, les deux ponts μ_3 -oxo pourraient être formés via deux étheroxolations intermoléculaires impliquant un pont μ -OR et un ligand OR terminal après association en parallèle de deux unités $[\text{Ti}_2(\mu\text{-OR})_2(\text{OR})_6]$:



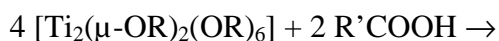
La complexation par deux ligands énolate tridentates (E) interviendrait alors dans un second temps aboutissant au produit final:



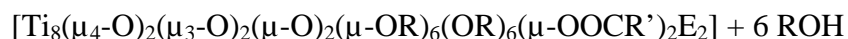
La topologie dibrucitane se formerait selon un schéma similaire mais plus complexe impliquant les trois type d'étheroxolation possibles :



Le schéma global serait dans ces conditions le suivant :



La complexation par deux ligands énoate tridentates (E) intervenant ici aussi dans un second temps pour aboutir au produit final:



Les figures C2 et C3 ainsi que les différents schémas réactionnels associés nous permettent ainsi de proposer pour chaque espèce du tableau C2 un nom, une filiation structurale à partir d'un alcoxyde de titane non modifié chimiquement et un bilan stoechiométrique de ses conditions de formation. Notre but est donc atteint en proposant au lecteur de ce travail une grille de décodage simple et cohérente de toutes les structures de poly-oxo-alcoxo-carboxytitanates isolées à ce jour. Bien évidemment, nous ne prétendons pas que cette grille de lecture soit la meilleure possible, mais juste qu'elle est en bon accord avec les données expérimentales dont nous disposons à ce jour sur ce type de système. Il en existe sûrement d'autres qui satisfont aussi à ce critère et l'avenir devra nous dire quelles sont les filiations abusives en proposant d'autres chemins réactionnels plus plausibles. Le cadre étant maintenant à peu près bien défini, un énorme travail de caractérisation spectroscopique en solution reste à faire pour démontrer ou infirmer pas à pas chacune de nos propositions. Nous laissons ce travail à d'autres personnes plus qualifiées en espérant leur avoir grandement simplifié le travail.

Références

- [1] T.J. Boyle, R.P. Tyner, T.M. Alam, B.L. Scott, J.W. Ziller et B.G. Potter, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 12104-12112
- [2] I. Mijatovic, G. Kickelbick, M. Puchberger et U. Schubert, *New J. Chem.*, **27** (2003) 3-5.
- [3] T.J. Boyle, R.P. Tyner, T.M. Alam, B.L. Scott, J.W. Ziller et B.G. Potter, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **121** (1999) 12104-12112
- [4] H. Senouci, Thèse, Université Louis Pasteur (2007)
- [5] A. Pandey, V.D. Gupta et H. Nöth, *Eur. J. Chem.*, (2000) 1351-1357.
- [6] S. Doeuff, Y. Dromzee et C. Sanchez, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **308** (1989) 1409-1412.
- [7] X. Lei., M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **16** (1997) 5289-5301.
- [8] I. Mijatovic, G. Kickelbick et U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001) 1933-1935.
- [9] T.J. Boyle, T.M. Alam, C.J. Tafoya et B.L. Scott, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 5588-5594
- [10] R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann et M.C. Henrique Baptista Goncalves, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 2285-2287
- [11] P.S. Ammala, S.R. Batten, C.M. Kepert, L. Spiccia, A.M. van den Bergen et B.O. West, *Inorg. Chim. Acta*, **353** (2003) 75-81.
- [12] P. Piszczek, A. Grodzicki, M. Richert et A. Wojtczak, *Inorg. Chim. Acta*, **357** (2004) 2769-2775.
- [13] R. Papiernik, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann et M.C. Henrique Baptista Goncalves, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1998) 2285-2287
- [14] I. Gautier-Luneau, A. Mosset et J. Galy, *Z. Krist.*, **180** (1987) 83-95
- [15] B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick et U. Schubert, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2732-2740
- [16] P. S. Ammala, S. R. Batten, C. M. Kepert, L. Spiccia, A. M. van den Bergen et B.O. West, *Inorg. Chim. Acta*, **353** (2003) 75-81
- [17] G. Kickelbick, D. Holzinger, C. Brick, G. Trimmel et E. Moons, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 4382-4389
- [18] U. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3701-3715
- [19] X. Lei, M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **15** (1996) 3779-3781.
- [20] X. Lei., M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **16** (1997) 5289-5301.
- [21] H. Shimomura, X. Lei, M. Shang et T.P. Fehlner, *Organometallics*, **16** (1997) 5302-5311.

[22] H. Barrow, D. A. Brown, N. W. Alcock, H. J. Clase et M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1995) 1231-1232

[23] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, *Solid State Ionics*, **32-33** (1989) 633-638.3

Annexe

RMN du solide, remarques générales

Pour obtenir un spectre RMN ^{13}C à l'état solide, on utilise la technique de transfert de polarisation, (des spins abondants ^1H aux spins rares ^{13}C), en rotation à l'angle magique (CP-MAS). Les informations structurales fournies par ce spectre, obtenu sur le composé à l'état de poudre microcristalline sont alors directement comparables à celles obtenues par Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal. La RMN sur poudre peut révéler la présence éventuelle de plusieurs phases cristallines distinctes, que la DRX sur monocristal ne peut pas révéler. Si une structure cristalline unique est présente, les informations de symétrie obtenues par RMN du solide et par DRX doivent concorder, alors que les spectres RMN en solution peuvent montrer une symétrie plus haute, générée par les mouvements moléculaires en milieu liquide.

Remarque : les intégrations des signaux d'un spectre ^{13}C ne peuvent pas être comparées directement sans précaution dans un but de dénombrement de sites inéquivalents. D'un type de groupement CH_x à un autre, beaucoup de paramètres sont différents (temps de relaxation ^{13}C , mais aussi temps de relaxation des ^1H qui sont sources du transfert de polarisation, temps de montée de polarisation...) si bien qu'il n'y a pas proportionnalité entre nombres de spins résonants et amplitude du signal. Par contre on pourra généralement comparer de manière significative les aires relatives de signaux correspondant à des groupements de même type, ayant des environnements semblables (les signaux des méthyles de plusieurs groupements isopropoxy inéquivalents par exemple).

Conditions expérimentales adoptées pour les mesures RMN

RMN en solution :

Pour tous les échantillons solubles, les spectres unidimensionnels ^1H et ^{13}C (découplé ^1H et DEPT) ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance-300, opérant à 300,17 MHz en ^1H et 75,48 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 5 mm, avec des paramètres standard (passeur d'échantillons automatisé).

Concernant les structures obtenues par réaction de l'acide monobromoacétique avec l'isopropoxyde de titane, le mélange d'espèces obtenu en solution dans CDCl_3 a été caractérisé par deux techniques RMN bidimensionnelles, COSY et DOSY. Ces expériences ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance-500, opérant à 500,13 MHz en ^1H et 125,70 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde à gradient $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 5 mm.

Paramètres expérimentaux pour la COSY : cette expérience de corrélation scalaire ^1H - ^1H a été obtenue avec une séquence d'impulsion de type gs-DQFCOSY (Double Quantum Filtered CORrelation SpectroscopY) [1,2], avec 8 scans, un temps de répétition égal à 2 s et 512 incréments en dimension indirecte, soit un temps d'acquisition de 2 h 16 min.

Paramètres expérimentaux pour la DOSY : pour cette expérience de mesure par RMN ^1H du coefficient de diffusion translationnel, la température a été réglée à 298K et aucune rotation n'a été appliquée au tube RMN. L'expérience a été menée avec une séquence d'impulsion de type PFGSTE (Pulse-Field Gradient STimulated Echo), avec gradients bipolaires [3]. Durée de gradient bipolaire (deux fois 750 μs) et temps de diffusion (200 ms) ont été optimisées. Le temps d'acquisition total de l'expérience est 4h 50 min. Le spectre DOSY a été généré grâce au logiciel NMRNotebook, module DOSYTM, développé par la compagnie NMRTec., qui permet d'obtenir la dimension indirecte, de diffusion, par des algorithmes adaptés, tels que transformée de Laplace inverse et entropie maximum [4].

RMN du solide :

Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS ont tous été acquis sur un spectromètre Avance-300, opérant à 300,33 MHz en ^1H et 75,52 MHz en ^{13}C , équipé d'une sonde H-X 4 mm. La fréquence de rotation adoptée est 10 kHz (rotors 4 mm standard). Le mode de découplage ^1H choisi correspond à une séquence de découplage composite, Spinal64 [5]. Les valeurs des autres paramètres sont typiquement :

Nombre de scans	2048
Temps de répétition	5 s
Préparation ^1H	ν_{RF} : 53 kHz, t_{90° : 4,8 μs
Contact :	$\nu_{\text{RF}}(^1\text{H})$: 53 kHz ; $\nu_{\text{RF}}(^{13}\text{C})$: 63 kHz ; temps de contact : 2,5 ms
Découplage (spinal64)	$\nu_{\text{RF}}(^1\text{H})$: 90 kHz, $t_{195^\circ} = 6 \mu\text{s}$

Références

- [1] A. A. Shaw, C. Salaun, J.-F. Dauphin and B. Ancian, *J. Magn. Reson.*, **A 120** (1996) 110-115
- [2] B. Ancian, I. Bourgeois, J.-F. Dauphin & A.A. Shaw, *J. Magn. Reson.*, **A 125** (1997) 348-354
- [3] J.E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 2523
- [4] R. M. Cotts, M.J.R. Hoch, T. Sun, J.T. Marker, *J. Magn. Reson.*, 252 (1989) ; R. Johnson, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **34**(1999) 203
- [5] B. M. Fung, A. K. Khitrin and Konstantin Ermolaev, *J. Magn. Reson.*, **142** (2000) 97–101