

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

**Chimie de la Matière Complexe**

**UMR 7140**

# THÈSE

présentée par :

**Clément CHAUMONT**

soutenue le : **18 septembre 2014**

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

Discipline/ Spécialité : Chimie

## **Vers la conception de matériaux hybrides colorés à base de titane(IV)**

**THÈSE dirigée par :**

**M HENRY Marc**

Professeur, Université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mme ROZES Laurence**  
**Mme STEUNOU Nathalie**

Professeur, Université Pierre et Marie Curie  
Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

**MEMBRE DU JURY :**

**Mme VIART Nathalie**

Professeur, Université de Strasbourg







*« Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »*

*Léonard De Vinci*



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, le Professeur Marc Henry, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet ambitieux au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire de l'Etat Solide. Je salue son enthousiasme, sa disponibilité, sa gentillesse et son immense culture scientifique. Merci pour toutes ces discussions riches et fructueuses qui m'ont permis de ne pas perdre espoir !

Mes premières pensées vont également tout naturellement au Docteur Pierre Mobian qui a suivi de près mon travail au cours de ma thèse. Un grand merci à lui pour sa disponibilité, sa patience et son écoute. Il m'a aidé à surmonter bien des épreuves grâce à son éternel optimisme lorsque les résultats n'étaient pas à la hauteur de mes espérances. Merci d'avoir forgé le chimiste que je suis devenu ...

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude envers Mesdames les membres du jury pour me faire l'honneur de juger mon travail de thèse : Pr. Laurence Rozes, Pr. Nathalie Steunou et Pr. Nathalie Viart.

Je remercie chaleureusement les autres membres permanents du LCMES, à commencer par Clarisse Huguenard-Devaux grâce à qui j'ai pu toucher à la RMN du solide. Je prends conscience de la chance qui m'a été donnée d'utiliser cette technique d'analyse. J'ai fait des envieux ! Je salue également le dernier venu au laboratoire, Laurent Barloy, avec qui le contact est tout de suite passé. Merci pour nos échanges scientifiques et pour nos discussions au quotidien.

Mes remerciements vont également à Nathalie Gruber Kyritsakas, cristallographe expérimentée du Laboratoire de Chimie de Coordination Organique. Merci pour toutes ces magnifiques structures présentées en partie tout au long de ce manuscrit. Tu m'as sorti plus d'une fois l'épine du pied grâce à tes doigts de fée. Je pense que nombreuses sont les équipes qui nous envient de compter une cristallographe aussi dévouée dans nos rangs.

Un grand merci également à toutes les personnes qui ont pris soin de faire régner une bonne ambiance au laboratoire. Je pense tout particulièrement à Georges Khalil, doctorant qui

a rejoint notre équipe au cours de ma thèse. Il faut dire qu'avant son arrivée, je me sentais bien seul ! Il a su apporter de la vie au laboratoire et des fous rires grâce à ses vidéos insolites dénichées sur le net. Bon courage à toi pour ta fin de thèse. J'en profite également pour remercier les étudiants de passage au laboratoire, notamment Anasse Laaroussi et Julie L. Fenton. Ils ont fourni un travail remarquable au cours de leur stage et je les en remercie.

Mes prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services communs de la faculté de chimie de Strasbourg qui sont intervenues, de près comme de loin, dans la réussite de ma thèse. Je pense notamment au service de RMN, au service de spectrométrie de masse, au service de microanalyses ainsi qu'au magasin de chimie.

Je remercie également vivement Guillaume Rogez, chargé de recherche au Département de Chimie et des Matériaux Inorganiques de l'IPCMS. Merci pour sa gentillesse et sa disponibilité pour effectuer nos caractérisations lorsque nos appareils sont tombés en rade !

Merci également à toutes les personnes des autres laboratoires côtoyées tout au long de ma thèse, Antoine Beziau, Nicolas Zigon, Nicolas Delcey, Patrick Larpent, Nicolas Marets, Pit Losch et bien d'autres encore. Mention spéciale au « plus heureux », Benoît Louis, avec qui j'ai partagé de nombreux repas le midi.

Mes prochaines pensées vont à tous mes amis proches, notamment Anne-Laure et Florian. Merci pour toute la joie de vivre apportée lors de nos sorties le week-end et pour toutes celles qui sont encore à venir !

Je terminerai cette série de remerciements, car il faut bien qu'ils s'arrêtent, en remerciant ma belle-famille, Pascale, Philippe, Elsa, pour leur gentillesse et leur disponibilité. Une très forte pensée va à mes parents, Dominique et Dominique. Merci pour votre soutien, pour ce que vous avez fait de moi, car sans vous je n'en serai pas où j'en suis aujourd'hui. Un grand merci également à ma sœur Mallaury et mon frère Maxime qui ont toujours été là pour moi. Merci à mes grands-parents et à ma famille proche.

Enfin, Marilyne, merci pour ta présence au quotidien, pour ton soutien, pour ton réconfort dans les moments de doute, pour tout ce que tu m'as aidé à surmonter. Si j'en suis ici aujourd'hui, c'est aussi grâce à toi.







# Table des matières

<i>Remerciements</i> .....	<i>i</i>
<i>Table des matières</i> .....	<i>v</i>
<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b> .....	<b>1</b>
<b>Définition de « matériau hybride »</b> .....	<b>4</b>
<b>Hybrides de classe I</b> .....	<b>6</b>
<b>Hybrides de classe II</b> .....	<b>7</b>
<b>Les MOFs, des solides bien particuliers</b> .....	<b>7</b>
<b>Stratégies de synthèse des matériaux hybrides</b> .....	<b>16</b>
<b>Principe du procédé « sol-gel »</b> .....	<b>18</b>
<b>L’approche NBBs : une stratégie originale</b> .....	<b>20</b>
<b>Matériaux hybrides à base de liaisons Ti-O : défis et challenges</b> .....	<b>27</b>
<b>But de la thèse</b> .....	<b>37</b>
<b>PARTIE A. APPROCHE DIRECTE</b> .....	<b>43</b>
<b>A.I. Introduction</b> .....	<b>47</b>
<b>A.II. Synthèse et propriétés physiques des ligands</b> .....	<b>49</b>
A.II.1. Synthèse des ligands.....	49
A.II.2. Caractérisation par DRX sur monocristal .....	52
A.II.2.1. Structures à l’état solide des ligands linéaires ( $D_{2h}$ ) .....	52
A.II.2.2. Structures à l’état solide des ligands de symétrie $C_{2v}$ et $D_{3h}$ .....	55
A.II.2.3. Structures à l’état solide des ligands de symétrie $Td$ .....	57
A.II.3. Propriétés physiques des ligands .....	63
A.II.3.1. Propriétés thermiques.....	63
A.II.3.2. Propriétés d’absorption et d’émission.....	65
<b>A.III. Réseaux de coordination à base de titane(IV)</b> .....	<b>67</b>
A.III.1. Tests de coordination du ligand 1 .....	68
A.III.1.1. Synthèse dans le tétrahydrofurane .....	68
A.III.1.2. Synthèse dans la pyridine .....	70
A.III.2. Tests de coordination des autres ligands .....	71

<b>A.IV. Conclusion.....</b>	<b>72</b>
<b><i>PARTIE B. APPROCHE SÉQUENTIELLE.....</i></b>	<b>75</b>
<b>B.I. Introduction .....</b>	<b>79</b>
<b>B.II. Etudes préliminaires concernant la substitution de ligands.....</b>	<b>81</b>
B.II.1. Synthèse et caractérisation de $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$ .....	82
B.II.1.1. Synthèse du complexe.....	82
B.II.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal .....	82
B.II.1.3. Spectroscopie RMN en solution.....	84
B.II.1.4. Spectroscopie infrarouge.....	86
B.II.2. Etude en solution de la réactivité du phénol, du catéchol et du résorcinol vis-à-vis de $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$ .....	87
B.II.2.1. Réactivité vis-à-vis du phénol et du résorcinol .....	88
B.II.2.2. Réactivité vis-à-vis du catéchol.....	90
B.II.3. Discussion et conclusion .....	94
<b>B.III. Synthèse et étude des clusters <math>Ti_2(OOC_6H_4)_4(L)_2</math> (L = DMA ou DMF) ...</b>	<b>95</b>
B.III.1. Synthèse et caractérisation des clusters $Ti_2(OOC_6H_4)_4(L)_2$ .....	96
B.III.1.1. Synthèse.....	96
B.III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal.....	97
B.III.1.3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{13}C$ CP-MAS .....	98
B.III.1.4. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge.....	100
B.III.2. Exploitation des résultats .....	102
B.III.3. Conclusion.....	103
<b>B.IV. Synthèse et caractérisation du cluster <math>Ti_{10}O_{12}(cat)_8(L')_8</math> (L' = pyr).....</b>	<b>104</b>
B.IV.1. Caractérisation par DRX sur monocristal .....	104
B.IV.2. Synthèse de $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ .....	107
B.IV.3. Etude en solution de $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ .....	108
<b>B.V. Echange des ligands pyridine : synthèse et caractérisation des complexes de formule <math>Ti_{10}O_{12}(cat)_8(L')_8</math> (L' = pyr') .....</b>	<b>113</b>
B.V.1. Caractérisation par DRX sur monocristal .....	114
B.V.2. Analyse par spectroscopie RMN en solution .....	118
B.V.3. Analyse des charges partielles.....	119
<b>B.VI. Propriétés électroniques des oxo-clusters <math>Ti_{10}O_{12}(cat)_8(L')_8</math> .....</b>	<b>122</b>

---

B.VI.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	122
B.VI.2. Etude théorique réalisée sur les complexes de formule $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ et $Ti_{10}O_{12}(cat)_8$ .....	125
B.VI.3. Conclusion .....	130
<b>B.VII. Polymères de coordination hybrides .....</b>	<b>130</b>
B.VII.1. Formation de réseaux hybrides à partir de bpy.....	131
B.VII.1.1. Synthèse du matériau hybride .....	132
B.VII.1.2. Caractérisation du précipité formé .....	132
B.VII.1.3. Propriétés d'absorption du polymère .....	136
B.VII.1.4. Conclusion.....	137
B.VII.2. Formation de réseaux hybrides à partir de P4VP .....	137
B.VII.2.1. Synthèse du polymère hybride .....	139
B.VII.2.2. Caractérisation par analyse thermique .....	140
B.VII.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge .....	142
B.VII.2.4. Propriétés d'absorption des polymères hybrides.....	144
B.VII.2.5. Etude de stabilité du polymère hybride dans l'eau.....	145
B.VII.2.6. Conclusion.....	147
<b><i>CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES .....</i></b>	<b><i>151</i></b>
<b><i>PARTIE EXPÉRIMENTALE.....</i></b>	<b><i>159</i></b>
<b><i>ANNEXES.....</i></b>	<b><i>199</i></b>
<b><i>ABBRÉVIATIONS .....</i></b>	<b><i>205</i></b>
<b><i>COMMUNICATIONS.....</i></b>	<b><i>211</i></b>
<b><i>PUBLICATIONS.....</i></b>	<b><i>217</i></b>









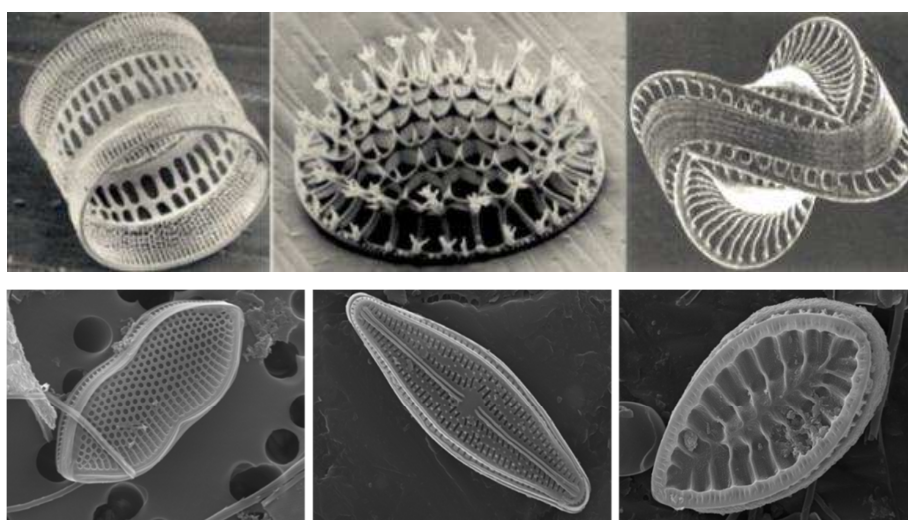
---

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

---



Depuis le début de l'ère industrielle, l'élaboration de nouveaux matériaux combinant de multiples propriétés est un véritable challenge et suscite aujourd'hui un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. Le concept de « chimie douce » [1] dont Jacques Livage fut un des pionniers à la fin des années 1970 a donné de l'ampleur à la notion de matériau « hybride organique-inorganique ». A la source de ce qui représente les fondations du concept de matériaux hybrides se trouve le monde du vivant [2]. La nature est capable de combiner à l'échelle nanométrique des composants organiques et inorganiques permettant la construction de matériaux naturels ingénieux. Depuis des milliards d'années, les micro-organismes comme les diatomées [3] (Figure 1) ont appris à synthétiser leurs propres matériaux permettant de générer des carapaces en silice de taille et de forme bien définies. Ces biomatériaux obtenus à température ambiante présentent bien souvent une hiérarchisation bien plus complexe que celle de nos matériaux les plus modernes.



**Figure 1 : Clichés de diatomées obtenus par microscopie électronique à balayage.**

---

[1] J. Livage, "Vers une chimie écologique. Quand l'air et l'eau remplacent le pétrole", *Le Monde*, 1977 ; J. Livage, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 578 ; J. Livage, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1 ; J. Gopalakrishnan, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 1265 ; C. Sanchez, L. Rozes, F. Ribot, C. Laberty-Robert, D. Grosso, C. Sassoie, C. Boissière et L. Nicole, *C. R. Chimie*, 2010, **13**, 3.

[2] D. Avnir, T. Coradin, O. Lev et J. Livage, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1013 ; C. Sanchez, H. Arribart et M. M. G. Guille, *Nat. Mater.*, 2005, **4**, 277.

[3] N. Nassif et J. Livage, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 840.

La nature est un modèle, une source d'inspiration inépuisable pour le développement de nouvelles stratégies de synthèse dans le domaine de l'ingénierie des matériaux. Parmi les procédés de « chimie douce » développés par l'homme, la voie sol-gel [4] permet d'accéder à des matériaux hybrides combinant la matière organique et de la matière inorganique. Cette voie de synthèse ouvre un large éventail de recherche dans le domaine des « hybrides » avec des applications dans des domaines très variés [5] comme l'optique, les céramiques, les revêtements ou encore la catalyse.

## Définition de « matériau hybride »

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques, aussi connus sous l'appellation « nanocomposites », sont des systèmes présentant une composante organique et une composante inorganique dont l'une au moins est de taille nanométrique. Ainsi, la structure à l'échelle nanométrique, le degré d'organisation ou encore les propriétés des matériaux hybrides ne dépendent pas seulement de la somme des contributions des deux composantes, mais également des interactions présentes à l'interface hybride [6] des deux matériaux

---

[4] S. P. Mukherjee, *J. Non-Cryst. Solids*, 1980, **42**, 471 ; D. Avnir, D. Levy et R. Reisfeld, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5956 ; H. Schmidt, A. Kaiser, H. Patzelt et H. Sholze, *J. Phys. Colloq.*, **C9**, 275 ; G. L. Wilkes, B. Orlor et H. H. Huang, *Polym. Prepr.*, 1985, **26**, 300 ; G.-S. Sur et J. E. Mark, *Eur. Polym. J.*, 1985, **21**, 1051 ; J. Livage, *J. Solid St. Chem.*, 1986, **64**, 322 ; H. Schmidt et B. Seiferling, *Mater. Res. Symp. Proc.*, 1986, **73**, 739 ; S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez et J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 1987, **89**, 206 ; J. Livage, M. Henry et C. Sanchez, *Prog. Solid St. Chem.*, 1988, **18**, 259 ; C. Sanchez, J. Livage, M. Henry et F. Babonneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 65 ; M. Guglielmi et G. Carturan, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **100**, 16 ; F. Babonneau, C. Sanchez et J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **106**, 170 ; J. Livage, C. Sanchez, M. Henry et S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 1989, **32/33**, 633 ; M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez et J. Livage, *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **121**, 31 ; C. Sanchez et M. In, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, **147/148**, 1 ; L. L. Hench et J. K. West, *Chem. Rev.*, 1990, **90**, 33 ; A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto et Y. Imai, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 679 ; Y. Chujo et T. Saegusa, *Adv. Polym. Sci.*, 1992, **100**, 11 ; B. M. Novak, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 422 ; C. Sanchez, F. Ribot et B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 35 ; S. I. Stupp et P. V. Braun, *Science*, 1999, **277**, 1242.

[5] K. E. Lee, N. Morad, T. T. Teng et B. T. Poh, *Chem. Eng. J.*, 2012, **203**, 370 ; G. Schottner, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3422 ; M. Pinali, S. Amoriello, L. Eusebio et P. Gronchi, *Chem. Eng. Trans.*, 2010, **19**, 67 ; O. M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127 ; K. C. Krogam, T. Druffel et M. K. Sunkara, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 338 ; L. Y. L. Wu, E. Chwa, Z. Chen et X. T. Zeng, *Thin Solid Films*, 2008, **516**, 1056 ; V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos et G. De With, *Polymer*, 2002, **43**, 6169 ; S. Takahashi, H. A. Goldberg, C. A. Feeney, D. P. Kaim, M. Farrell, K. O'Leary et D. R. Paul, *Polymer*, 2006, **47**, 3083 ; G. Schottner, K. Rose et U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. and Technol.*, 2003, **27**, 71.

[6] C. Sanchez, *Functional Hybrid Materials*, Ed P. Gomez Romero, Wiley Interscience, 2003.

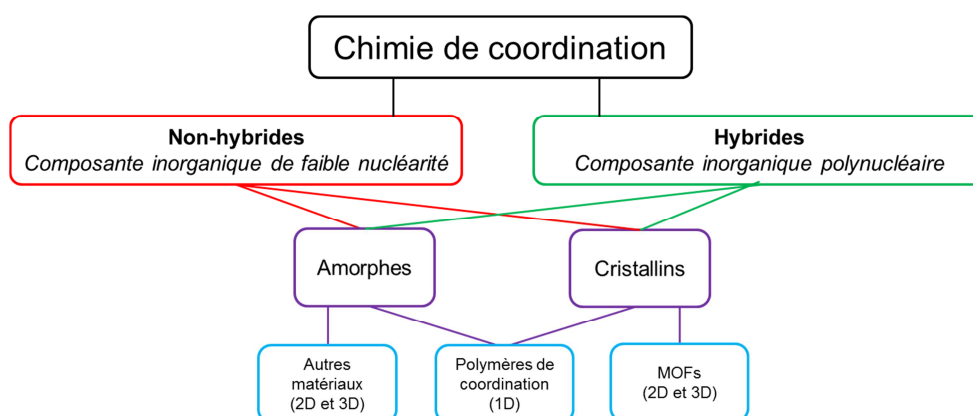
élémentaires. Un des défis dans le domaine des matériaux hybrides réside dans le contrôle de cette interface organique-inorganique. Ainsi, en étudiant la nature des différentes interactions qui peuvent exister au sein de cette jonction organique inorganique, une classification des matériaux hybrides en deux grandes familles a été proposée [7] :

♣ Les **hybrides de classe I** qui correspondent à des systèmes au sein desquels les composantes organiques et inorganiques sont en interaction par l'intermédiaire de liaisons faibles (van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions électrostatiques).

♣ Les **hybrides de classe II** qui regroupent les matériaux dont l'interface organique-inorganique est constituée de liaisons fortes de type covalent ou iono-covalent.

Beaucoup de matériaux présentent bien évidemment les deux types d'interactions au sein de leur interface organo-minérale. Il est alors d'usage de classer ces systèmes dans la seconde catégorie de matériaux hybrides.

De très nombreuses définitions ont été reportées dans la littérature [8] concernant le terme de « matériau hybride ». Dans la suite de ce manuscrit, il a été convenu d'attribuer la notion d'« hybride » à des matériaux cristallisés ou amorphes résultant de l'association d'une composante organique et d'une composante inorganique polynucléaire (Figure 2).



**Figure 2 : Définitions utilisées dans ce manuscrit pour classer les différents matériaux.**

[7] C. Sanchez et F. Ribot, *New J. Chem*, 1994, **18**, 1007.

[8] M. Nanko, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 2009, **11**, 1

## Hybrides de classe I

Les hybrides de classe I sont généralement obtenus par mélange au sein d'un même solvant de précurseurs de réseaux minéraux et de molécules organiques. Les alcoxydes métalliques de type  $M(OR)_n$  sont très souvent utilisés et hydrolysés pour former la composante minérale au sein de laquelle sont incorporées des molécules organiques comme des colorants ou encore des molécules à propriétés optiques. Le bleu maya est un très bel exemple d'hybride de classe I utilisé par les civilisations pré-colombiennes comme pigment bleu dans les peintures des fresques murales (Figure 3). C'est un matériau hybride composé de molécules naturelles de bleu indigo encapsulées dans des argiles minérales et poreuses de type palygorskite. Ce matériau combine à la fois la couleur du pigment organique et la résistance de la structure inorganique. La synergie des deux composantes permet au pigment hybride de pouvoir résister non seulement à la biodégradation, mais également aux expositions acides, alcalines et aux solvants organiques. Ainsi, au travers du temps, les fresques Maya ont pu garder toute leur splendeur malgré des conditions hostiles d'exposition.



Figure 3 : Ancienne fresque murale Maya [9].

---

[9] Chichén Itzá, Péninsule du Yucatan, Mexique.

## Hybrides de classe II

Les précurseurs généralement utilisés pour la synthèse des hybrides de classe II possèdent au moins deux types de fonctionnalités :

- ♣ Des ligands alcoxo (liaisons M-OR où M représente un métal ou un métalloïde) qui permettent de générer le réseau polymérique par des réactions d'hydrolyse-condensation.
- ♣ Des liaisons stables vis-à-vis de l'hydrolyse (C-M où M représente un métal ou un métalloïde) pour assurer le lien covalent entre les composantes organiques et inorganiques.

La stabilité de la liaison C-M dépend de la nature du cation métallique. En effet, les liaisons C-M sont stables lorsque des cations métalliques comme l'étain, le mercure ou encore le plomb sont engagés dans la liaison. En revanche, cette approche n'est plus valable lorsque l'on s'intéresse aux métaux de transition ( $M = \text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{V}^{\text{V}}, \dots$ ). Dans ce cas particulier, les liaisons de type M-O-C sont utilisées à l'interface des composantes organiques et inorganiques. Ce lien peut alors également être assuré par la complexation de ligands organiques comme des acides carboxyliques, des polyphénols, des polyols ou encore des  $\beta$ -dicétones.

## Les MOFs, des solides bien particuliers

Depuis une dizaine d'années, le domaine des matériaux hybrides organiques-inorganiques a connu un nouvel essor notamment grâce à l'émergence de structures cristallines hiérarchisées mono-, bi- et tridimensionnelles (1D, 2D et 3D) poreuses. Cette nouvelle classe de matériaux, connue sous l'acronyme de MOFs (Metal Organic Frameworks), suscite depuis quelques années un large engouement au sein de la communauté scientifique [10]. Les MOFs sont des matériaux qui résultent de l'auto-assemblage entre des sous-unités inorganiques et des ligands organiques polytopiques. Grâce à une combinaison

---

[10] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444.

presque infinie des deux composantes, il est possible d'accéder à un panel très varié d'édifices. De nombreux travaux publiés jusqu'à aujourd'hui concernent leur synthèse, leur caractérisation et leur utilisation dans des domaines tels que la catalyse [11], le stockage de gaz [12], la luminescence [13], la séparation de gaz [14] et plus récemment la médecine [15].

Grâce à des voies de synthèse rationnelles et prédictibles, à une grande flexibilité dans le choix des ligands ou à la possibilité de contrôler la taille des pores, les MOFs ont su tirer leur épingle du jeu par rapport aux solides microporeux inorganiques comme les zéolites utilisés jusqu'alors. Un autre point intéressant concerne la grande variété de cations métalliques pouvant participer à l'édification des MOFs. Par comparaison avec les solides purement inorganiques basés sur quelques éléments (silicium, aluminium pour les zéolithes éventuellement dopées au nickel, zinc, cobalt), les MOFs peuvent *a priori* être construits à partir de tous les cations métalliques de la classification périodique issus d'éléments comme le cuivre [16], le zinc [17], le fer [18] ou encore l'argent [19].

---

[11] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon et K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982 ; L. Q. Ma, C. Abney et W. B. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248 ; J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen et J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450 ; T. Uemura, N. Yanai et S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1228 ; F. Schröder, D. Esken, M. Cokoja, M. W. E. van den Berg, O. I. Lebedev, G. van Tendeloo, B. Walaszek, G. Buntkowsky, H. H. Limbach, B. Chaudret et R. A. Fisher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6119 ; Y. K. Hwang, D. Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jhung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre et G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144 ; M. H. Alkordi, Y. L. Liu, R. W. Larsen, J. F. Eubank et M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 12639.

[12] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127 ; J. L. C. Rowsell et O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 1304 ; L. J. Murray, M. Dinca et J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294 ; A. U. Czaja, N. Trukhan et U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284 ; D. Yuan, D. Zhao, D. Sun et H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 5357 ; S. Ma et H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11734 ; D. Sun, S. Ma, Y. Ke, D. J. Collins et H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3896.

[13] J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz et D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 926.

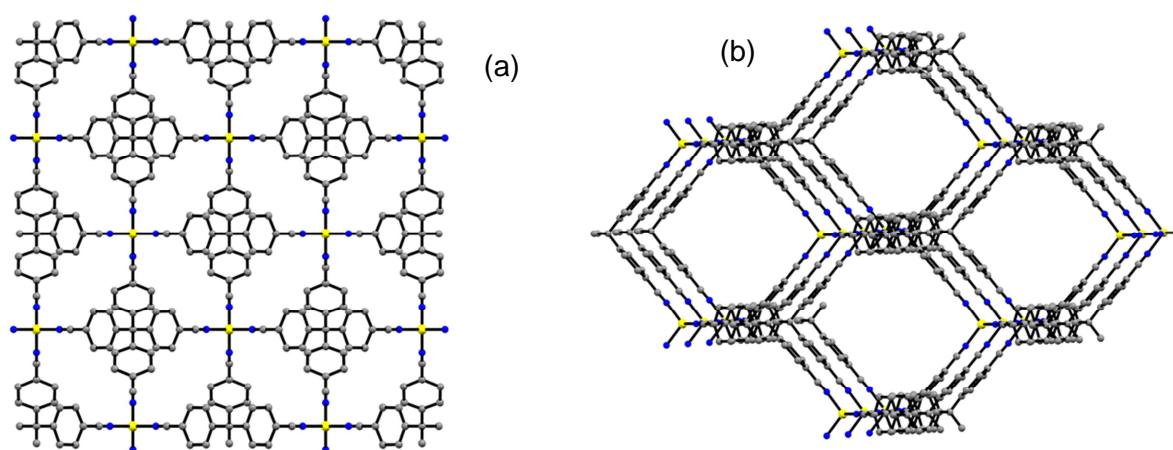
[14] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishana, J. M. Zadrozny, C. M. Brown et J. R. Long, *Science*, 2012, **335**, 1606 ; J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena et H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1791.

[15] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur et C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6260 ; K. M. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran et W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14261.

[16] D. M. Young, U. Geiser, A. J. Schultz et H. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 1331 ; A. Coskun, M. Hmadeh, G. Barin, F. Gandara, Q. Li, E. Choi, N. L. Strutt, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, J. Fraser Stoddart, J.-P. Sauvage et O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 2160 ; N. T. S. Phan, T. T. Nguyen et P. H. L. Vu, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 3068 ; L. H. Wee, C. Wiktor, S. Turner, W. Vanderlinden, N. Janssens, S. R. Bajpe, K. Houthoofd, G. Van Tendeloo, S. De Feyter, C. E. A. Kirschhock et J. A. Martens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 10911 ; Y. Zhao, D.-S. Deng, L.-F. Ma, B.-M. Ji et L.-Y. Wang, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10299.



A l'origine, Richard Robson fut l'un des pionniers dans le domaine des MOFs à la fin des années 1980 [20]. En effet, un des premiers édifices obtenu résultait de l'auto-assemblage entre le cuivre et un ligand de symétrie tétraédrique décoré par des fonctions cyano, le tétracyanotétraphénylméthane, générant une structure tridimensionnelle de type diamant caractérisée par la présence de larges cavités dont la taille a pu être estimée à environ 700 Å<sup>3</sup>.



**Figure 4 : Structure cristallographique du réseau  $\{\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]\}_n^{n+}$  (a) vue le long de l'axe cristallographique c et (b) vue le long de l'axe cristallographique b. Les atomes de carbone, d'azote et de cuivre sont représentés respectivement en gris, bleu et jaune. Les atomes d'hydrogène ainsi que les contre-anions  $\text{BF}_4^-$  ont été retirés par souci de clarté.**

A partir des années 1990, le domaine des MOFs a connu une nette expansion notamment grâce aux travaux menés par Omar M. Yaghi et coll. [21]. Un des exemples les plus connus

[17] Y. Ling, Z.-X. Chen, F.-P. Zhai, Y.-M. Zhou, L.-H. Weng et D.-Y. Zhao, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 7197 ; L. Shen, D. Gray, R. I. Masel et G. S. Girolami, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 5145 ; J. Gao, K. Ye, L. Yang, W.-W. Xiong, L. Ye, Y. Wang et Q. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 691 ; B. A. Blight, R. Guillet-Nicolas, F. Kleitz, R.-Y. Wang et S. Wang, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 1673 ; C. Wang, S. Tang, X. Lv, L. Li et X. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 3133.

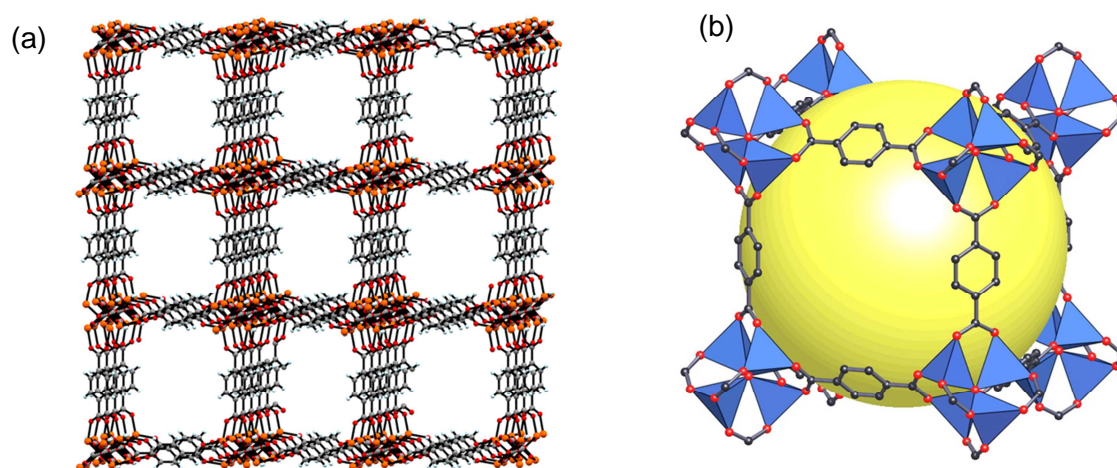
[18] K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens et M. B. J. Roeffaers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 14488 ; K. M. L. Taylor-Pashow, J. Della Rocca, Z. Xie, S. Tran et W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14261 ; E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown et J. R. Long, *Science*, 2012, **335**, 1606 ; M. Ma, H. Noei, B. Meinert, J. Niesel, E. Bill, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, U. Schatzschneider et N. Metzler-Nolte, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 6785.

[19] X. Wang, D. Zhao, A. Tian et J. Ying, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 5211 ; B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2952 ; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio et A. Sironi, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 5941.

[20] B. F. Hoskins et R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962 ; B. F. Hoskins et R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546 ; B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, J. L. Liu et R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 3045.

[21] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi et J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705 ; A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger et O. M. Yaghi, *Science*, 2005, **310**, 1166 ; M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469.

obtenu par ce groupe est le MOF-5 qui résulte de l'association de tétraèdres inorganiques de zinc  $Zn_4(O)$  et d'un ligand organique ditopique, l'acide téréphtalique. Le sommet de chaque tétraèdre de zinc est coiffé par une fonction carboxylate pour former des clusters super tétraédriques  $Zn_4(O)(CO_2)_6$  séparés au sein de la structure d'une distance d'environ 12 Å, formant un édifice tridimensionnel présentant une surface spécifique d'adsorption et des volumes de pores bien plus grands que ceux des solides inorganiques microporeux cristallins. La structure poreuse ainsi formée présente des cavités dont le diamètre a pu être estimé à 18.5 Å et pouvant accueillir jusqu'à 230 atomes d'argon, soit un volume libre de 77% pour une surface spécifique d'adsorption de  $3800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce volume libre représente à titre d'exemple une fois et demie celui de la zéolite A (51%).



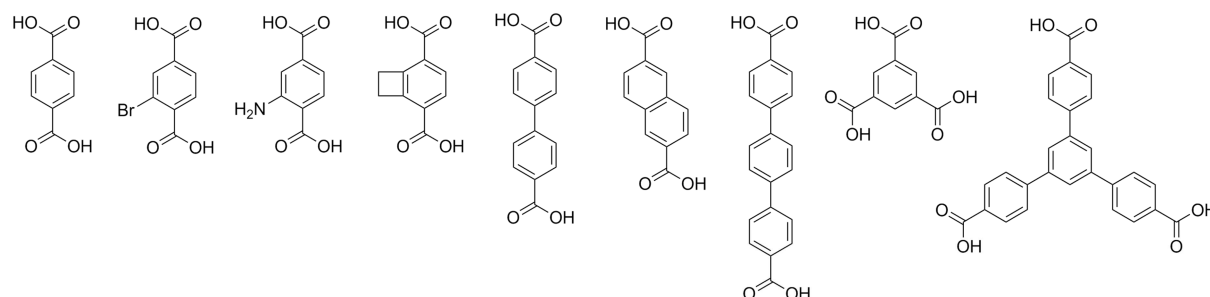
**Figure 5 : Structure cristallographique du MOF-5 mettant en évidence la présence de larges canaux. Les atomes de zinc, de carbone, d'oxygène et d'hydrogène sont respectivement représentés en orange, gris, rouge et bleu clair. (b) Représentation tridimensionnelle d'une cavité (matérialisée par la sphère jaune) présente au sein du MOF-5 tiré de [22]. Les atomes de zinc sont ici représentés en bleu. Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.**

Conceptuellement, la construction de nouveaux MOFs dépend de l'originalité des clusters inorganiques (ou SBUs pour Secondary Building Units) incorporés au sein de ces édifices mais également de la géométrie du ligand organique qui relie ces SBUs (Figure 6) [23]. Ainsi,

[22] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.

[23] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch et H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, Advance article, DOI 10.1039/C4CS00003J.

de nombreux autres édifices de porosités différentes incorporant le cluster inorganique  $Zn_4(O)$  déjà présent dans le MOF-5 ont pu être obtenus dans des travaux ultérieurs.

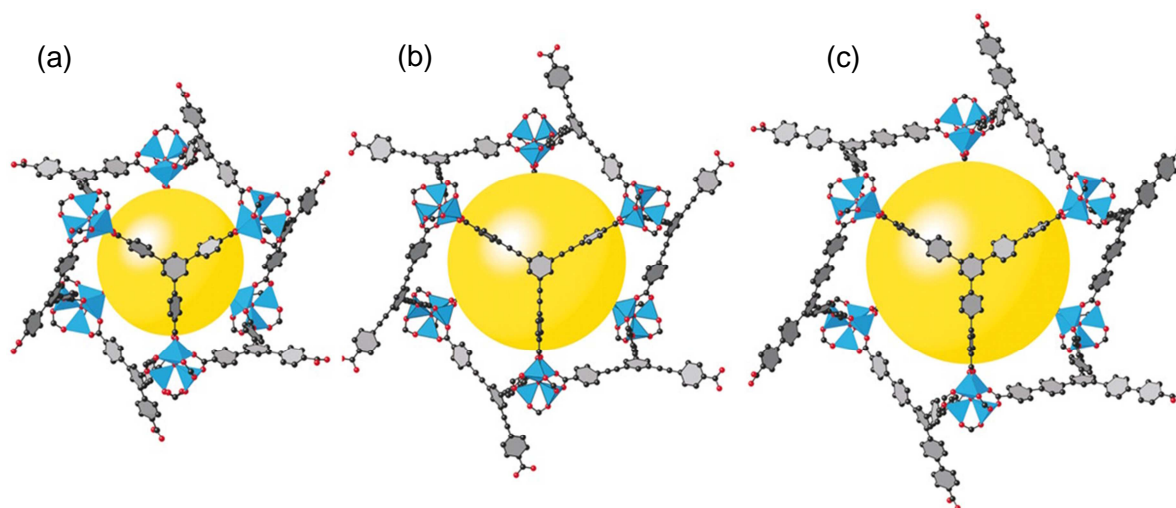


**Figure 6 : Exemple de quelques ligands organiques utilisés pour la conception de MOFs incorporant la SBU  $Zn_4(O)(CO_2)_6$ .**

Un exemple spectaculaire est le MOF-177 [24] (Figure 7a) obtenu par Omar M. Yaghi et coll. qui résulte de l'auto-assemblage entre le nitrate de zinc et l'acide 4,4',4''-benzène-1,3,5-triyltribenzoïque (BTB) en condition solvothermale, générant une structure tridimensionnelle poreuse présentant une surface spécifique d'adsorption supérieure à celle obtenue pour le MOF-5 ( $3800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) estimée à  $4500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A nouveau, la composante inorganique de ce matériau hybride est représentée par le cluster  $Zn_4(O)$ . L'association à six fonctions carboxylates génère un super tétraèdre de formule  $Zn_4(O)(CO_2)_6$  similaire à celui présent dans le MOF-5. Ce matériau, véritable éponge à gaz, a prouvé tout son potentiel dans le stockage du  $CO_2$  [25]. En effet, à température ambiante et à une pression relativement raisonnable (32 bar), il a été montré qu'une bouteille contenant le MOF-177 pouvait stocker neuf fois plus de dioxyde de carbone qu'une bouteille vide. Dans ces conditions, le MOF-177 peut adsorber jusqu'à 140% de son poids en  $CO_2$ .

[24] H. K. Chae, D. Y. Silberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Nature*, 2004, **427**, 523.

[25] A. R. Millward et O. M. Yaghi *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998.



**Figure 7 : Structures cristallographiques (a) du MOF-177, (b) du MOF-180 et (c) du MOF 200 soulignant la présence de larges cavités (sphère jaune) au sein de ces matériaux (tiré de [26]). Les atomes de zinc, de carbone et d'oxygène sont représentés respectivement en bleu, gris et rouge. Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.**

La présence de tels volumes libres au sein des MOFs, comme celui caractérisé pour le MOF-177, a conduit les chimistes à synthétiser des ligands organiques toujours plus grands afin de générer des matériaux hybrides à porosité modulable. Ainsi, en allongeant la chaîne carbonée du ligand BTB (Figure 7a) par incorporation d'une liaison insaturée (acide 4,4',4''-(benzène-1,3,5-triyl-tris(éthyne-2,1-diyl))tribenzoïque) = BTE) ou un cycle benzénique supplémentaire (acide 4,4',4''-(benzène-1,3,5-triyl-tris(benzène-4,1-diyl))tribenzoïque = BBC), O. M. Yaghi et coll. [26] ont obtenu des phases isoréticulaires au MOF-177 non interpénétrées et appelées MOF-180 (Figure 7b) et MOF-200 (Figure 7c). Les édifices ainsi obtenus présentent des porosités spectaculaires comme le montre à titre d'exemple le volume libre impressionnant de 90% pour une surface spécifique d'adsorption de  $4530 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

De nombreux autres métaux de transition ont également tiré leur épingle du jeu et montré tout leur potentiel dans le domaine des solides poreux que sont les MOFs. C'est notamment le cas du chrome incorporé au sein de matériaux nommés MIL (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier) obtenu par Gérard Férey et coll. à Versailles. Un exemple intéressant est le MIL-53

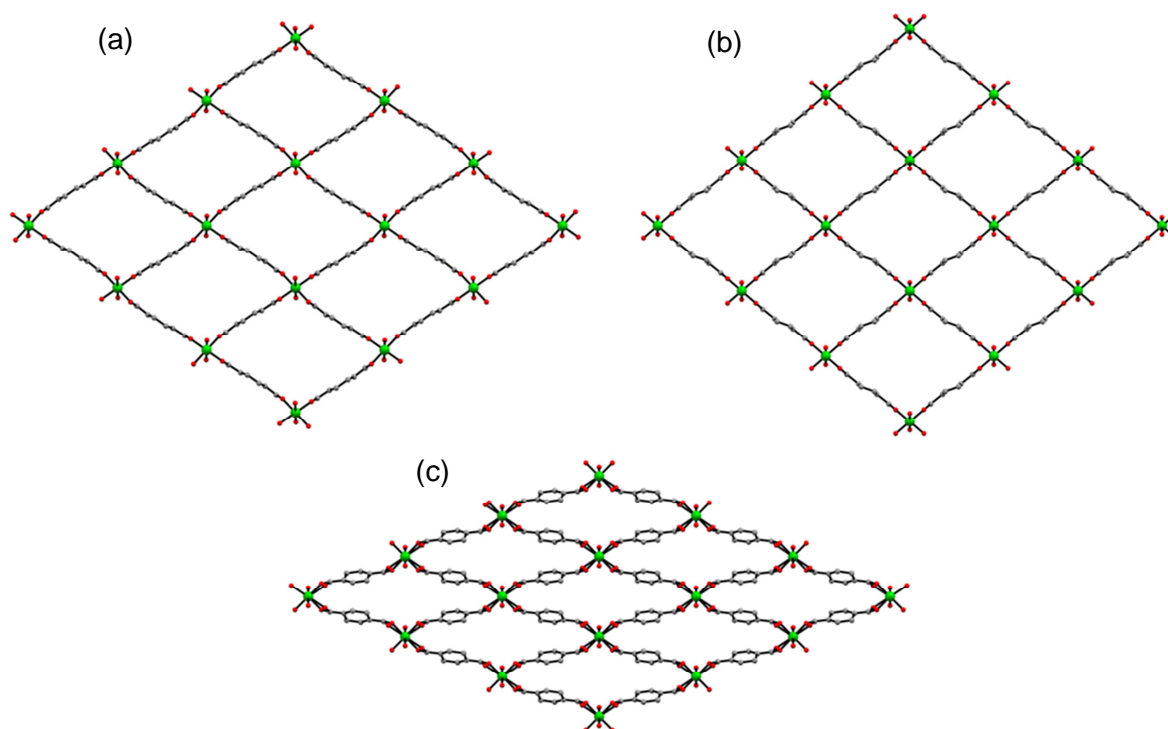
[26] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim et O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424.

[27] obtenu au début des années 2000 qui résulte de l'auto-assemblage en condition solvothermale entre l'acide téréphtalique (acide 1,4-benzènedicarboxylique = BDC) et du nitrate de chrome, générant un édifice tridimensionnel poreux dont les pores présentent une ouverture de  $12.18 \text{ \AA} \times 17.34 \text{ \AA}$ . Ce matériau est constitué de chaînes d'octaèdres  $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$  reliés entre eux par un pont  $\mu_2(\text{OH})$  et présente au sein de ses pores des molécules de BDC libres. Cette phase est connue sous le nom de MIL-53as (Figure 8a). Par calcination à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  sous vide, il est possible de retirer ces molécules de BDC (point de sublimation  $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pour obtenir une nouvelle phase poreuse appelée MIL-53ht (Figure 8b) présentant des ouvertures de pores différentes ( $13.03 \text{ \AA} \times 16.73 \text{ \AA}$ ) et une surface spécifique d'adsorption de  $1500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Le MIL-53ht possède également la capacité de s'hydrater en accueillant au sein de ses pores une seule molécule d'eau, entraînant une compression impressionnante (Figure 8c) de ses pores dans une direction ( $7.61 \text{ \AA} \times 19.52 \text{ \AA}$ ) de l'espace conduisant à une phase connue sous le nom de MIL-53lt. Par ajout ou retrait des molécules d'eau, il est possible de passer d'une phase à l'autre tout en conservant les structures des édifices. Ce phénomène bien connu dans le domaine des MOFs est appelé « respiration » du matériau [28].

---

[27] F. Millange, C. Serre et G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, 822.

[28] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër et G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 13519 ; S. Devautour-Vinot, G. Maurin, F. Henn, C. Serre et G. Férey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 12478 ; F. Nouar, T. Devic, H. Chevreau, N. Guillou, E. Gibson, G. Clet, M. Daturi, A. Vimont, J.-M. Grenèche, M. I. Breeze, R. I. Walton, P. L. Llewellyn et C. Serre, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 10237.



**Figure 8 : Structures cristallographiques du MIL-53 sous sa forme (a) MIL-53as, (b) MIL-53ht et (c) MIL-53lt. Les molécules de BDC libres (MIL-53as) ou d'eau (MIL-53lt) présentes dans les canaux n'ont pas été représentées. Les atomes de chrome, de carbone et d'oxygène sont respectivement représentés en vert, gris et rouge. Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.**

Le MIL-53 s'est révélé être un excellent candidat pour le stockage de l'hydrogène et l'entreprise allemande BASF le commercialise aujourd'hui sous le nom de Basolite.

Un autre exemple très intéressant de MOF incorporant du chrome obtenu par Gérard Férey et coll. est le MIL-101 [29] résultant de l'auto-association entre un trimère de chrome et l'acide téréphtalique, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux incorporant deux types de mésocages. Une première mésocage (Figure 9c) de 29 Å présentant des ouvertures pentagonales (Figure 9a) d'un diamètre de 12 Å et une deuxième mésocage (Figure 9e) de 34 Å dont les ouvertures de forme hexagonale présentent un diamètre d'environ 15 Å (Figure 9b).

[29] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé et I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.

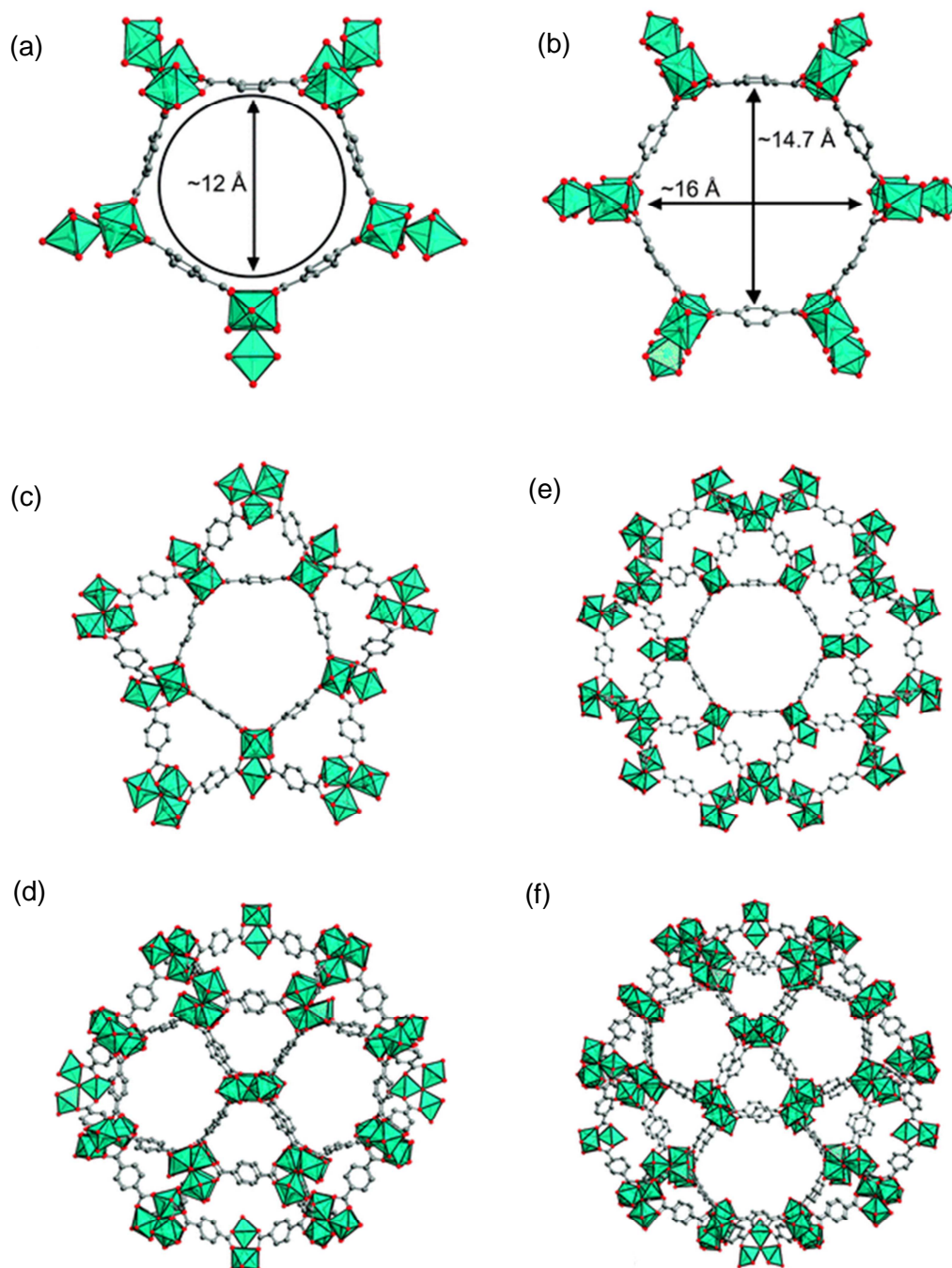


Figure 9 : Image tirée de [30]. (a) Ouverture pentagonale de la petite mésocage du MIL-101. (b) Ouverture hexagonale de la mésocage la plus grande du MIL-101. (c) Représentation de la connectivité des ouvertures pentagonales, triangulaires et hexagonales générant la petite mésocage (d). (e) Représentation de la connectivité des ouvertures hexagonales, triangulaires et pentagonales pour générer la grande mésocage (f).

Ce matériau, dont la surface spécifique d'adsorption a été estimée à environ  $5900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a prouvé tout son potentiel dans des domaines comme le stockage de gaz [31], la séparation de molécules [32] ou encore la catalyse [33].

La grande diversité des cations métalliques, des ligands organiques mais également des sous-unités inorganiques pouvant être incorporées au sein de ces matériaux poreux cristallins ont fait des MOFs un domaine de recherche encore très actif aujourd'hui.

## Stratégies de synthèse des matériaux hybrides

La préparation de matériaux hybrides repose très souvent sur des stratégies de type « bottom-up » dérivées de la voie sol-gel qui ont été largement décrites dans la littérature [34] (Figure 10). Introduites dans la littérature par Clément Sanchez et coll. [35], ces stratégies sont classées en trois grandes catégories nommées voie A, voie B et voie C.

La première voie (Voie A) regroupe des stratégies de synthèse dérivées du concept de « chimie douce » comme la méthode sol-gel mais également des axes synthétiques originaux comme la synthèse solvothermale. La voie sol-gel est un processus au cours duquel l'alcoxyde métallique subit des réactions d'hydrolyse et de condensation en présence ou non de molécules organiques, biologiques ou de polymères fonctionnalisés (Figure 10). Cette méthode peu coûteuse et facile à mettre en œuvre permet d'accéder à des matériaux hybrides amorphes et à un éventail assez large de mise en forme comme des films ou des monolithes.

---

[31] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung et G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 8227 ; S. Ma et H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 44.

[32] C.-X. Yang et X.-P. Yan, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 7144 ; C.-X. Yang, Y.-J. Chen, H.-F. Wang et X.-P. Yan, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 11734 ; Z.-Y. Gu et X.-P. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1477.

[33] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin et O. A. Kholdeeva, *Proc. R. Soc. A*, 2012, DOI 10.1098/rspa.2012.0072 ; D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey et J.-S. Chang, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1537 ; L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S. A. Speakman et T. A. Hatton, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 1664.

[34] C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall et L. Nicole, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 696.

[35] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville et M. Popall, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3559 ; L. Nicole, L. Rozes et C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3208.



La synthèse solvothermale ou hydrothermale permet tout particulièrement de pouvoir accéder aux matériaux hybrides cristallins, les MOFs, évoqués dans la section précédente.

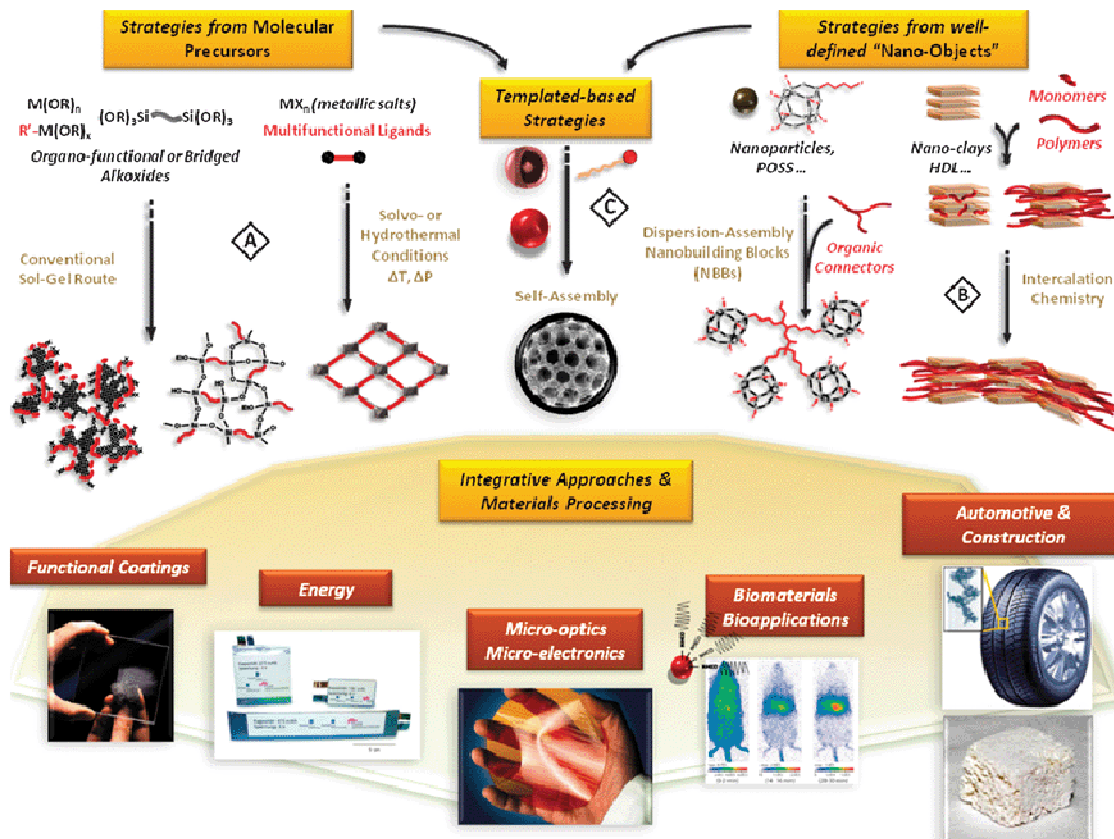


Figure 10 : Schéma représentant les différentes stratégies utilisées pour l'élaboration de matériaux hybrides organiques-inorganiques (extrait de la revue [34]).

La voie B correspond à la conception d'un matériau hybride par assemblage, intercalation ou dispersion d'objets précondensés de taille contrôlée connus sous l'acronyme de NBBs (Nano-Building Blocks) comme des oxo-clusters ou des nanoparticules au sein d'une matrice organique ou inorganique. Cette voie de synthèse consiste à incorporer des objets calibrés qui conservent leur intégrité dans le matériau final, de telle sorte que la structure de la particule initiale se retrouve également dans le matériau final. Ces NBBs présentent l'avantage d'être beaucoup moins réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse que les alcoxydes métalliques et permettent une meilleure caractérisation du matériau final grâce à leur structure bien définie. Grâce à la très grande variété de NBBs (oxydes métalliques, phosphates, chalcogénides, etc.) et de matrices (polymères, dendrimères, oxydes lamellaires, etc.), il est possible d'accéder à un très

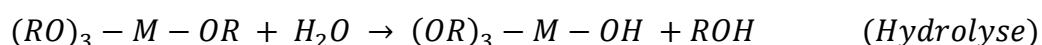
grand nombre d'architectures hybrides. De plus, en procédant étape par étape, il est ainsi possible d'avoir un meilleur contrôle de la structure semi-locale du matériau final.

La voie C est basée sur l'organisation de réseaux inorganiques ou hybrides par l'intermédiaire d'agent de structuration externes comme par exemple des micelles. Ces phases inorganiques ou hybrides peuvent être générées à partir des précurseurs moléculaires décrits dans les voies A et B comme les alcoxydes métalliques. Cette stratégie synthétique permet notamment de disperser des briques inorganiques au sein d'une matrice hybride ou encore de contrôler la ségrégation de polymères organiques au sein de matrices inorganiques.

## Principe du procédé « sol-gel »

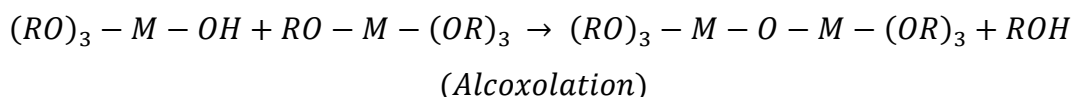
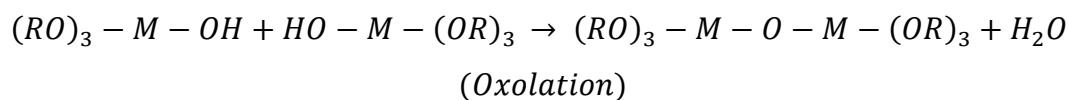
La chimie « sol-gel » s'est imposée comme une alternative privilégiée par rapport aux techniques lourdes et coûteuses de mise en forme des matériaux (broyage, purifications et mise en forme à haute température). Par opposition, les synthèses « sol-gel » sont généralement réalisées à température ambiante et à pression atmosphérique à partir de réactifs peu toxiques et permettent d'élaborer toutes sortes de matériaux à base d'éléments comme le silicium, le titane, le zirconium ou encore l'aluminium. Selon la nature chimique des précurseurs qui sont utilisés, il est d'usage de distinguer la voie inorganique qui implique des sels métalliques possédant des contre-ions comme des nitrates ou des chlorures de la voie métallo-organique basée sur des alcoxydes métalliques. La voie inorganique est préférée en milieu industriel mais la seconde stratégie impliquant les alcoxydes métalliques est la plus couramment reportée dans la littérature. Les alcoxydes métalliques sont des molécules de formule générale  $M(OR)_n$  où M représente l'atome métallique et OR le ligand alcoxo (R = Me, Et, Pr<sup>i</sup>, etc.). La formation d'un réseau macromoléculaire par polymérisation inorganique à partir de ces précurseurs est divisée en deux grandes étapes.

♣ La première étape est une réaction d'hydrolyse partielle ou totale des ligands alcoxo M-OR pour générer des fonctions hydroxyles M-OH dans la sphère de coordination du métal selon l'équation suivante :

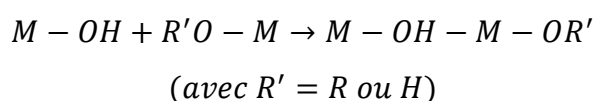


C'est une réaction de substitution nucléophile qui se divise en trois étapes : l'attaque nucléophile de l'oxygène de la molécule d'eau sur le cation métallique, le transfert d'un proton de la molécule d'eau vers le ligand alcoxo et pour finir l'élimination d'une molécule d'alcool. Le bilan de la réaction montre que la sphère de coordination du métal est modifiée mais son nombre de coordination reste inchangé par rapport au réactif de départ.

♣ La seconde étape qui est une polycondensation des groupements M-OH (très bons nucléophiles) pour former des ponts oxo entre les atomes métalliques. On distingue deux processus de condensation, l'oxolation et l'alcoxolation, qui correspondent respectivement à l'élimination d'une molécule d'eau et d'une molécule d'alcool R-OH selon l'équation suivante :



Dans le cas de métaux de transition pouvant présenter des coordinences plus élevées que leur valence (comme le titane), le réseau macromoléculaire minéral formé peut également incorporer des ponts hydroxo par réaction d'olation selon l'équation suivante :



Les cinétiques des réactions d'hydrolyse ou de condensation dépendent des caractéristiques physico-chimiques des précurseurs comme par exemple le caractère électrophile du métal. Dans le cas du silicium, peu électrophile, les précurseurs sont très peu réactifs et il convient généralement d'utiliser un catalyseur au cours du processus « sol-gel ». En revanche, les alcoxydes de titane présentent des réactivités importantes face aux attaques nucléophiles qui s'expliquent par l'insaturation de coordinence du métal. En effet, le titane de valence 4 préfère adopter une coordinence de 6 comme c'est le cas sous sa forme d'oxyde. Dans l'alcoxyde métallique sa coordinence n'est que de 4 lorsque les chaînes alkyles des ligands

alcoxo sont ramifiées ou encombrées (comme  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  par exemple). Cette insaturation de coordinence couplée à la faible électronégativité du titane (1,32 sur l'échelle de Pauling) explique la très forte tendance à l'hydrolyse des alcoxydes de titane.

Initialement, les premiers processus d'hydrolyse-condensation forment de petits oligomères non visibles à l'échelle macroscopique (de l'ordre d'une dizaine de nanomètres) et se comportent comme des objets individuels en suspension dans un milieu liquide : c'est le « sol ». Puis, suite à leur croissance indépendante, ces objets atteignent une taille critique pour laquelle ils se retrouvent au contact les uns des autres : c'est le « point de gel ». Au-delà de ce point critique, des réactions de condensation peuvent se produire en deux objets initialement isolés et distincts. On obtient alors le « gel », matériau tridimensionnel emprisonnant le solvant et le reste de réactifs.

## L'approche NBBs : une stratégie originale

De nombreuses stratégies peuvent être utilisées pour générer des matériaux hybrides organiques-inorganiques dont celles citées précédemment. Parmi ces différentes méthodes de synthèse d'hybrides, l'approche basée sur l'utilisation de Nano-Building Blocks (NBBs) a suscité une attention particulière ces dernières années. Cette stratégie consiste à incorporer ces NBBs au sein de matériaux comme à titre d'exemple la dispersion de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  au sein de polymères organiques [36]. Les NBBs peuvent être définis comme des nano-objets précondensés de taille calibrée ayant la capacité de conserver leur intégrité et leurs propriétés intrinsèques lorsqu'ils sont incorporés au sein des matériaux (polymères, matrices organiques ou inorganiques, etc.) [37].

---

[36] Q. F. Xu, Y. Liu, F.-J. Lin, B. Mondal et A. M. Lyons, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 8915 ; N. Nakayama et T. Hayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**, 3662 ;

[37] C. Sanchez, G. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer et V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3487 ; R. M. Laine, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3725 ; S. Kitagawa et K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109 ; G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191 ; D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.

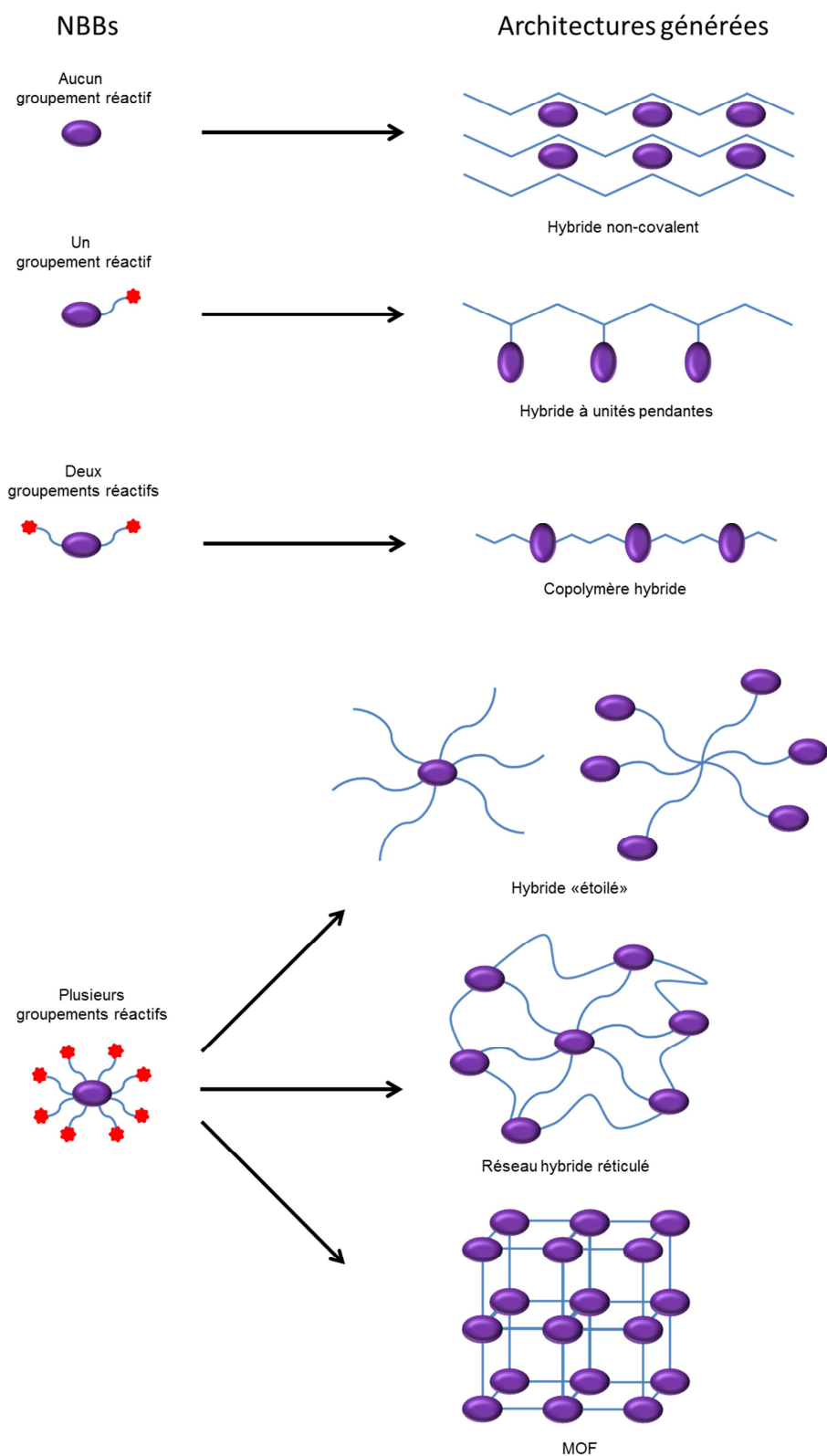


Figure 11 : Schéma inspiré de [38] indiquant les différentes stratégies pour générer des matériaux hybrides par la voie NBBs. Il est intéressant de noter que la connectivité du nano-objet utilisé conditionne la nature de l'architecture finale.

Différentes stratégies peuvent être utilisées pour générer des architectures hybrides par la voie NBBs [38] (Figure 11). Une première qui consiste à faire polymériser un monomère organique en présence de briques inorganiques inertes. Le matériau ainsi créé ne présente pas de liens covalents entre la matrice organique et le nano-objet. Une seconde stratégie consiste en une copolymérisation d'un monomère organique (styrène, méthacrylate de méthyle) et d'une NBB présentant à sa périphérie une fonction polymérisable. Dans ce cas, des liaisons covalentes sont créées entre la matrice polymère et le nano-objet. En fonction du nombre de groupements réactifs portés par la NBB, il est possible d'accéder à différentes architectures hybrides, comme des polymères présentant des unités pendantes (1 seul site de réaction), des copolymères (deux sites de réaction) ou des polymères réticulés (plusieurs sites de réaction).

Un large éventail de NBBs a été discuté dans la littérature parmi lesquelles nous pouvons citer les silsesquioxanes [39], les oxo-clusters d'étain [40], les oxo-clusters de métaux de transition [41] ou encore les polyoxométallates (POMs) [42]. Ces nano-objets utilisés comme additifs ont la capacité de pouvoir améliorer les performances des polymères (propriétés mécaniques, thermiques, optiques, résistance chimique, etc.) en modulant leur quantité dans le matériau final. En effet, à titre d'exemple, il a été montré que l'incorporation de particules de silice fonctionnalisées par des ligands organiques (POSS = polyhedral oligomeric silsesquioxane) au sein de résines méthacryliques conduisait à l'amélioration des propriétés mécaniques comme la résistance à la fracture [43]. Parmi les nombreux oxo-clusters de métaux de transition [44], les oxo-clusters de titane ont largement été étudiés par les groupes de Ulrich

---

[38] L. Rozes et C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1006.

[39] D. B. Cordes, P. D. Lickiss et F. Routaboul, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 2081.

[40] F. Ribot, D. Veautier, S. J. Guillaudeu et T. Lalot, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3973 ; F. Ribot, A. Lafuma, C. Eychenne-Baron et C. Sanchez, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1496.

[41] U. Schubert, *Macromol. Symp.*, 2008, **267**, 1 ; L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri et C. Sanchez, *Monatsh. Chem.*, 2006, **137**, 501.

[42] W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 759 ; C. Cannizzo, C. R. Mayer, F. Secheresse et C. Larpent, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2888 ; C. R. Mayer, S. Neveu et V. Cabuil, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 501.

[43] W. D. Cook, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, **42**, 1259.

[44] C. Sanchez, G. J. de A. A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C. R. Mayer et V. Cabuil, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3061 ; E. Bourgeat-Lami, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2002, **2**, 1 ; E. Ruiz-Hitchky, *Adv. Mater.*, 1993, **5**, 334 ; G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 83.

Schubert [45], Walter G. Klemperer [46] et de Clément Sanchez [47] et se sont révélés de bons candidats pour la conception de matériaux hybrides par la voie NBB. Les oxo-clusters de titane sont des espèces polynucléaires de titane de formule  $[\text{Ti}_w\text{O}_x(\text{OR})_y(\text{L})_z]$  dont la taille peut varier entre 5 Å et 25 Å. Ils ont l'avantage de présenter des structures de nucléarité parfaitement définie caractérisées par diffraction des rayons X sur monocristal et dont la stabilité et la réactivité ont pu être évaluées en solution grâce à l'évolution des techniques de spectroscopies RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{17}\text{O}$ . La diversité des alcoxydes de titane de départ, la variation du taux d'hydrolyse ou encore la nature du solvant sont autant de paramètres expérimentaux qui ont permis de générer une grande variété d'oxo-clusters de titane. En contrôlant le degré de condensation O/Ti par hydrolyse, il a été possible d'obtenir des complexes de titane polynucléaires (Figure 12) de nucléarité très élevée (jusqu'à vingt-huit atomes de titane [48]) dont quelques exemples sont répertoriés dans le Tableau 1.

Oxo-clusters	R	R'	NC	O/Ti
$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_{10}]$	$^i\text{Pr}$		6	0.33
$[\text{Ti}_3\text{O}(\text{OR})_9(\text{OR}')]$	$^i\text{Pr}$	Me	6	0.33
$[\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OR})_{20}]$	Et		6	0.57
$[\text{Ti}_8\text{O}_6(\text{OR})_{20}]$	Bz, Et		5, 6	0.75
$[\text{Ti}_{10}\text{O}_8(\text{OR})_{24}]$	Et		6	0.80
$[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{OR})_{18}]$	$^i\text{Pr}$		5, 6	1.18
$[\text{Ti}_{11}\text{O}_{13}(\text{OR})_{13}(\text{OR}')_5]$	$^i\text{Pr}$	Et	5, 6	1.18
$[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OR})_{16}]$	$^i\text{Pr}$	Et	5, 6	1.33
$[\text{Ti}_{12}\text{O}_{16}(\text{OR})_{10}(\text{OR}')_6]$	$^i\text{Pr}$	Et	5, 6	1.33
$[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OR})_{32}]$	Et		6	1

[45] I. Mijatovic, G. Kickelbick et U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1933 ; G. Kickelbick et U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1998, **159** ; I. Mijatovic, G. Kickelbick, M. Puchberger et U. Schubert, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 3 ; B. Moraru, N. Hüsing, G. Kickelbick, U. Schubert, P. Fratzl et H. Peterlik, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 2732.

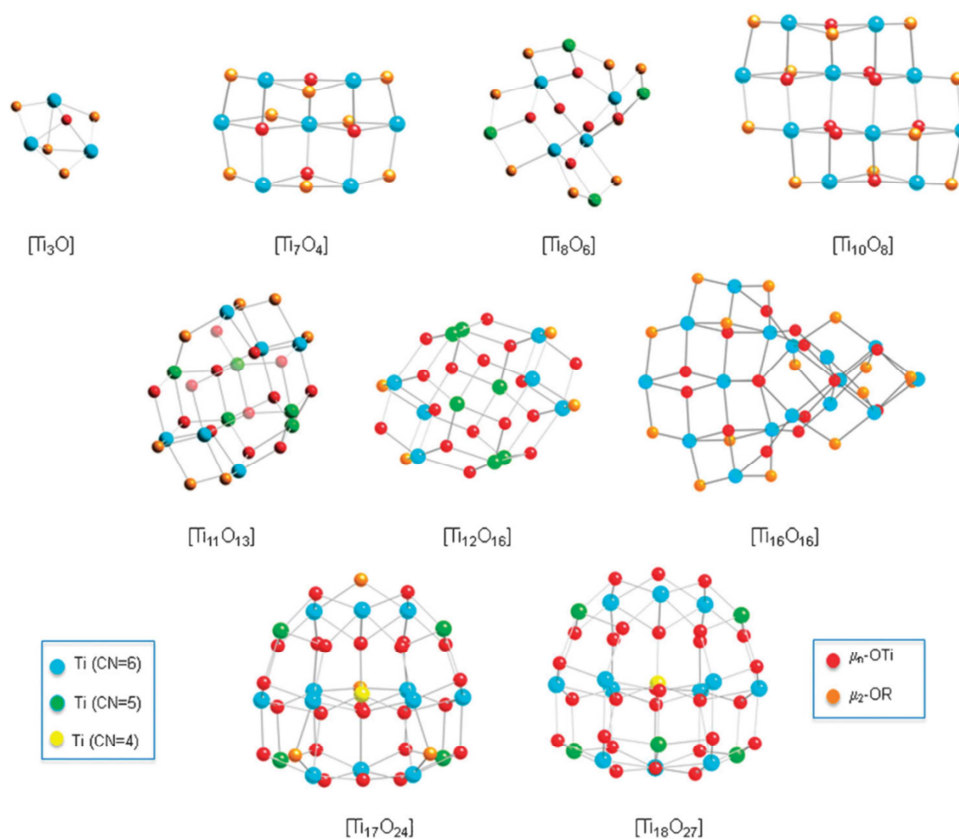
[46] V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer, C. W. Park et F. S. Rosenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 8190 ; V. W. Day, T. A. Eberspacher, W. G. Klemperer et C. W. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 8469.

[47] N. Steunou, F. Ribot, K. Boubekeur, J. Maquet et C. Sanchez, *New J. Chem.*, 1999, **23**, 1079 ; N. Steunou, F. Robert, K. Boubekeur, F. Ribot et C. Sanchez, *Inorg. Chim. Acta.*, 1998, **279**, 144 ; N. Steunou, G. Kickelbick, K. Boubekeur et C. Sanchez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 3653.

[48] J. B. Benedict, R. Freindorf, E. Trzop, J. Cogswell et P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 13669.

$[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OR})_{28}(\text{OR}')_4]$	Et	<sup>n</sup> Pr	6	1
$[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OR})_{16}(\text{OR}')_{16}]$	Et	Ph, STY	6	1
$[\text{Ti}_{17}\text{O}_{24}(\text{OR})_{20}]$	<sup>i</sup> Pr		4, 5, 6	1.41
$[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH})(\text{OR})_{17}]$	<sup>t</sup> Bu		4, 5, 6	1.55
$[\text{Ti}_{18}\text{O}_{27}(\text{OH})(\text{OR})_{12}(\text{OR}')_5]$	2MeBu2ol		4, 5, 6	1.55
$[\text{Ti}_{28}\text{O}_{40}(\text{OR})_{20}(\text{OR}')_{12}]$	<sup>t</sup> Bu	Ac		

**Tableau 1 : Récapitulatif de quelques exemples d'oxo-clusters de titane.** NC : nombre de coordination, <sup>i</sup>Pr : isopropyle, <sup>n</sup>Pr : *n*-propyle, Me : méthyle, Et : éthyle, Bz : benzyle, <sup>t</sup>Bu : *tert*-butyle, 2MeBu2ol : 2-méthylbutan-2-ol, Ph : phényle, STY : styryle, Ac : acétate. Le degré de condensation du cluster est représenté par le rapport O/Ti.

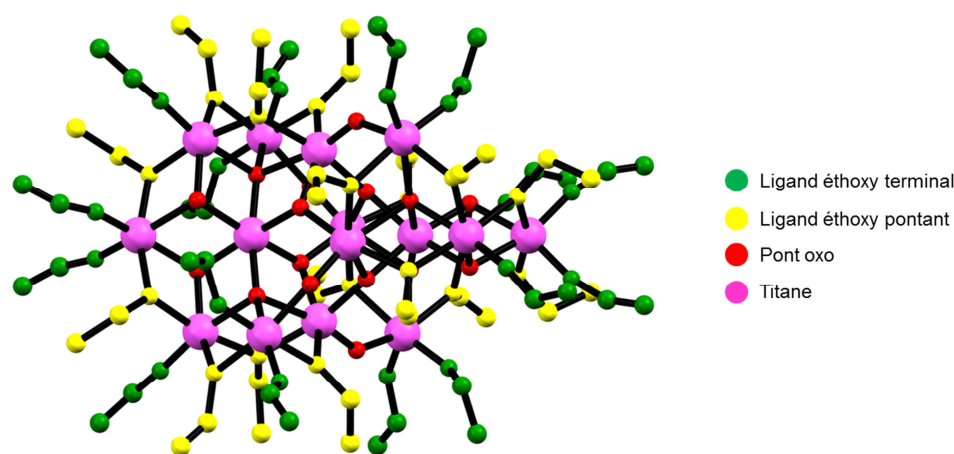


**Figure 12 : Représentation « boules et bâtons » des cœurs oxo de quelques clusters de titane bien connus. Figure tirée de la revue de L. Rozes et C. Sanchez [38].**

La plupart des oxo-clusters de titane obtenus par des processus de cristallisation sont issus de l'hydrolyse contrôlée (degré  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ) d'alcoxydes de titane de formule  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ . C'est le cas notamment d'un très bel exemple, de formule  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$  reporté pour la première fois par



Jean Galy et coll. à la fin des années 1980 [49] et largement étudié depuis notamment par le groupe de Clément Sanchez [50]. Cet oxo-cluster présente un cœur inorganique très compact composé de seize atomes de titane répartis en deux blocs orthogonaux de huit octaèdres  $\text{TiO}_6$  et coiffé par une couche organique constituée de 32 ligands éthoxy. Cet édifice présente quatre types de ponts oxo qui relient les seize octaèdres  $\text{TiO}_6$  : quatre ponts  $\mu_2$ -oxo, huit ponts  $\mu_3$ -oxo et quatre ponts  $\mu_4$ -oxo. La coiffe organique est composée de deux types de ligands éthoxy : seize ligands sont liés à un seul atome de titane (ligands terminaux) et seize ligands sont liés à deux atomes de titane (ligands pontants).



**Figure 13 : Structure cristallographique du cluster  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ . Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.**

Cet oxo-cluster de titane présente une très bonne stabilité face aux attaques nucléophiles. En effet, il a été montré que l'addition d'une faible quantité d'eau hydrolysait progressivement les ligands éthoxy à la surface du cluster mais que la structure de base du cœur inorganique oxo-métallique était conservée [51]. Dans le cas d'attaques nucléophiles par des molécules de propanol, le cœur inorganique  $[\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}]$  a également montré une très bonne stabilité [52]. En

[49] I. Gautier-Luneau, A. Mossey et J. Galy, *Z. Kristallogr.*, 1987, **180**, 83 ; A. Mosset et J. Galy, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. 2*, 1988, **307**, 1647 ; R. Schmidt, A. Mosset et J. Galy, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1991, 1999.

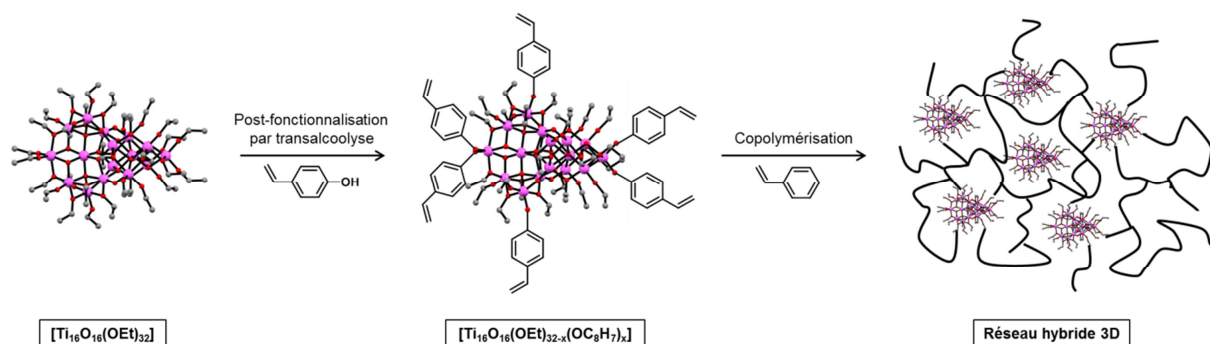
[50] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Roger, M. Evain, K. Boubekour et C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4869 ; N. Steunou, Y. Dromzee, F. Robert et C. Sanchez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1996, **435**, 487.

[51] Y. W. Chen, W. G. Klemperer et C. W. Park, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1992, **271**, 57.

[52] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy et C. Sanchez, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 156.

effet, par ajout d'une quantité contrôlée de propanol, il est possible de substituer quatre ou huit ligands éthoxy par des ligands propoxy, générant deux nouveaux complexes de formule respective  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{28}(O^iPr)_4$  et  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{24}(O^iPr)_8$ . La très bonne stabilité du complexe  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$  vis-à-vis des réactions de transestérification a fait de ce complexe un très bon candidat pour l'élaboration de matériaux hybrides par la voie NBBs.

Dans le cadre de cette stratégie de synthèse pas à pas, la labilité des ligands éthoxy a conduit la communauté scientifique à étudier la stabilité du complexe  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$  vis-à-vis de nouveaux ligands pour générer des NBBs fonctionnalisées. Des travaux menés par le groupe de Clément Sanchez ont permis de montrer qu'il était possible d'introduire des fonctions polymérisables à la surface de l'oxo-cluster  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$  par réaction avec du 4-acétoxystyrène [53] ou du méthacrylate d'hydroxyéthyle [54] dans le but de générer une architecture hybride par copolymérisation. Dans le cas de la réaction avec le 4-acétoxystyrène, la réaction de transestérification a permis de générer trois nouveaux complexes fonctionnalisés de formule  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32-x}(O^iPr)_x$  (avec  $x = 4, 8$  ou  $16$ ). La copolymérisation de ces nouvelles briques de construction avec du styrène a permis d'élaborer de nouvelles architectures hybrides présentant une amélioration de la stabilité thermique et des propriétés mécaniques par comparaison avec le polymère purement organique.



**Figure 14 : Représentation schématique de la synthèse de poly(styrène) incorporant un oxo-cluster de titane. Schéma inspiré de la revue [41].**

[53] L. Rozes, G. Fornasieri, S. Trabelsi, C. Creton, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm et C. Sanchez, *Progr. Solid State Chem.*, 2005, **33**, 127.

[54] S. Bocchini, G. Fornasieri, L. Rozes, S. Trabelsi, J. Galy, N. E. Zafeiropoulos, M. Stamm, J. F. Gérard et C. Sanchez, *Chem. Commun.*, 2005, 2600 ; S. Trabelsi, A. Janke, R. Hässler, N. Zafeiropoulos, G. Fornasieri, S. Bocchini, L. Rozes, M. Stamm, J. F. Gérard et C. Sanchez, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6068.

En combinant l'approche NBBs et l'utilisation d'agents de structuration organiques, des nanocomposites structurés ont pu être obtenus. En effet, par assemblage de la brique  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$  avec des dendrimères [55] à six branches portant à sa périphérie des fonctions hydroxyles, un xérogel jaune translucide se forme par évaporation du solvant de synthèse. Par spectroscopie RMN  $^{17}\text{O}$ , l'intégrité du cœur inorganique du cluster de départ a été confirmée suite à la réaction de transalcoolyse. Finalement, un composé hybride est créé au sein duquel les clusters sont régulièrement répartis au sein de la matrice organique.

D'autres nanocomposites ont également été générés à partir de copolymères à bloc amphiphiles [56]. Les matrices organiques les plus souvent utilisées sont les poly(oxyde d'éthylène) (POE) ou les poly(oxyde de propylène) (POP) qui sont des espèces capables de s'auto-assembler sous forme de structures micellaires sphériques ou cylindriques [57]. Couplées à la brique élémentaire  $\text{Ti}_{16}\text{O}_{16}(\text{OEt})_{32}$ , des matériaux hybrides mésostructurés ont été obtenus avec conservation de l'intégrité de la brique oxo organique-inorganique engagée dans la synthèse du matériau.

## Matériaux hybrides à base de liaisons Ti-O : défis et challenges

Le titane est le quatrième métal le plus abondant sur terre après l'aluminium, le fer et le magnésium et constitue à titre d'exemple environ 0.63% de la croûte terrestre. A l'état naturel, le titane ne se trouve pas sous sa forme métallique pure mais sous forme d'oxydes minéraux liés à d'autres éléments comme le fer (ilménite  $\text{FeTiO}_3$ ), le calcium (sphène ou

---

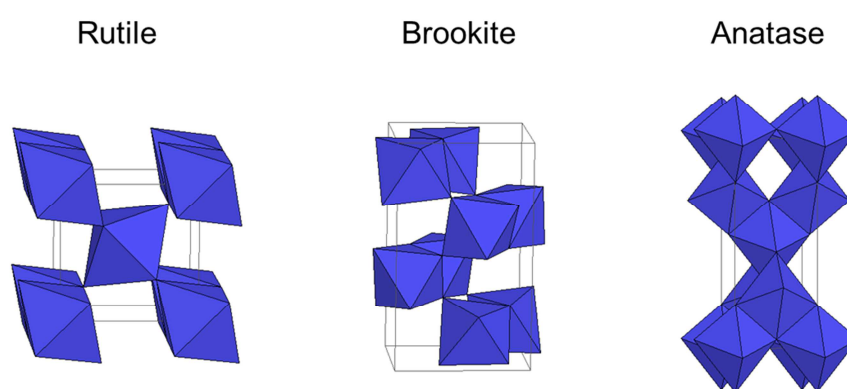
[55] G. J. de A. A. Soler-Illia, L. Rozes, M. K. Boggiano, C. Sanchez, C. O. Turin, A. M. Caminade et J.-P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4250.

[56] N. Steunou, S. Förster, P. Florian, C. Sanchez et M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3426 ; N. Steunou, C. Sanchez, P. Florian, S. Förster, C. Göltner et M. Antonietti, *Ceram. Trans.*, 2001, **123**, 49.

[57] G. Wanka, H. Hoffmann et W. Ulbricht, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4145 ; M. Svensson, P. Alexandridis et P. Linse, *Macromolecules*, 1999, **32**, 637 ; P. Holmqvist, P. Alexandridis et B. Lindmann, *Langmuir*, 1997, **13**, 2471.

titanite  $\text{CaTi}(\text{SiO}_5)$ , pérovskite  $\text{CaTiO}_3$ ) ou encore l'oxygène (brookite, anatase et rutile de formule  $\text{TiO}_2$ ) [58].

A ce jour, la plus grosse utilisation du titane se fait sous forme de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  largement employé comme pigment blanc grâce à son indice de réfraction élevé (2,7 [59]) dans les peintures, les cosmétiques ou encore les produits alimentaires (environ 5,3 millions de tonnes en 2010 pour son utilisation comme pigment). Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines différentes (Figure 15) : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (orthorhombique).



**Figure 15 : Structures cristallographiques des trois formes minérales du dioxyde de titane. Les polyèdres bleus représentent les octaèdres  $\text{TiO}_6$ .**

Les trois formes cristallines de  $\text{TiO}_2$  se différencient par l'assemblage et la distorsion des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui les constituent. En effet, par exemple dans le cas de l'anatase, les octaèdres sont reliés par les sommets tandis que les octaèdres de la forme rutile sont reliés par les arêtes, entraînant des différences de compaction et donc de densité entre les différentes formes.

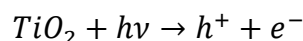
Depuis de nombreuses années, le dioxyde de titane suscite un très grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment grâce à ses propriétés photo-électroniques intéressantes qui découlent des liaisons titane-oxygène découvertes au début des années 1970 par Akira

[58] O. Carp, C. L. Huisman et A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 33.

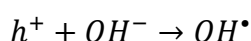
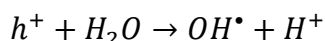
[59] R. C. Weast, M. J. Astle et W. H. Beyer, *Handbook of chemistry and physics*, 67<sup>e</sup> édition, 1986.

Fujishima et Kenichi Honda [60]. En effet, le dioxyde de titane est connu pour présenter un gap optique élevé de 3.2 eV (forme anatase) qui lui permet d'absorber les rayonnements UV et de posséder des propriétés de semi-conducteur. De manière générale, l'anatase est la phase cristalline la plus photo-active grâce à sa plus faible densité permettant une plus grande mobilité des électrons.

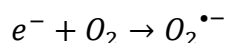
Ainsi, sous irradiation UV ( $\lambda < 380$  nm), les électrons de la bande de valence (BV ou HOMO) sont excités et transférés vers la bande de conduction (BC ou LUMO). Il se crée ainsi ce qu'on appelle des porteurs de charge (Figure 16) sous forme de trous électroniques ( $h^+$ ) au niveau de la BV et de photoélectrons ( $e^-$ ) dans la BC selon l'équation suivante :



Les paires électron-trou ainsi générées peuvent être utilisées par exemples pour la production de radicaux hydroxyles ( $OH^\bullet$ ) ou superoxydes ( $O_2^{\bullet-}$ ) par des réactions d'oxydoréduction. En effet, grâce au fort pouvoir oxydant des trous  $h^+$ , ces derniers vont pouvoir oxyder des molécules d'eau ou des ions hydroxyles adsorbés pour générer des radicaux hydroxyles très réactifs selon l'équation suivante :



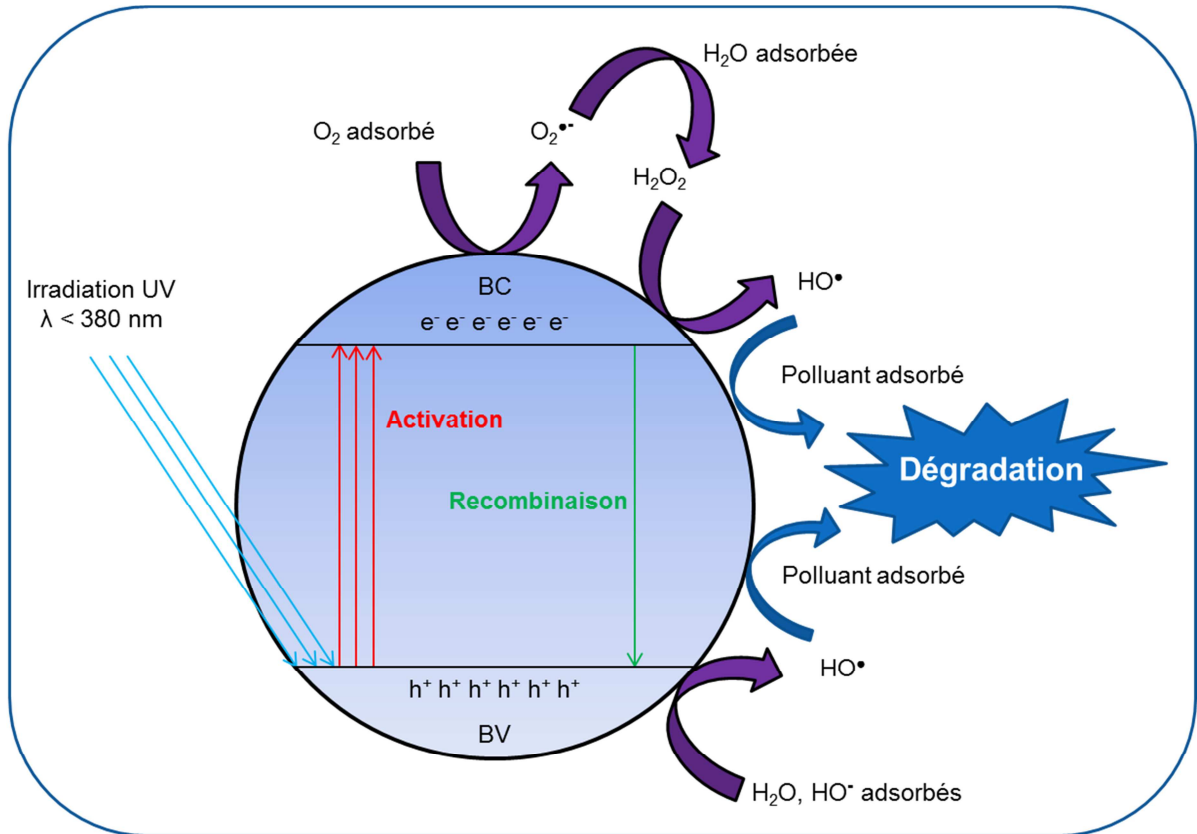
En parallèle, les photoélectrons générés peuvent réduire le dioxygène de l'air adsorbé à la surface de  $TiO_2$  pour générer des radicaux superoxydes très réactifs selon l'équation suivante :



Les radicaux très réactifs ainsi créés vont être capables de dégrader des polluants adsorbés à la surface du dioxyde de titane par des processus d'oxydoréduction (Figure 16).

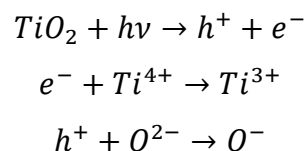
---

[60] A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.

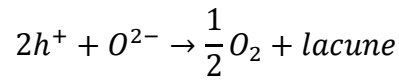


**Figure 16 : Représentation schématique du processus photocatalytique permettant de générer des radicaux à la surface du dioxyde de titane par irradiation UV.**

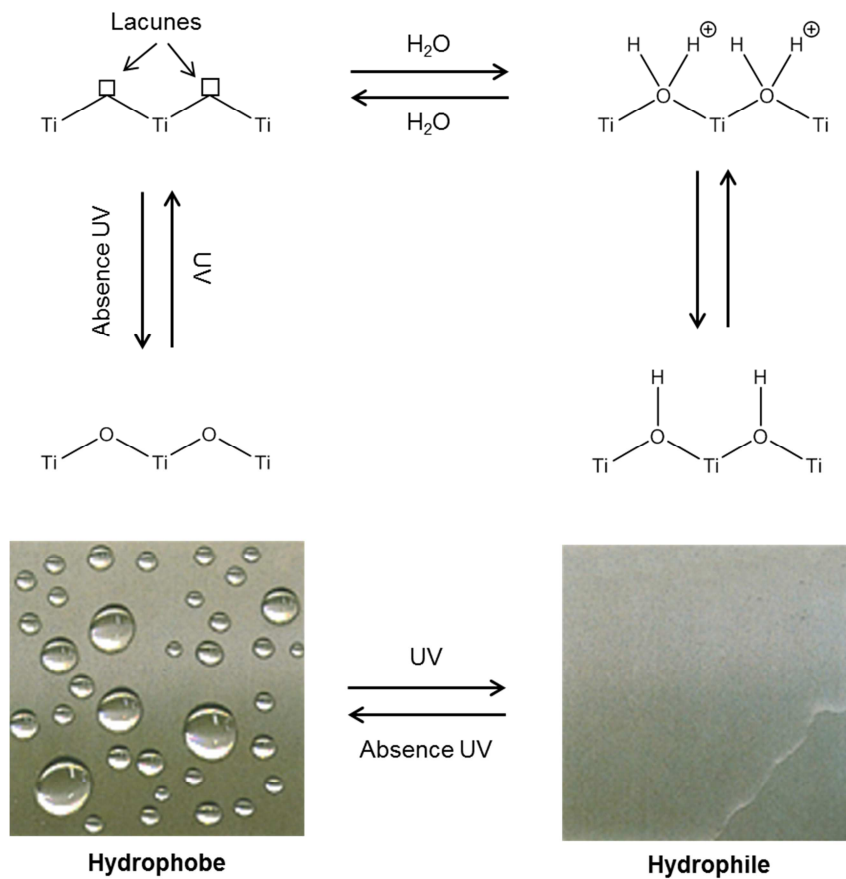
L'intérêt pour le dioxyde de titane a également pris de l'ampleur avec la découverte du groupe de Rong Wang à la fin des années 1990 [61] d'une autre propriété photo-induite de cet oxyde métallique, la super-hydrophilie (Figure 17). Sous irradiation UV, des paires électron-trou sont photo-générées. Les photoélectrons sont piégés en superficie du  $\text{TiO}_2$  et réduisent les centres métalliques  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en  $\text{Ti}^{\text{III}}$ . En parallèle, les trous sont piégés dans le réseau d'atomes d'oxygène de la matrice  $\text{TiO}_2$ . Le piégeage de ces trous affaiblit les liaisons titane-oxygène et créer des lacunes d'oxygène à la surface du dioxyde de titane.



[61] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuri, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi et T. Watanabe, *Nature*, 1997, **388**, 431.



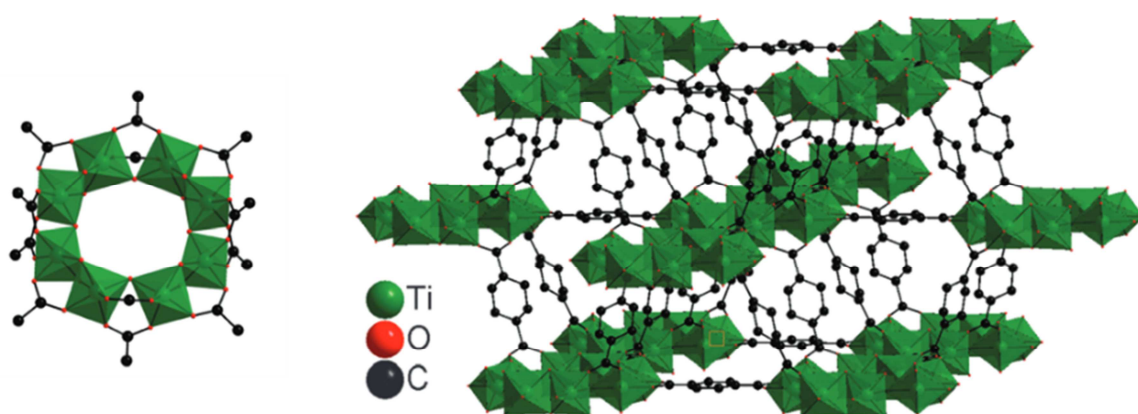
Les lacunes d'oxygène ainsi formées permettent l'adsorption de molécules d'eau, générant des groupements OH superficiels. La surface ainsi formée permet un étalement total de l'eau sur la surface du TiO<sub>2</sub> avec un angle de contact proche de zéro.



**Figure 17 : Représentation schématique des propriétés super-hydrophiles du dioxyde de titane sous irradiation UV.**

Les propriétés photocatalytiques couplées à la super-hydrophilie photo-induite du dioxyde de titane en ont fait un matériau de choix pour des applications dans le domaine des revêtements autonettoyants, permettant une élimination des polluants par simple exposition aux rayonnements UV et élimination naturelle par rinçage à l'eau.

Les quelques exemples que nous venons d'évoquer illustrent l'importance des propriétés qui découlent de la liaison titane-oxygène dans le domaine des matériaux et sont une motivation pour la synthèse de matériaux hybrides à base de titane. C'est pourquoi, au cours de ces dernières années, les travaux de recherche visant à incorporer du titane au sein des matériaux se sont intensifiés et ont conduits à des résultats intéressants. Par exemple, Christian Serre et son équipe se sont intéressés tout particulièrement à la synthèse de matériaux hybrides poreux à base de titane à partir de ligands organiques de type acide poly-carboxylique. Grâce à leur persévérance, ils ont pu obtenir en 2009 un exemple remarquable de ce type de matériau, le MIL-125 [62] qui résulte de l'auto-assemblage entre l'acide téréphtalique et l'isopropoxyde de titane, générant une architecture tridimensionnelle poreuse (Figure 18) présentant une surface spécifique d'adsorption de  $1550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure 18 : Structure cristallographique du MIL-125 à droite. À gauche, représentation du motif  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{OOC})_{12}$  participant à la formation du réseau tridimensionnel poreux. Illustration inspirée et extraite de [63].**

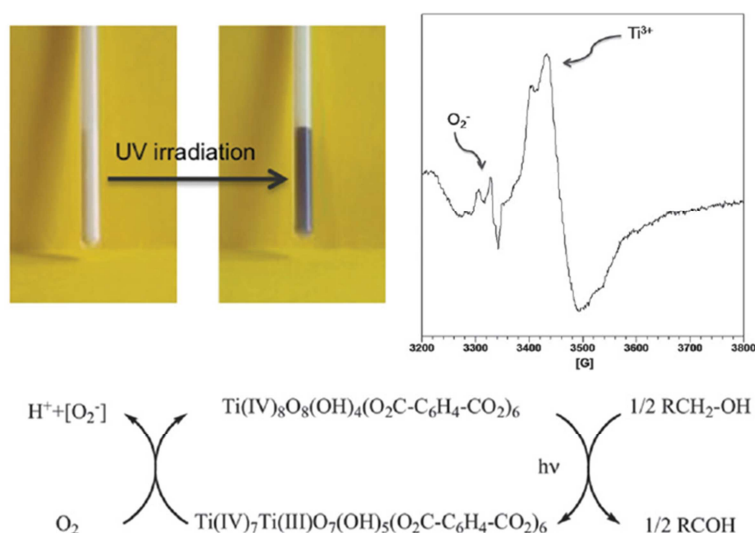
Le MIL-125 présente des cavités octaédriques d'un diamètre de  $12.55 \text{ \AA}$  et des cavités tétraédriques d'un diamètre de  $6.13 \text{ \AA}$ . Ce matériau hybride de couleur blanche a prouvé tout son potentiel dans le domaine de la photocatalyse grâce à des résultats très intéressants pour la

[62] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez et G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10857.

[63] T. Devic et C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, advance article, DOI 10.1039/C4CS00081A.



photo-oxydation de molécules d'alcool. En effet, en solution dans l'alcool et sous irradiation UV, le processus de réduction du  $Ti^{IV}$  en  $Ti^{III}$  est accompagné par l'oxydation des molécules d'alcool en aldéhyde. La réaction est visible à l'œil nu puisque le matériau passe du blanc au gris-bleu, couleur caractéristique des cations métalliques  $Ti^{III}$ . Il est intéressant de noter que le phénomène d'oxydation est réversible est qu'aucune dégradation du matériau n'est observée.

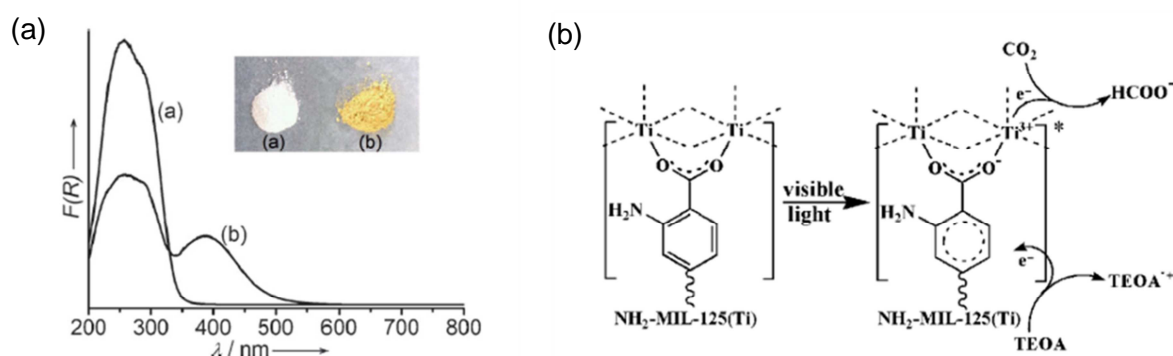


**Figure 19** : Haut à gauche : photographie de la réduction partielle du MIL-125 sous irradiation UV en présence d'alcool. Haut à droite : spectre de résonance paramagnétique électronique (RPE) enregistré pour le MIL-125 sous irradiation UV et soulignant la formation de  $Ti^{III}$ . En bas : mécanisme de photo-oxydoréduction proposé pour l'oxydation des molécules d'alcool et aldéhyde par le MIL-125 sous irradiation UV. Illustration tirée de [63].

Ces résultats très positifs obtenus concernant le MIL-125 ont servi de point de départ pour de nombreuses études sur des matériaux dérivés du MIL-125 dans le but de modifier non seulement les propriétés d'adsorption, mais aussi de déplacer les propriétés d'absorption du matériau vers le domaine du visible. En effet, la gamme des rayons UV représente 5% du spectre d'émission solaire [64] et il serait donc particulièrement intéressant de pouvoir bénéficier de propriétés d'absorption dans le visible pour de nouvelles applications dans le domaine de la photocatalyse. C'est pourquoi de nombreuses études ont été conduites depuis la fin des années 2010, ayant pour objectif de synthétiser des phases isostructurales au MIL-125.

[64] Y. Q. Wang, X. J. Yu et D. Z. Sun, *J. Hazard. Mater.*, 2007, **144**, 328

C'est ce qu'ont notamment réussi à faire le groupe de Michel Latroche en 2011 [65] qui a obtenu le NH<sub>2</sub>-MIL-125, de couleur jaune, en utilisant l'acide 2-aminotéréphtalique, un ligand organique dérivé de l'acide téréphtalique. L'incorporation d'un tel ligand au sein de l'édifice a permis de déplacer la bande d'absorption du matériau vers les plus hautes longueurs d'onde (400 nm - 500 nm). Dans la foulée, le groupe de Zhaohui Li décrit la réduction du dioxyde de carbone photo-induite par irradiation dans le visible (Figure 20) en présence du NH<sub>2</sub>-MIL-125 [66].



**Figure 20 : (a) Spectres UV-visible solides par réflectance diffuse enregistrés pour le MIL-125 (poudre blanche) et pour le NH<sub>2</sub>-MIL-125 (poudre jaune). (b) Mécanisme réactionnel proposé pour le processus de catalyse de réduction du dioxyde de carbone en présence de NH<sub>2</sub>-MIL-125 sous irradiation visible. Images tirées de la publication de Li [66].**

D'autres groupes ont également utilisé le NH<sub>2</sub>-MIL-125 [67], comme celui de Yu Horiuchi qui a présenté des résultats concernant la production d'hydrogène photo-induite par irradiation dans le visible [68]. En effet, grâce à un dépôt de nanoparticules de platine à la surface du NH<sub>2</sub>-MIL-125, il a été possible de générer un nouveau matériau hybride appelé Pt/NH<sub>2</sub>-MIL-125 au sein duquel l'intégrité du NH<sub>2</sub>-MIL-125 a été confirmée par diffraction des rayons X

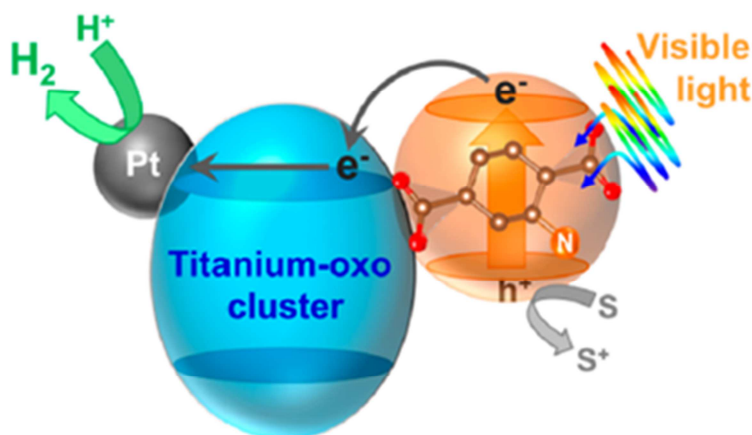
[65] C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillerm, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Férey, P. L. Llewellyn et M. Latroche, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4879.

[66] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu et Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3364.

[67] M. D. Miguel, F. Ragon, T. Devic, C. Serre, P. Horcajada et H. Garcia, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3651 ; C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'Arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks et A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10942 ; M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn et J. Gascon, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10575.

[68] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo et M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 20848.

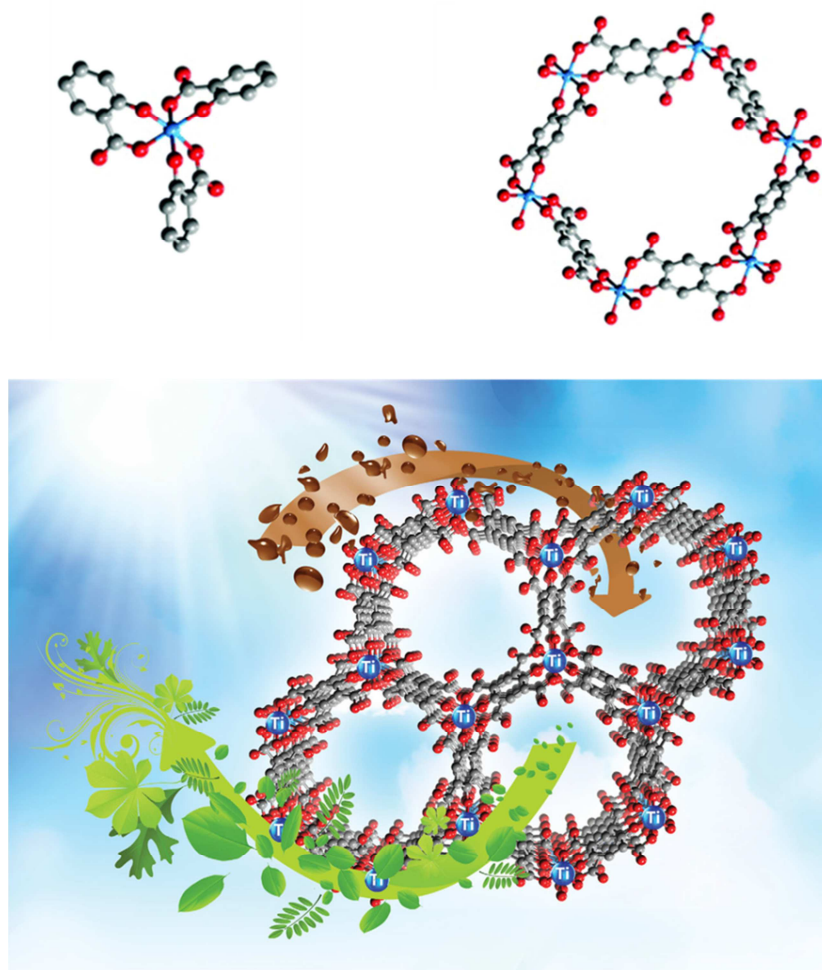
sur poudre. Le matériau ainsi obtenu présente des propriétés d'absorption dans le domaine du visible ( $\lambda = 500 \text{ nm}$ ).



**Figure 21 : Représentation schématique du processus photocatalytique de production d'hydrogène en présence de Pt/NH<sub>2</sub>-MIL-125 sous irradiation visible. La figure est tirée de la publication [68].**

L'engouement suscité pour les matériaux hybrides à base de titane a subi une ascension fulgurante depuis la fin des années 2010 grâce aux résultats encourageants obtenus mentionnés plus haut. Suite à des réactions de fonctionnalisation de ligands, il a été possible de moduler les propriétés d'absorption du matériau MIL-125 et d'obtenir de nouveaux matériaux cristallins poreux à base de titane absorbant dans le visible comme le NH<sub>2</sub>-MIL-125 ou le Pt/NH<sub>2</sub>-MIL-125. Dans le but d'accéder à de nouvelles architectures à base de titane présentant des propriétés d'absorption dans le visible, Qichung Zhang et coll. se sont intéressés très récemment en 2014 à un nouveau type de ligand organique dérivé de l'acide téréphtalique, l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (H4DOBDC) présentant des hydroxyles en position *ortho* des fonctions acide carboxylique. Par auto-assemblage entre ce ligand et l'isopropoxyde de titane, un nouveau MOF poreux à base de titane a été obtenu (Figure 22), le NTU-9 [69], présentant des canaux monodimensionnels d'un diamètre de 11 Å. Ce matériau neutre de formule [Ti<sub>2</sub>(HDOBDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>DOBDC)]<sub>n</sub>, séquestre à l'intérieur de ses canaux des molécules d'isopropanol qui une fois retirées de la structure laisse un volume libre accessible supérieur à 50%.

[69] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu et Q. Zhang, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 3786.



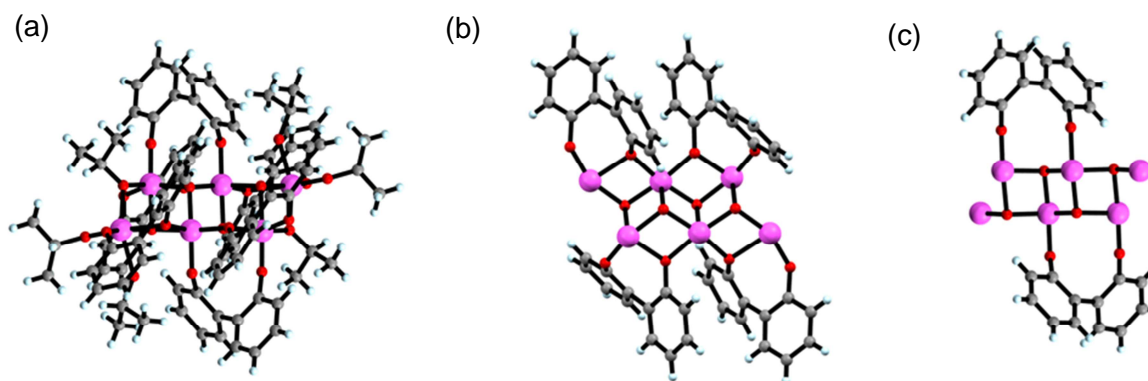
**Figure 22 :** (a) Structure du nœud  $[\text{Ti}(\text{salicylate})_3]$  du réseau NTU-9 (b) Représentation mettant en évidence l'ouverture du canal formé par six nœuds  $[\text{Ti}(\text{salicylate})_3]$ . (c) Structure cristallographique du NTU-9. Images tirées de [69].

Grâce à la coordination des fonctions phénols aux atomes de titane, le NTU-9, de couleur rouge, présente une large région d'absorption entre 400 nm et 750 nm avec une bande centrée à 520 nm, correspondant à un gap optique de 1.72 eV. Les propriétés d'absorption de ce matériau sont drastiquement décalées vers les plus basses énergies comparées au dioxyde de titane (3.2 eV pour l'anatase et 3.0 eV pour le rutile) ou au MIL-125 (3.6 eV) et sa phase cristalline isostructurale  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  (2.6 eV). Ce matériau a montré tout son potentiel dans la dégradation photo-induite sous irradiation visible de colorants organiques comme la rhodamine B ou le bleu de méthylène en solution aqueuse.

## But de la thèse

Ces travaux de thèse ont pour objectif de développer des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de titane(IV) présentant des propriétés d'absorption dans le visible. Afin de générer de nouvelles architectures colorées à base de titane, nous nous sommes proposés d'utiliser des ligands dérivés du phénol. En effet, au sein de notre Laboratoire, plusieurs complexes incorporant la liaison  $\text{Ti-O}_{(\text{phénolato})}$  ont été synthétisés. Ces complexes de couleur rouge-orangé [70] présentent précisément des propriétés d'absorption dans le domaine du visible entre 300 nm et 500 nm.

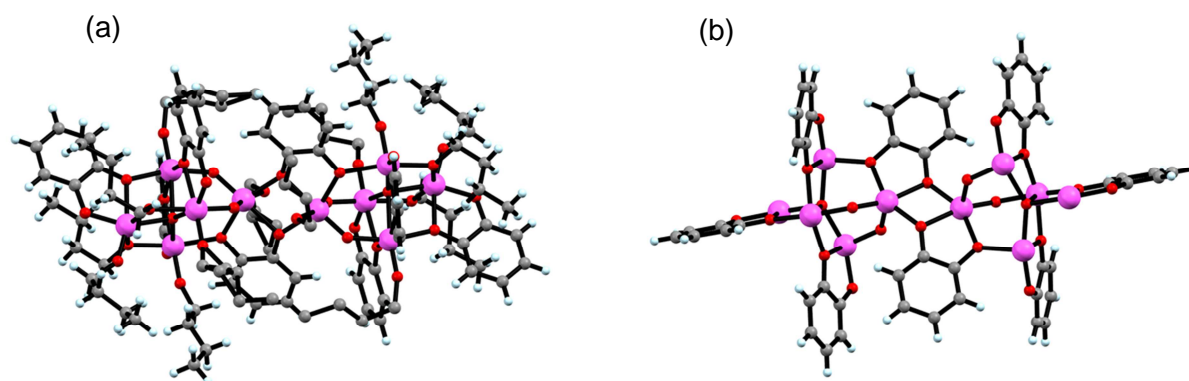
C'est le cas notamment du complexe de formule  $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{HO}^i\text{Pr})_2(\text{bph})_6]$  (Figure 23a) isolé sous forme de cristaux oranges par réaction entre le 2,2'-bisphénol (bph) et l'isopropoxyde de titane. Ce cluster est composé d'un cœur inorganique hexamérique  $\text{Ti}_6\text{O}_4$  incorporant quatre ponts  $\mu_3$ -oxo ( $1.92 \text{ \AA} < d_{(\text{Ti-O})} < 2.06 \text{ \AA}$ ). La sphère de coordination organique du complexe est composée de ligands isopropoxo (deux pontants et deux terminaux), de deux molécules d'isopropanol et de deux types de ligands 2,2'-bisphénolato : deux sont pontants (Figure 23c) tandis que les autres présentent un mode de coordination chélatant-pontant (Figure 23b).



**Figure 23 :** (a) Structure cristallographique du complexe  $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{HO}^i\text{Pr})_2(\text{bph})_6]$ . (b) Représentation des quatre ligands bph présentant un mode de coordination chélatant-pontant. (c) Représentation du cœur  $\text{Ti}_6\text{O}_4$  coordonné par deux ligands bph pontants.

[70] K. Gigant, A. Rammal et M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11632.

Un autre résultat concerne l'obtention d'un nouvel oxo-cluster incorporant des ligands pyrocatecholato (pc) de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_6(\text{O}^n\text{Bu})_{12}(\text{HO}^n\text{Bu})_2(\text{pc})_8]$  (Figure 24) par réaction entre le pyrocatechol et le tétrabutoxyde de titane. Ce complexe, de couleur rouge intense, est constitué de deux sous-unités  $\text{Ti}_4$  ( $\mu_4$ -oxo) reliées entre elles par un dimère de titane.



**Figure 24 : (a) Structure cristallographique du cluster  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_6(\text{O}^n\text{Bu})_{12}(\text{HO}^n\text{Bu})_2(\text{pc})_8]$ . (b) Représentation du cœur inorganique  $\text{Ti}_{10}\text{O}_6$  coordonné par huit ligands catécholato.**

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons eu comme objectif d'élaborer des matériaux hybrides colorés à base de titane(IV) incorporant des liaisons  $\text{Ti}-\text{O}_{(\text{phénolato})}$ . Les travaux présentés dans ce mémoire s'articulent en deux grandes parties :

- ♣ Une première partie (Partie A) dans laquelle sera discutée la conception de réseaux de coordination à base de titane *via* une approche de synthèse directe visant à faire réagir un alcoxyde de titane avec un ligand organique dérivé du résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). La synthèse et la caractérisation à l'état solide d'une série de ligands organiques de symétrie différente de type poly-résorcinols ayant comme point commun la présence d'un squelette oligophénylène ont été réalisées. Une seconde section sera consacrée à la formation des réseaux de coordination et à leur caractérisation à l'état solide.

- ♣ Une seconde partie (Partie B) qui concernera la conception de matériaux hybrides à base de titane *via* une approche de synthèse de type NBBs, articulée autour de six grandes sections. Une première au cours de laquelle sera abordée une étude de la réactivité du phénol, du résorcinol et du catéchol vis-à-vis d'un oxo-cluster de titane annulaire de formule  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  fonctionnalisé par des ligands carboxylato. Une seconde section sera dédiée à la synthèse et à la caractérisation d'un complexe de titane dinucléaire de formule

$\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  issu de la réorganisation de l'oxo-cluster annulaire sous l'effet de la substitution des ligands carboxylato par le catéchol. Une troisième section concernera la synthèse et la caractérisation à l'état solide et en solution d'un nouvel oxo-cluster de titane de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  décoré par des ligands labiles et présentant des propriétés d'absorption dans le visible. Une étude d'échanges de ligands ayant conduit à l'obtention de trois nouveaux complexes décanucléaires sera également exposée dans une quatrième section. La caractérisation des propriétés d'absorption de la lumière visible de ces architectures sera appuyée par des calculs théoriques et présentée dans une cinquième partie. Enfin, au cours de la dernière section, la stratégie employée visant à incorporer des unités  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  notamment au sein de poly(4-vinylpyridine) sera abordée.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale concernant les résultats obtenus et les perspectives de ces travaux de thèse.









---

# **PARTIE A. APPROCHE DIRECTE**

---



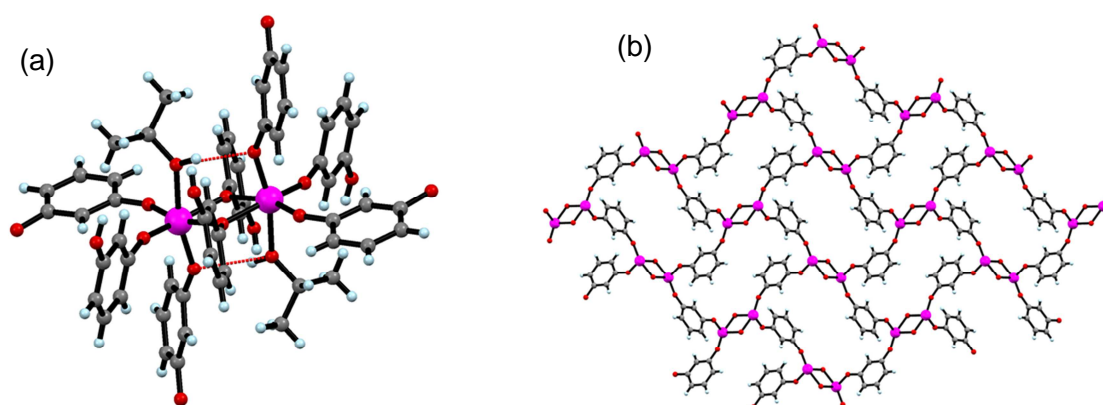
*Dans ce chapitre, la synthèse d'une série de ligands de type poly-résorcinols présentant diverses géométries a été réalisée. La méthode de couplage carbone-carbone de Suzuki-Miyaura utilisée a conduit à l'obtention des ligands cibles souhaités avec de très bons rendements. Les techniques de caractérisation utilisées pour ces composés et plus particulièrement les analyses par diffraction des rayons X sur monocristaux ont permis de mettre en évidence la formation de structures tridimensionnelles poreuses concernant le ligand de symétrie Td. En parallèle, des études théoriques réalisées notamment grâce au logiciel PACHA (Partial Atomic Charge & Hardness Analysis) ont permis d'établir des relations entre les structures à l'état solide et les propriétés physiques des ligands.*

*Les tests de coordination effectués sur ces composés nous ont permis d'obtenir des polymères de coordination colorés. Malheureusement, en raison de la très faible cristallinité des phases synthétisées, aucune analyse structurale par diffraction des rayons X sur monocristal n'a pu être effectuée malgré la variation de nombreux paramètres expérimentaux lors des réactions de coordination dans le but d'augmenter le taux de cristallinité des matériaux obtenus.*



## A.I. Introduction

Dans le but d'élaborer des matériaux hybrides à base de titane(IV) présentant des propriétés d'absorption dans le visible, notre stratégie synthétique s'appuie sur des travaux menés au début des années 2000 par Peter T. Wolczanski et son équipe [71]. Cette étude les a conduits à l'obtention d'un réseau de coordination par auto-assemblage entre l'isopropoxyde de titane et le résorcinol par l'intermédiaire d'un nœud de construction à deux centres métalliques en géométrie octaédrique (Figure 25a) générant une structuration en feuillets bidimensionnels (Figure 25b). Ce matériau présente une coloration orange vif caractéristique de la formation de liaisons de coordination de type  $\text{Ti-O}_{(\text{résorcinolato})}$ .



**Figure 25 :** (a) Représentation du nœud d'assemblage du réseau. Les deux atomes de titane sont liés à des oxygènes  $\mu_2$ -pontants d'un ligand résorcinolato. Les deux liaisons hydrogènes intramoléculaires sont représentées par les traits rouges. (b) Représentation du réseau  $\{[\text{Ti}(\mu\text{-}1,3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{O})(\mu\text{-}1,3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(1,3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{HO}^i\text{Pr})_2]_n\}$ . Tous les ligands non pontants ont été retirés par souci de clarté.

Des travaux ultérieurs [72] menés par la même équipe ont permis de montrer que le solvant jouait un rôle majeur dans la formation des réseaux de coordination. En effet, il a été reporté que l'utilisation de solvants donneurs comme la pyridine conduisait à l'obtention de nouvelles structures incorporant cette fois-ci des nœuds de réseau octaédriques de type  $\{\text{TiO}_4\text{N}_2\}$

[71] J. M. Tanski, E. B. Lobkovsky et P. T. Wolczanski, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, **152**, 130.

[72] J. M. Tanski, T. P. Vaid, E. B. Lobkovsky et P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4756.

d'isomérisation *trans* ou *cis*. La coordination de molécules de solvant empêche la condensation des centres métalliques par l'intermédiaire de ponts  $\mu$ -aryloxyde, conduisant dans quelques cas à la formation de réseaux de coordination de dimensionnalité plus faible.

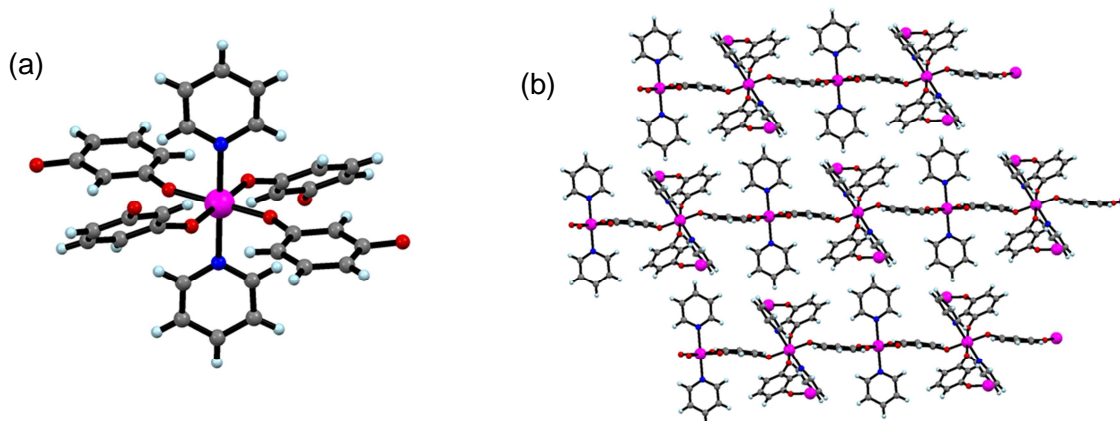


Figure 26 : (a) Représentation du nœud du réseau incorporant le nœud *trans*- $\{\text{TiO}_4\text{N}_2\}$  extrait de la structure cristallographique. (b) Vue de l'empilement des feuillets du réseau  $\{\text{trans-Ti}(\mu\text{-1,3-OC}_6\text{H}_4\text{O})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\}_n$ .

Ces travaux nous ont semblé être un point de départ intéressant pour la conception d'architectures colorées et nous avons testé la reproductibilité de la synthèse des réseaux publiés dans la littérature. Les poudres microcristallines obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X sur poudre et les diffractogrammes ainsi obtenus ont été confrontés à ceux simulés à partir des structures sur monocristaux (Figure 27).

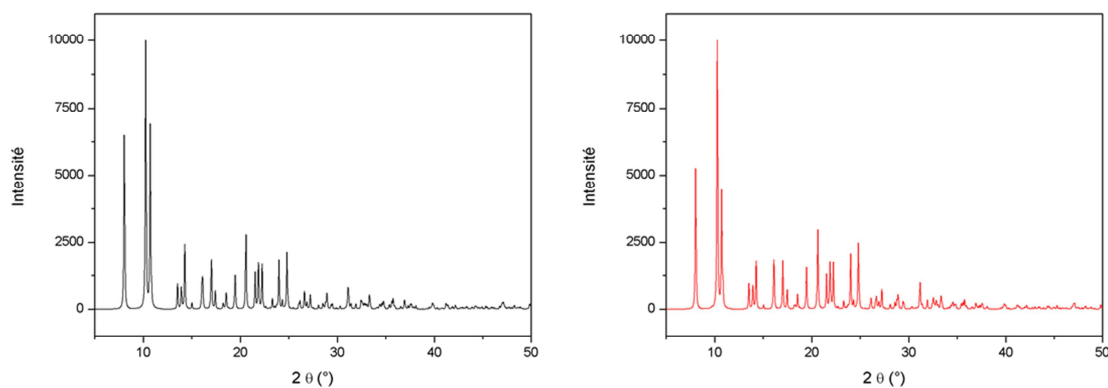


Figure 27 : Diffractogrammes sur poudre expérimental (noir) et théorique (rouge) du réseau  $\{[\text{Ti}(\mu\text{-1,3-OC}_6\text{H}_4\text{O})(\mu\text{-1,3-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(1,3\text{-OC}_6\text{H}_4\text{OH})(\text{HO}^i\text{Pr})_2]\}_n$ .



Les diffractogrammes obtenus, identiques à ceux attendus, nous ont permis de valider cette approche et d'envisager l'obtention de réseaux de coordination variés à base de titane(IV) en s'appuyant sur des conditions expérimentales analogues à celles employées. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'une série de ligands ayant comme point commun la présence d'un squelette polyaromatique de symétrie variable décoré par des fonctions hydroxyles (Figure 28).

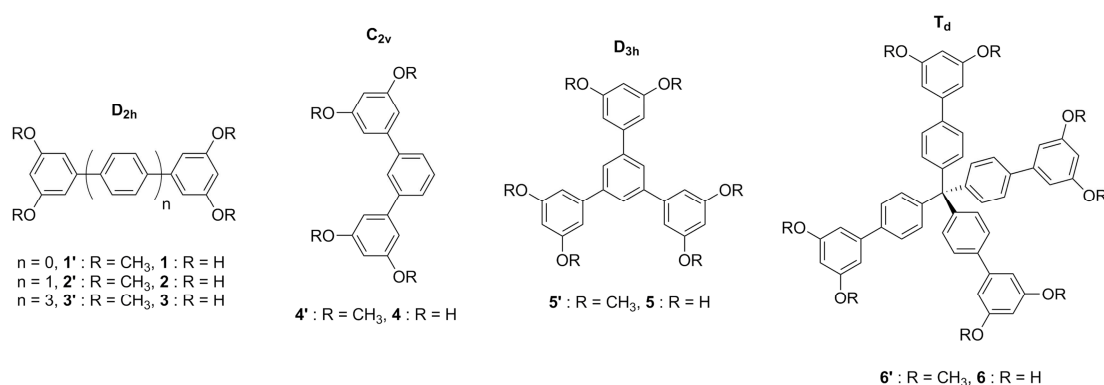


Figure 28 : Série des ligands synthétisés pour cette étude incorporant plusieurs unités résorcinol.

## A.II. Synthèse et propriétés physiques des ligands

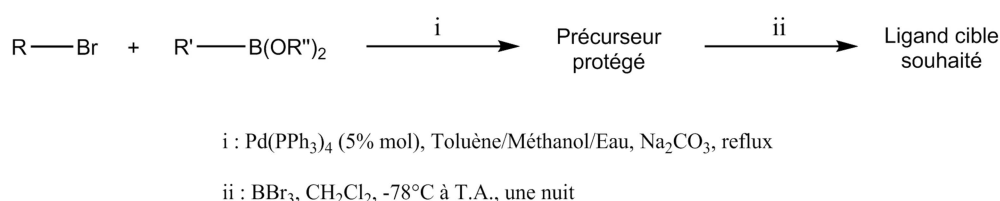
### A.II.1. Synthèse des ligands

Différentes stratégies synthétiques ont été décrites dans la littérature pour concevoir des composés incorporant un squelette d'oligophénylène, comme des couplages oxydants ou réducteurs [73], des thermolyses et aromatisations de précurseurs appropriés [74] ou encore des

[73] A. J. Berresheim, M. Müller et K. Müllen, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1747 ; K. Tsubaki, K. Takaishi, D. Sue et T. Kawabata, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 4238 ; W. Heitz et R. Ullrich, *Makromol. Chem.*, 1966, **98**, 29.

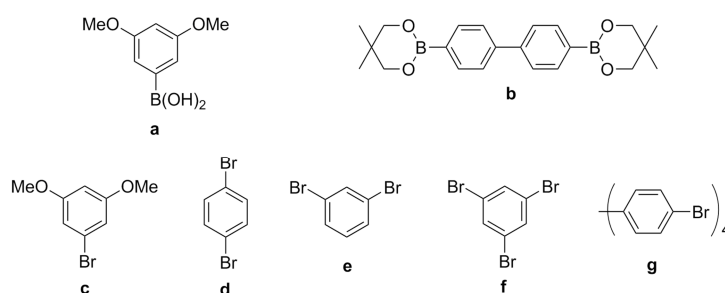
[74] D. L. Gin, V. P. Conticello et R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 3167 ; C. S. Marvel et G. E. Hartzell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 448 ; D. R. Mc Kean et J. K. Stille, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1787.

réactions de Diels-Alder [75]. Pour la synthèse des molécules cibles souhaitées, les méthodes de couplage aryle-aryle catalysées par des métaux de transition [76] nous ont semblées les plus adaptées. La stratégie de synthèse employée pour l'obtention de nos ligands (Figure 29) se décompose en deux étapes : une première qui consiste en une synthèse métallocatalysée d'un précurseur portant à sa périphérie des groupements éthers méthyliques. Ce précurseur est obtenu à partir de molécules commerciales ou facilement synthétisables. Cet intermédiaire est dans un second temps engagé dans une étape de déprotection qui vise à cliver les fonctions éthers pour régénérer les groupements hydroxyles des composés ciblés.



**Figure 29 : Stratégie synthétique utilisée pour l'obtention des ligands souhaités.**

Dans la plupart des cas, la formation des liaisons carbone-carbone a été réalisée par un couplage classique de Suzuki-Miyaura [77] catalysé par Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. La synthèse des composés **1** et **5** a déjà été publiée dans la littérature [78] mais les rendements obtenus ont été améliorés grâce aux conditions expérimentales utilisées récapitulées dans le Tableau 2.



**Figure 30 : Précurseurs boroniques et bromés utilisés pour la synthèse des ligands 1' à 6'.**

[75] H. Lohaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1935, **516**, 295.

[76] T. Yamamoto, Y. Hayashi et A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, **51**, 2091.

[77] N. Miyaura et A. Suzuki, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 2457 ; N. Iwadata et M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.*, 2009, **694**, 1713 ; S. Ishikawa et K. Manabe, *Chem. Commun.*, 2008, 3829.

[78] *Beilstein Handbuch der Organischen Chemie*, ed. B. Prager, P. Jacobsen, P. Schmidt et D. Stern, Springer Verlag, Berlin, 1923, **6**, 1164.

La conception de notre série de ligands (Figure 28) a tout d'abord débuté par la synthèse du composé **1'** pour lequel plusieurs voies synthétiques ont été envisagées et testées : un couplage de Kumada-Corriu [79], un homocouplage et un couplage de Suzuki-Miyaura catalysés au palladium [80]. La stratégie la plus efficace pour obtenir le composé **1'** est l'homocouplage de l'acide boronique **a** catalysée par de l'acétate de palladium(II) qui nous a permis d'isoler **1'** avec un rendement quasi quantitatif. Néanmoins, la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura s'est avérée la plus adaptée à la synthèse de l'ensemble des ligands **2'** à **6'**. En effet, tous les précurseurs des molécules cibles souhaitées, après une étape de purification sur colonne de chromatographie (silice), ont pu être obtenus avec d'excellents rendements. C'est le cas par exemple du composé **6'** qui a été isolé avec un rendement d'environ 80%. Ce rendement est bon si l'on considère que 4 liaisons carbone-carbone sont créées en une seule étape.

Conditions expérimentales	Précurseurs boroniques (R'-B(OR'') <sub>2</sub> )	Précurseurs bromés (R-Br)	Rendements	Composés
A, 12 heures	a	c	95%	<b>1'</b>
B, 5 heures	a	-	98%	<b>1'</b>
C, 24 heures	-	c	75%	<b>1'</b>
A, 12 heures	a	d	82%	<b>2'</b>
A, 96 heures	b	c	90%	<b>3'</b>
A, 24 heures	a	e	88%	<b>4'</b>
A, 12 heures	a	f	90%	<b>5'</b>
A, 96 heures	a	g	80%	<b>6'</b>

**Tableau 2 : Conditions synthétiques utilisées pour la formation des composés 1' à 6'. A : atmosphère inerte, toluène/méthanol/eau, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (5% mol), reflux. B : méthanol, Pd(OAc)<sub>2</sub>, T.A. C : atmosphère inerte, Mg, Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, reflux.**

[79] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schultz et M. Lemaire, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 1359.

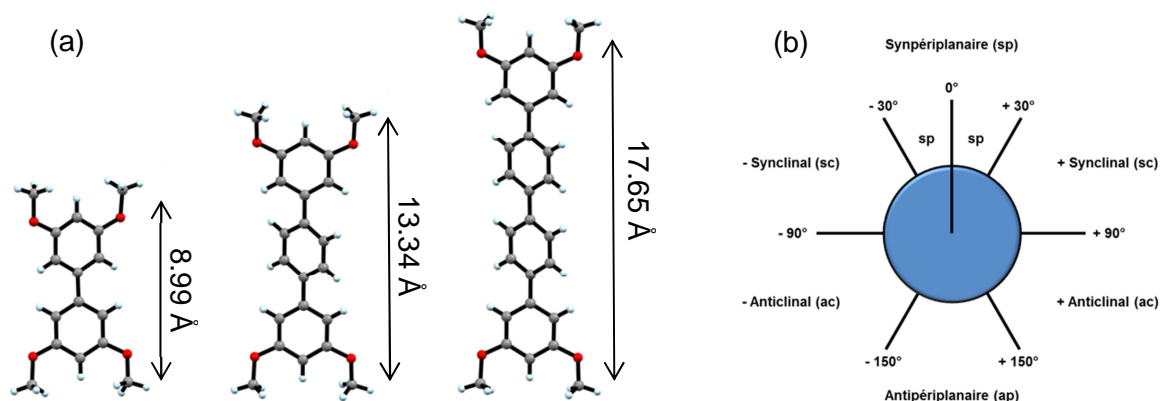
[80] Y. Yamamoto, R. Suzuki, K. Hattori et H. Nishiyama, *Synlett*, 2006, **7**, 1027.

Finalement, les précurseurs **1'** à **6'** ont été engagés dans une étape de déprotection classique au  $\text{BBr}_3$  dans le dichlorométhane anhydre permettant de régénérer les fonctions hydroxyles des ligands cibles souhaités. Pour isoler les produits finaux, deux techniques différentes ont été utilisées. Une première méthode a consisté à extraire à l'éther diéthylique le brut réactionnel hydrolysé. Une seconde option consiste en un lavage basique du brut réactionnel, suivi d'une acidification de la phase aqueuse conduisant à la précipitation des composés. Les précipités obtenus sont ensuite isolés par filtration. Les ligands **1** à **6** ont ainsi été obtenus avec des rendements quasi quantitatifs.

## A.II.2. Caractérisation par DRX sur monocristal

### A.II.2.1. Structures à l'état solide des ligands linéaires ( $D_{2h}$ )

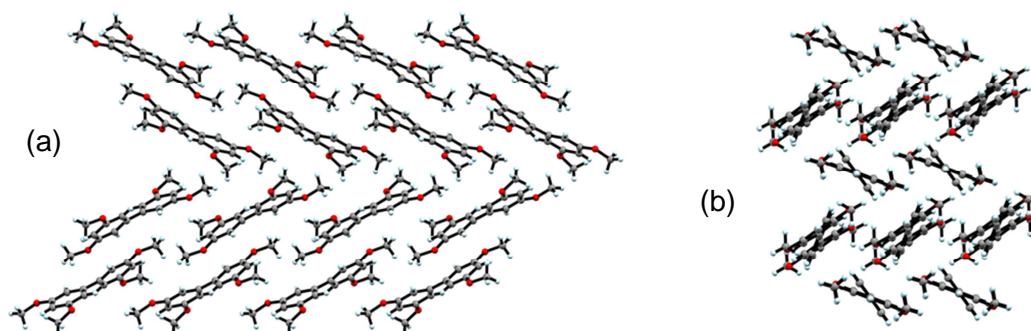
Des monocristaux des composés **1'**, **2'** et **3'** ont été obtenus par diffusion lente de vapeurs de *n*-pentane dans des solutions de ligands dissous dans le dichlorométhane. Les structures moléculaires de **1'**, **2'** et **3'** sont représentées Figure 31.



**Figure 31 :** (a) Structures moléculaires des précurseurs **1'**, **2'** et **3'**. La distance indiquée correspond à la plus longue mesurée entre deux atomes d'hydrogène des noyaux aromatiques terminaux. (b) Nomenclature utilisée pour la configuration des noyaux aromatiques.

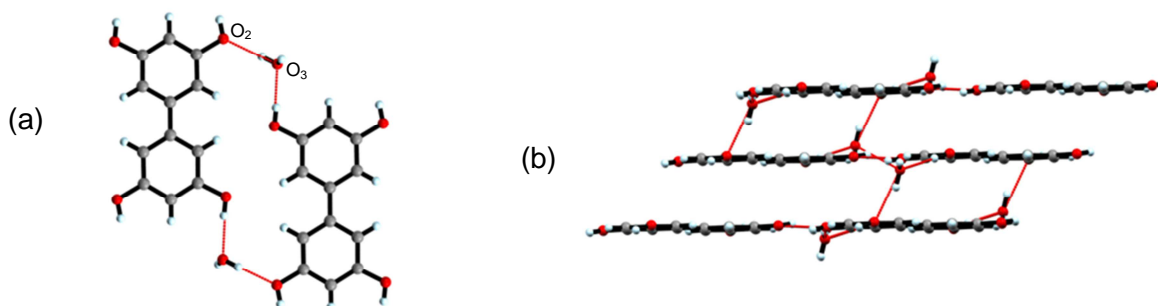
A l'état solide, les noyaux aromatiques de ces trois ligands adoptent des conformations différentes. Pour le composé **1'**, les cycles aromatiques adoptent un arrangement synclinal (Figure 31b) (angle de torsion mesuré : 35°). Lorsque l'on augmente la taille des ligands, les deux noyaux terminaux adoptent une conformation coplanaire entre eux mais présentent un

arrangement synclinal avec le cycle benzénique consécutif. L'organisation des molécules dans le cristal est essentiellement dirigée par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  et C-H $\cdots$  $\pi$ . Le ligand **1'** est auto-assemblé en bicouches empilées parallèlement tandis que l'organisation de **2'** et **3'** au sein du cristal résulte de la répétition de couches antiparallèles (Figure 32).



**Figure 32 : Organisation à l'état solide de 1' en (a) et 2' en (b). L'arrangement de 3' au sein du cristal est analogue à celui observé pour le composé 2'.**

Concernant la caractérisation à l'état solide des ligands déprotégés, des monocristaux ont été obtenus pour les composés **1** et **2**, respectivement par évaporation lente d'une solution d'éthanol et par diffusion de *n*-hexane dans une solution d'acétate d'éthyle. Bien que l'arrangement à l'état solide de **1** et **2** soit gouverné par la présence de liaisons hydrogènes, il n'en résulte pas moins une organisation différente des molécules au sein des deux structures. En effet, le composé **1** cocrystallise avec deux molécules d'eau (Figure 33a). A l'état solide, ces molécules d'eau sont associées à **1** par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes (distance O2 $\cdots$ O3 = 2.721 Å). Un second type de liaisons hydrogènes au sein du cristal entre les groupements hydroxyles de deux molécules de **1** voisines intervient, le tout générant la formation de feuillets bidimensionnels. Finalement, ces feuillets s'empilent dans la troisième direction de l'espace (Figure 33b), à nouveau par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau d'une couche et les molécules de **1** des couches adjacentes.



**Figure 33 : (a) Motif de reconnaissance entre 1 et les molécules d'eau de cocrystallisation. (b) Arrangement 3D des feuillets générés par liaisons hydrogènes vu le long de l'axe cristallographique c. La distance entre deux feuillets consécutifs est d'environ 3.66 Å.**

En ce qui concerne l'organisation à l'état solide de **2**, les molécules de solvants de cocrystallisation jouent également un rôle prépondérant dans la cohésion du cristal. L'analyse de la structure révèle qu'un motif (Figure 34a) incorporant quatre ligands **2** et deux molécules d'eau est créé par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes (distance  $O_1 \cdots O_3 = 2.734 \text{ \AA}$  et  $O_1 \cdots O_{14} = 2.750 \text{ \AA}$ ). La répétition infinie de ce motif génère la formation de feuillets bidimensionnels assemblés 3 à 3 par liaisons hydrogènes, prenant en « sandwich » deux molécules d'acétate d'éthyle et deux molécules d'eau (Figure 34b). La troisième dimension de l'espace est générée par la formation d'un agencement de type « nid d'abeilles » (Figure 34c) dont les cavités renferment des molécules de **2**. A ce stade, l'organisation à l'état solide du composé **2** peut être assimilée à un assemblage de type pseudorotaxane [81] représenté schématiquement Figure 35.

[81] K. K. Arora, M. S. Talwelkar et V. R. Perireddi, *New J. Chem.*, 2009, **33**, 57 ; K. K. Arora et V. R. Perireddi, *Cryst. Growth Des.*, 2005, **5**, 1309.

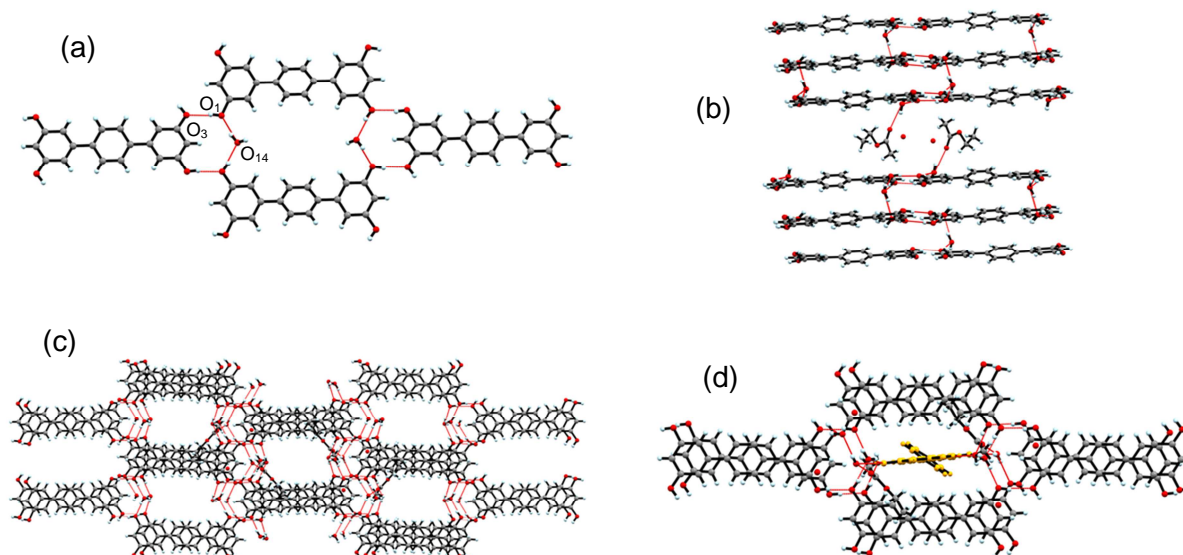


Figure 34 : (a) Vue le long de l'axe a du motif incorporant quatre ligands 2 et deux molécules d'eau. (b) Organisation 3 à 3 des feuillets emprisonnant une couche composée de deux molécules d'acétate d'éthyle et de deux molécules d'eau. (c) Réseau tridimensionnel partiellement représenté mettant en évidence une structure en « nid d'abeilles » (d) Représentation de la molécule 2 (jaune) emprisonnée au sein de la structure en « nid d'abeilles ».

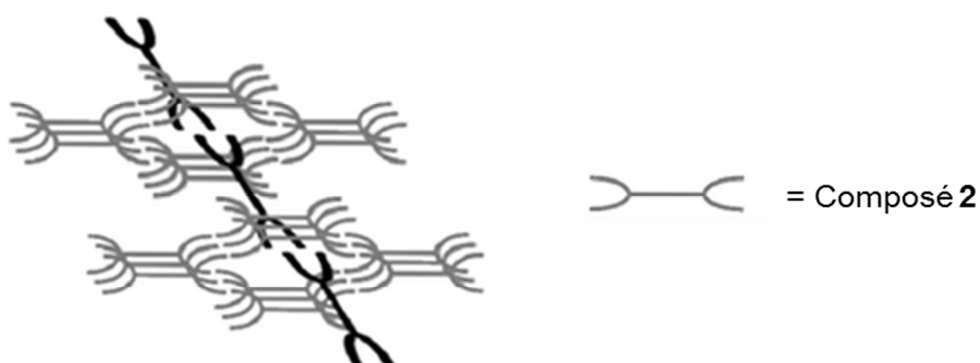
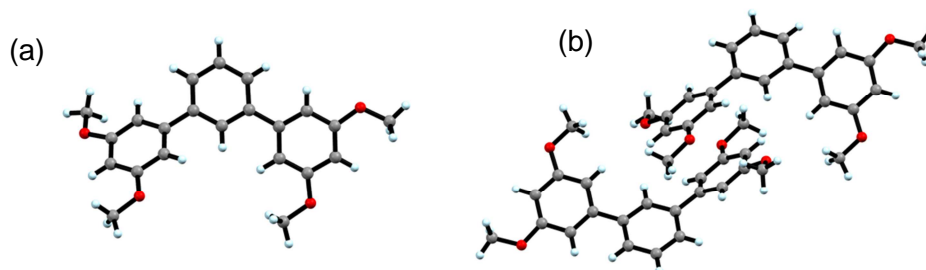


Figure 35 : Représentation schématique de l'agencement de 2 au sein du cristal permettant de mettre en évidence une structure de type pseudorotaxane.

#### A.II.2.2. Structures à l'état solide des ligands de symétrie $C_{2v}$ et $D_{3h}$

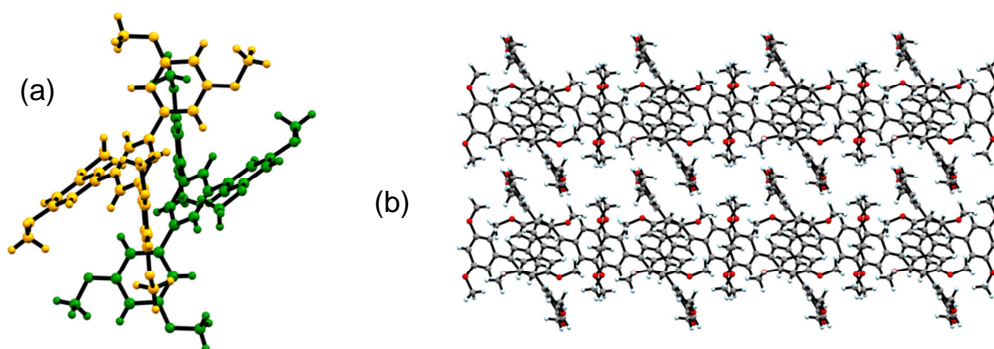
Les structures des composés **4'** et **5'** ont été résolues par diffraction des rayons X sur des monocristaux obtenus par diffusion lente de *n*-pentane dans des solutions respectives des ligands dissous dans du dichlorométhane. A l'état solide, les noyaux aromatiques terminaux de **4'** adoptent respectivement un arrangement synpériplanaire et synclinal par rapport au

cycle benzénique central (Figure 36a). A plus grande distance, les molécules de **4'** s'auto-assemblent sous forme de chaînes infinies.



**Figure 36 : (a) Structure moléculaire de 4'. (b) Formation d'un dimère de 4' par l'intermédiaire d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$ .**

Le ligand **5'** quant à lui présente une organisation sous forme de dimères supramoléculaires (Figure 37a) *via* des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (distance centroïde-centroïde = 3.567 Å). Ces dimères s'auto-assemblent à plus grande distance par l'intermédiaire de contacts de type  $\pi$ - $\pi$  pour former des feuillets de chaînes interdigitées (distance centroïde-centroïde = 3.630 Å) représentés Figure 37b.

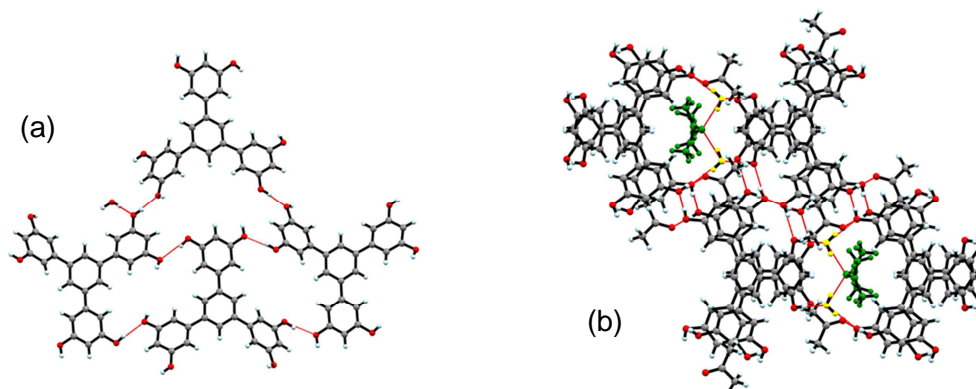


**Figure 37 : (a) Dimère de 5' auto-assemblé par des interactions de type  $\pi$ - $\pi$ . (b) Vue des feuillets interdigités formés par l'association de chaînes de 5'.**

Finalement, des monocristaux de **5** ont été obtenus par diffusion lente de chloroforme dans une solution de ligand dissous dans l'acétone. La Figure 38a représente l'organisation supramoléculaire de quatre molécules de **5** par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. La répétition de ce motif génère la formation de feuillets qui s'empilent dans la troisième



direction de l'espace (Figure 38b) pour former des pseudo-canaux remplis de molécules d'acétone et d'eau.



**Figure 38 :** (a) Réseau auto-assemblé par liaisons hydrogènes de 5. (b) Représentation du réseau tridimensionnel de 5 mettant en évidence la formation de canaux remplis de molécules d'acétone (vert) et d'eau (jaune).

### A.II.2.3. Structures à l'état solide des ligands de symétrie Td

Dans le domaine de l'ingénierie cristalline, les molécules basées sur un squelette tétraphénylméthane sont particulièrement intéressantes car elles ont la potentialité de former par auto-assemblage des réseaux cristallins tridimensionnels poreux pouvant incorporer des molécules hôtes. Une analyse de la base de données cristallographiques Cambridge (v.1.1.1) [82] nous a montré que quarante structures incorporant un squelette tétraphénylméthane et présentant une symétrie tétraédrique avaient été déposées. Ces molécules dérivées du tétraphénylméthane portent à leur périphérie un panel assez large de fonctions ou de groupements, comme par exemple des halogènes [83], des noyaux pyridines [84], des groupements triazine [85], des acides boroniques [86], des silanols [87] ou encore des acides

[82] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.*, 2002, **B58**, 380.

[83] G. R. Desiraju, R. Thaimattam, D. S. Reddy, F. Xue, T. C. W. Mak et A. Nangia, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 143 ; D. S. Reddy, D. C. Craig et G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 4090.

[84] C. B. Caputo, V. N. Vukotic, N. M. Sirizzotti et S. J. Loeb, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 8545 ; I. Eryazici, O. K. Farha, O. C. Compton, C. Stern, J. T. Hupp et S. T. Nguyen, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9189.

[85] D. Boils, M.-È. Perron, F. Monchamp, H. Duval, T. Maris et J. Wuest, *Macromolecules*, 2004, **37**, 7351 ; P. Brunet, E. Demers, T. Maris, G. D. Enright et J. D. Wuest, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **43**, 5303.

carboxyliques [88]. Néanmoins, un seul exemple de composé incorporant ce cœur tétraédrique et portant à sa périphérie des groupements phénols a été décrit [89]. C'est pourquoi nous sommes intéressés à la caractérisation par DRX sur monocristal des composés **6'** et **6**.

Des monocristaux du composé **6'** ont été obtenus par diffusion de vapeur de toluène dans une solution du ligand dissous dans du dichlorométhane. Toutefois, en raison de la présence de nombreuses molécules de solvant hautement désordonnées n'ayant pas pu être affinées correctement, la fonction SQUEEZE a été utilisée pour résoudre la structure. A l'état solide, **6'** cristallise dans le système cristallin orthorhombique appartenant au groupe d'espace *Pbcn*. Chaque molécule de **6'** adopte une symétrie locale  $C_2$  avec deux groupements 1,3-diméthoxybenzène adoptant une conformation *anti-anti* tandis que les deux autres présentent une conformation *syn-anti* (Figure 39a). L'auto-assemblage de **6'** à plus longue distance génère un réseau tridimensionnel poreux présentant des canaux (Figure 39b) formés par l'association de quatre molécules de **6'** par l'intermédiaire d'interactions faibles de type  $CH\cdots\pi$  (distance mesurée = 2.649 Å) ou  $CH\cdots O$  (distance mesurée = 2.506 Å). Le volume libre accessible au solvant a pu être estimé à 20.9% [90]. Le diamètre interne de ces canaux varie entre 3.9 Å et 4.9 Å comme le montre le profil topographique (Figure 40) établi grâce au logiciel PACHA [91]

---

[86] J.-H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, W. Guo et E. Galoppini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1002.

[87] Y. Kawakami, Y. Sakuma, T. Wakuda, T. Nakai, M. Shirasaka et Y. Kabe, *Organometallics*, 2010, **29**, 3281.

[88] N. Malek, T. Maris, M. Simard et J. D. Wuest, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2005, **61**, 518.

[89] J.-H. Fournier, T. Maris, M. Simard et J. D. Wuest, *Cryst. Growth Des.*, 2003, **3**, 535.

[90] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, Université de Utrecht, Utrecht, 2001.

[91] M. Henry, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 561 ; M. Henry, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 607 ; D. R. Turner, M. Henry, C. Wilkinson, G. J. McIntyre, S. A. Mason, A. E. Goeta et J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11063.

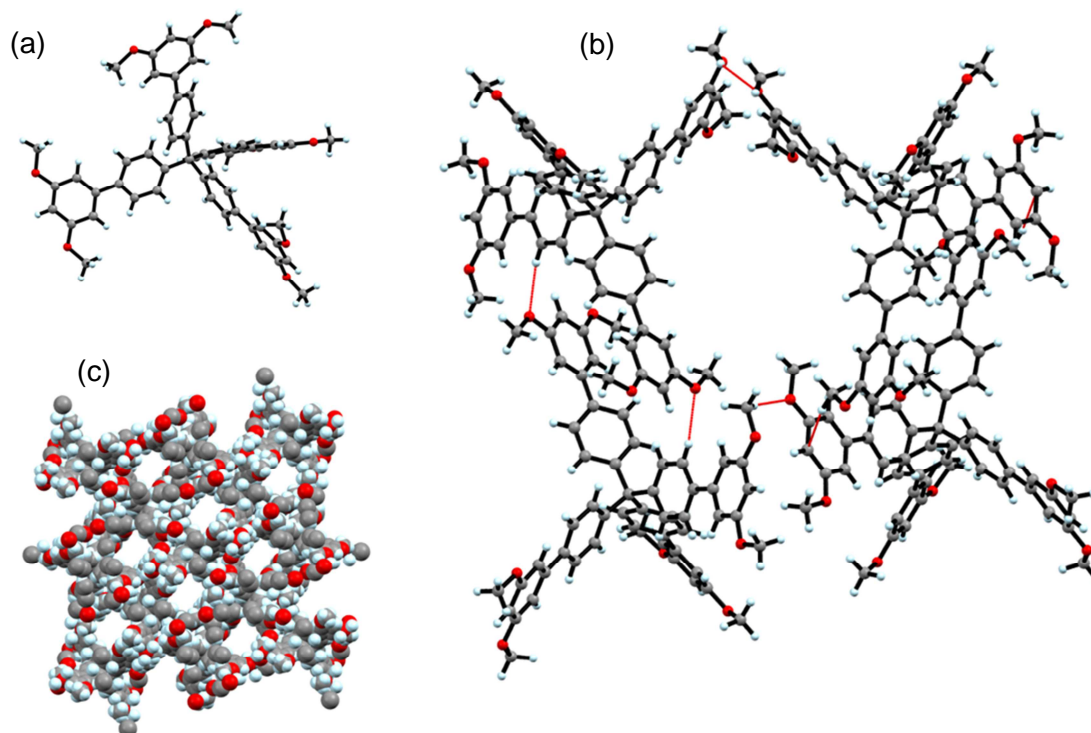


Figure 39 : (a) Structure moléculaire à l'état solide de 6'. (b) Vue le long de l'axe b du motif tétramérique associé par l'intermédiaire de contacts de type CH...O et CH... $\pi$  conduisant à la formation des canaux 1D. (c) Représentation « spacefill » générée par l'auto-assemblage de 6'.

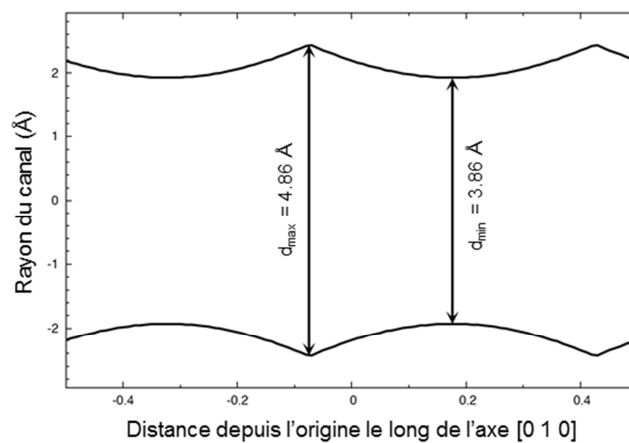
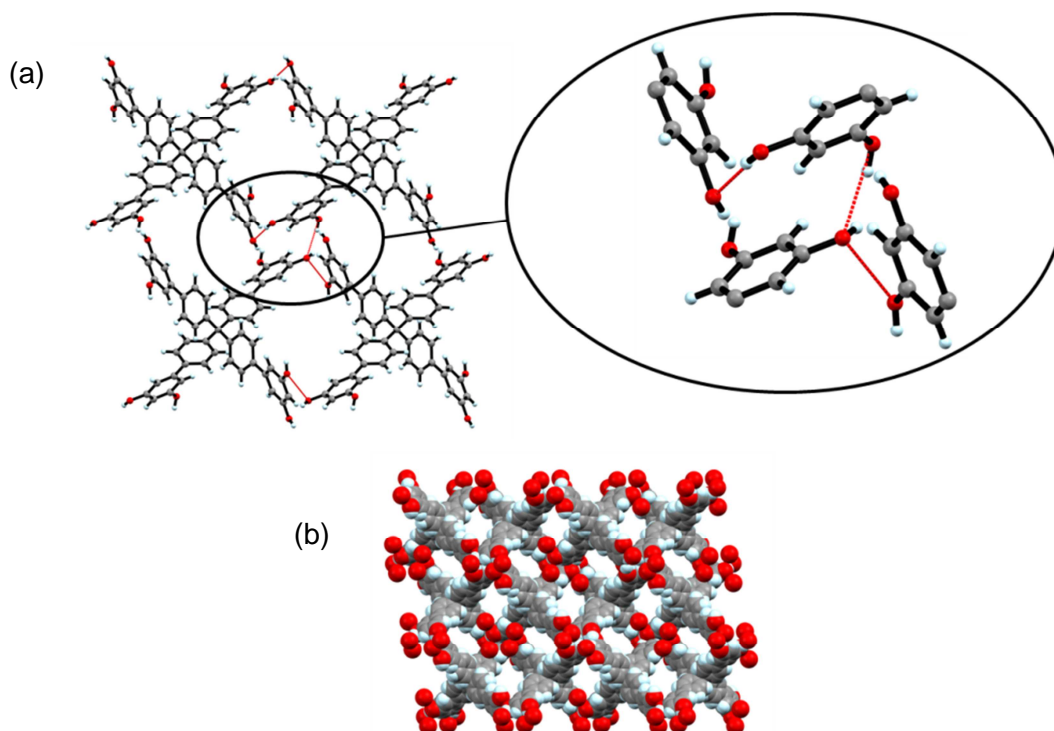


Figure 40 : Profil topographique des canaux 1D générés à l'état solide par l'auto-assemblage de 6'.

Concernant la caractérisation structurale du ligand **6**, des monocristaux ont été obtenus par diffusion lente de vapeur de toluène dans une solution de ligand dissous dans de l'acétate

d'éthyle. A nouveau, la fonction SQUEEZE a été utilisée pour résoudre la structure en raison des nombreuses molécules de solvant hautement désordonnées présentes au sein du cristal.



**Figure 41 : (a) Auto-assemblage de **6** à l'état solide par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. L'agrandissement représente le motif de reconnaissance entre les groupements résorcïnols générant la structure tridimensionnelle. (b) Représentation en mode « spacefill » de la structure mettant en évidence la formation des canaux.**

Le composé **6** cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  appartenant au système cristallin monoclinique. L'analyse de la structure nous montre que l'auto-assemblage à l'état solide de **6** par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogènes incorporant quatre groupements résorcïnols (Figure 41a) génère la formation d'un réseau tridimensionnel présentant à nouveau des canaux 1D (Figure 41b). Une analyse plus poussée à partir de la structure cristallographique grâce au logiciel PACHA nous a permis de mettre en évidence une diminution de l'homogénéité du diamètre des canaux. En effet, d'après le profil topographique tracé (Figure 42), le diamètre des canaux varie entre 2.54 Å et 4.30 Å, générant un volume libre accessible au solvant d'environ 28% similaire à celui déjà cité dans la littérature pour le ligand tétrakis(4-hydroxyphényle)méthane [89].

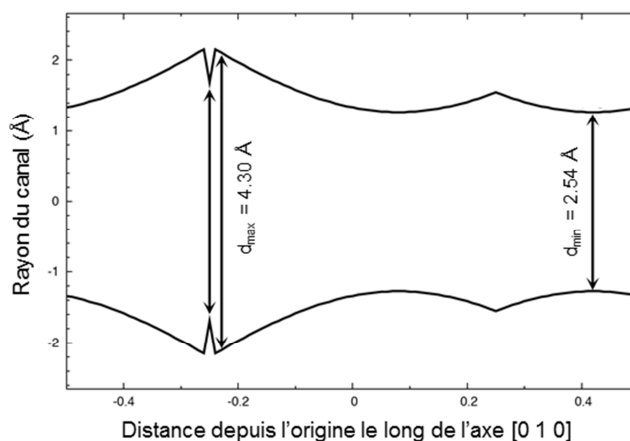


Figure 42 : Profil topographique des canaux 1D générés par l'auto-assemblage de **6**.

En utilisant les mêmes conditions de cristallisation que celles décrites précédemment, nous avons pu obtenir des cristaux du composé **6** à une plus grande échelle et avec un degré de reproductibilité élevé, contrairement au précurseur **6'**. La phase obtenue est identique à celle qui a été caractérisée sur monocristal et a été confirmée par diffraction des rayons X sur poudre. Grâce à cette possibilité d'obtenir des cristaux en plus grande quantité, nous avons pu étudier plus en détail les propriétés thermiques du réseau poreux formé par l'auto-assemblage de **6** à l'état solide. La présence de molécules de solvant au sein des canaux a été confirmée grâce à des analyses thermogravimétriques (ATG). En effet, une perte de masse de 18,5% est observée entre 30 °C et 250 °C. En étudiant plus précisément la courbe ATG obtenue, nous avons pu mettre en évidence trois zones d'inflexion reliées à trois endothermes mesurés à 80 °C, 120 °C et 160 °C par calorimétrie différentielle à balayage (Figure 43).

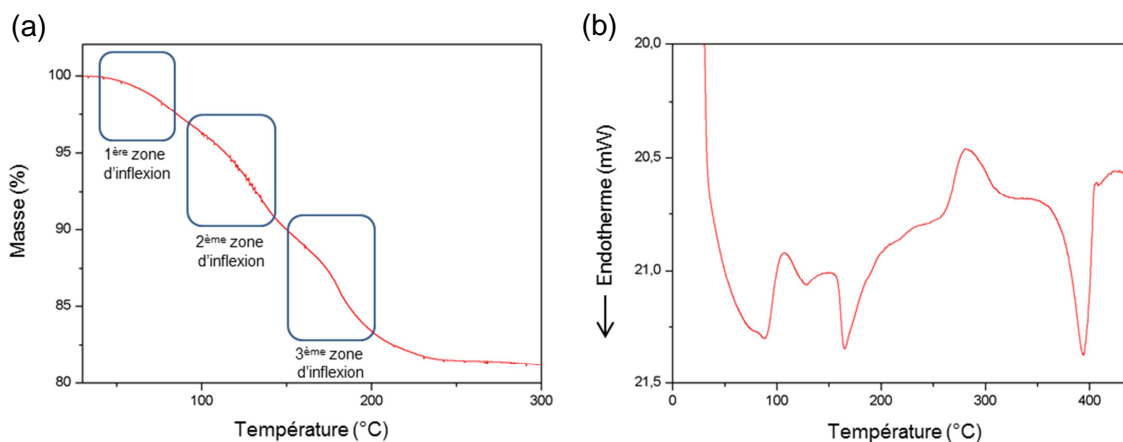
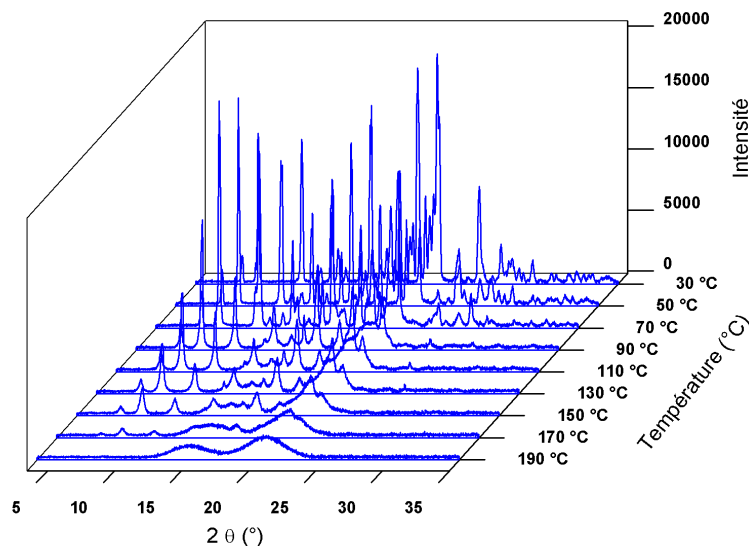


Figure 43 : (a) Zoom sur la courbe ATG du ligand **6** mettant en évidence les trois zones d'inflexion correspondant aux processus de désolvatation des molécules de solvant de cristallisation. (b) Courbe DSC obtenue pour le composé **6**.

Ces processus endothermiques sont clairement dus à des processus de désolvatation des molécules de solvants de cristallisation comme l'acétate d'éthyle (point d'ébullition = 77 °C) ou encore le toluène (110 °C). Au vu des températures mesurées, les deux premiers processus peuvent être attribués au départ de molécules libres tandis que le dernier endotherme, relevé à une température bien supérieure aux points d'ébullition des solvants de cristallisation utilisés, montre clairement le départ de molécules emprisonnées dans les canaux.

Afin d'évaluer la possibilité de retirer les molécules de solvants piégées dans les canaux par traitement thermique pour obtenir une phase cristalline poreuse, des analyses par diffraction des rayons X sur poudre à différentes températures ont été effectuées (Figure 44). Nous observons une très forte diminution de la cristallinité des poudres sans changement de phase cristalline et un élargissement des raies de diffraction avec l'augmentation de la température. Néanmoins, lorsque les diffractogrammes sont enregistrés juste après les deux premiers processus de désolvatation (avant 130 °C), les poudres conservent un certain degré de cristallinité. Lorsque tout le solvant est retiré de la structure (au-delà de 170 °C), nous obtenons une phase amorphe. Toutefois, la perte de cristallinité ne permet pas de conclure quant à la conservation ou non de la porosité de la structure.

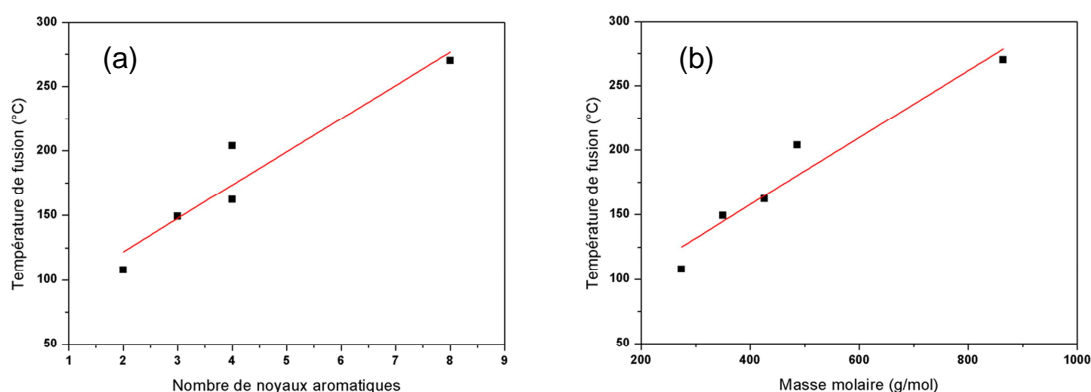


**Figure 44 : Diffractogrammes des poudres microcristallines de 6 enregistrés à différentes températures.**

## A.II.3. Propriétés physiques des ligands

### A.II.3.1. Propriétés thermiques

Les dérivés précurseurs **1'-6'** présentent des températures de fusion s'échelonnant entre 87 °C et 270 °C tandis que celles des composés **1-6** sont supérieures à 300 °C, mettant en évidence la présence d'interactions intermoléculaires plus fortes. A l'exception de **4'** (87 °C), les points de fusion mesurés pour les composés **1'-3'** et **5'-6'** ont pu être corrélés avec le nombre de noyaux aromatiques incorporés au sein du squelette central des ligands comme le montre la Figure 45. Une tendance similaire est observée lorsque la température de fusion est tracée en fonction de la masse molaire des composés étudiés.



**Figure 45 : Variation de la température de fusion des composés 1'-3' et 5'-6' en fonction (a) du nombre de noyaux aromatiques (b) de la masse molaire.**

L'étude de la stabilité thermique des ligands déprotégés **1-6** a été effectuée grâce à des mesures DSC en raison de leurs hauts points de fusion. Les thermogrammes obtenus se sont avérés très complexes en comparaison de ceux obtenus pour les précurseurs **1'-6'**. En effet, les analyses DSC des composés **5** et **6** montrent clairement deux exothermes respectivement à 170 °C et 280 °C. Les phénomènes exothermiques étant souvent dus à des processus de décomposition ou de rupture de liaisons, nous avons contrôlé si les ligands **5** et **6** conservaient leur intégrité après un chauffage à des températures légèrement supérieures aux deux exothermes observés. Les analyses par RMN  $^1\text{H}$  et par spectrométrie de masse des molécules **5** et **6** nous ont permis de montrer que les structures chimiques de ces deux composés n'étaient pas affectées par les chauffages, respectivement à 180 °C et 290 °C.

Outre la masse molaire et le nombre de noyaux aromatiques incorporés, il semblerait que la symétrie du squelette oligophénylène central ait également une influence sur la température de fusion des composés, comme le montre le bas point de fusion observé pour le composé **4'** (87 °C) par rapport au ligand analogue linéaire **2'** (150 °C). C'est pourquoi des études plus approfondies des structures des composés **1'-6'** ont été effectuées grâce aux logiciels TOPOS [92] et PACHA pour tenter d'expliquer les observations expérimentales. Les résultats obtenus ont été récapitulés dans le Tableau 3. La connectivité du réseau topologique, obtenue grâce à TOPOS, représente par définition le nombre de contacts de chaque molécule avec ses plus proches voisins au sein de la structure. L'énergie d'interaction intermoléculaire, obtenue grâce à PACHA, correspond à la contribution des interactions faibles (van der Waals,  $\pi$ -stacking) sur l'énergie totale du réseau. Enfin, l'énergie moyenne par connectivité correspond à la contribution en énergie de chaque contact sur l'énergie totale du réseau (si l'on considère que tous les contacts qu'une molécule présente avec ses plus proches voisins sont équivalents)

Structures	Connectivité du réseau topologique	Energie d'interaction intermoléculaire (kJ/mol)	Energie moyenne par connectivité (kJ/mol)
<b>1'</b>	15	-27	-1,8
<b>2'</b>	14	-20	-1,42
<b>3'</b>	14	-20	-1,42
<b>4'</b>	18	-23	-1,28
<b>5'</b>	19	-45	-2,37
<b>6'</b>	20	-57	-2,85

**Tableau 3 : Récapitulatif des résultats obtenus par analyses topologique et énergétique des composés 1'-6'.**

La connectivité la plus grande est observée pour le ligand **6'** incorporant huit noyaux aromatiques tandis que la plus faible est relevée pour le ligand **2'** incorporant trois cycles benzéniques. Il est intéressant de noter que **3'** présente quatorze contacts alors que **4'**,

[92] V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newsletter*, 2006, 7, 4.



incorporant un nombre de noyaux aromatiques identique, est au contact de dix-neuf molécules. Ainsi, le nombre de noyaux aromatiques du squelette central des ligands n'est pas un discriminant adapté pour permettre d'expliquer la tendance observée pour les points de fusion. En revanche, lorsque l'on établit l'énergie moyenne par molécule en divisant l'énergie de réseau par la connectivité de réseau, nous obtenons les ordres de grandeurs suivants :  $4' > 2', 3' > 1' > 5' > 6'$ . Ceci permet d'expliquer le faible point de fusion observé pour  $4'$  ainsi que le plus haut pour  $6'$  par rapport aux autres ligands de la série.

### A.II.3.2. Propriétés d'absorption et d'émission

Les ligands incorporant des noyaux aromatiques sont connus pour présenter des propriétés d'émission de lumière [93] liées à la présence de systèmes  $\pi$  conjugués. Les ligands de notre série sont constitués d'un squelette oligophénylène formé d'un nombre variable de noyaux benzéniques et il nous a semblé particulièrement intéressant d'étudier les propriétés de fluorescence de ces composés. Les mesures d'émission ont été effectuées à l'état solide et en solution dans le tétrahydrofurane ( $10^{-5}$  M) avec une longueur d'onde d'excitation de 246 nm. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 4.

Ligands	Absorption $\lambda_{\max}$ (nm)	Fluorescence en solution Emission $\lambda_{\max}$ (nm)	Fluorescence à l'état solide Emission $\lambda_{\max}$ (nm)
<b>1'</b>	259	351	347
<b>2'</b>	290	354, 366	375
<b>3'</b>	301	356, 373	409
<b>4'</b>	255	350	348
<b>5'</b>	261	352	360
<b>6'</b>	266	351	361
<b>1</b>	260	358	366
<b>2</b>	294	371	394

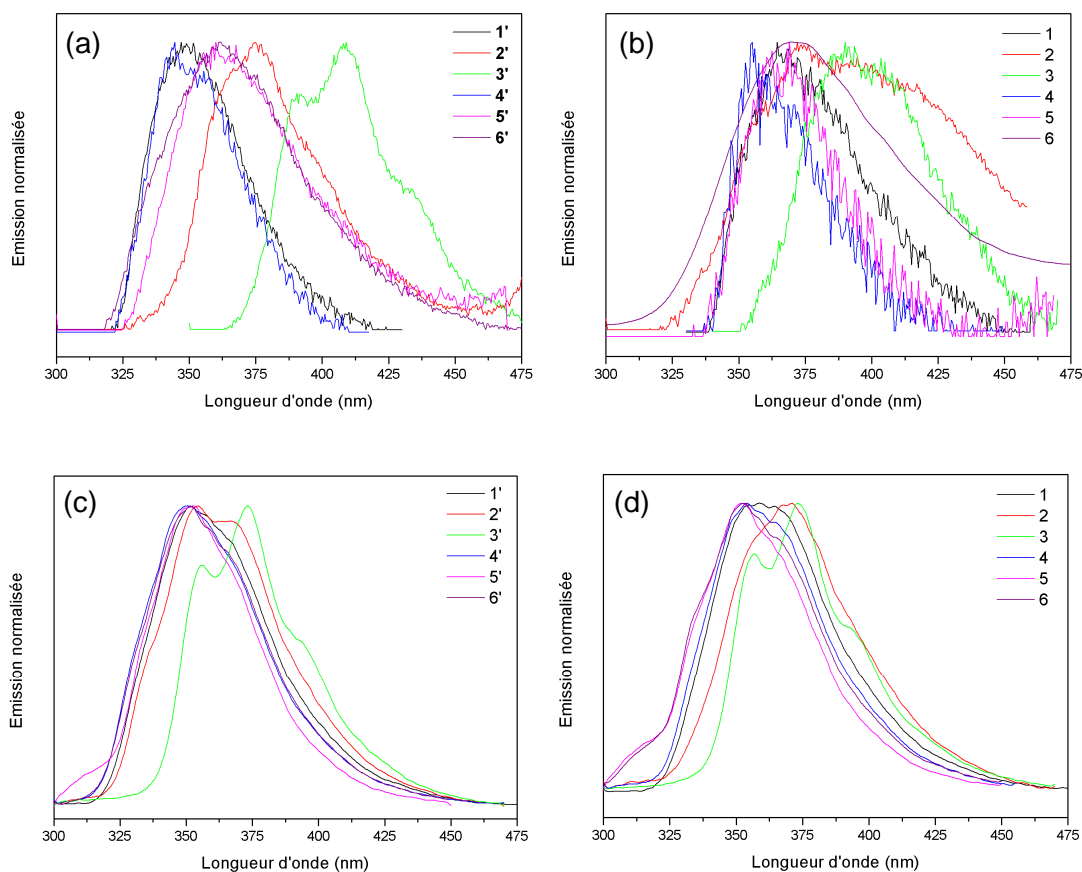
[93] F. Gao, Q. Liao, Z.-Z. Xu, Y.-H. Yue, Q. Wang, H.-L. Zhang et H.-B. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **122**, 744 ; D. Liu, S. De Feyter, M. Cotlet, A. Stefan, U.-M. Wiesler, A. Herrmann, D. Grebel-Koehler, J. Qu, K. Müllen et F. C. De Schryver, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5918 ; N. T. Harrison, D. R. Baigent, I. D. W. Samuel et R. H. Friend, *Phys. Rev.*, 1996, **53**, 15815.

<b>3</b>	302	373	396
<b>4</b>	256	354	368
<b>5</b>	264	352	364
<b>6</b>	267	353	369

**Tableau 4 : Propriétés d'absorption (en solution) et d'émission (en solution et à l'état solide) des ligands 1'-6' et 1-6.**

De manière générale, les spectres obtenus sont relativement larges à l'exception de ceux enregistrés pour les ligands **3'** et **3**. En solution, les composés de symétrie non linéaire ainsi que les ligands **1'** et **1** présentent des maxima d'émission similaires centrés vers 350 nm (Tableau 4). Il est également intéressant de noter que les propriétés d'absorption et d'émission en solution des ligands protégés sont très comparables à celles respectivement mesurées pour leurs analogues déprotégés. En solution, pour les composés de symétrie linéaire, nous observons un changement notable dans les propriétés d'absorption (**1'-3'** :  $\Delta(\lambda) = 42$  nm et **1-3** :  $\Delta(\lambda) = 42$  nm) et d'émission (**1'-3'** :  $\Delta(\lambda) = 22$  nm et **1-3** :  $\Delta(\lambda) = 15$  nm) lorsque le nombre de noyaux aromatiques incorporés augmente (Tableau 4). Un déplacement des bandes d'absorption et d'émission vers des énergies plus basses est caractéristique d'une augmentation du système  $\pi$  au sein des ligands de type *p*-oligophénylène [94]. Concernant les spectres obtenus à l'état solide (Figure 46), nous constatons que les longueurs d'onde maximales d'émission à l'état solide sont de manière générale supérieures à celles obtenues pour les mesures en solution. Néanmoins, les tendances restent similaires à celles observées en solution puisque pour les ligands de symétrie linéaire, nous constatons également un changement des longueurs d'onde maximales d'émission (**1'-3'** :  $\Delta(\lambda) = 62$  nm et **1-3** :  $\Delta(\lambda) = 30$  nm) avec l'augmentation du nombre de cycles benzéniques du squelette central des ligands.

[94] N. I. Nijegorodov, W. S. Downey et M. B. Danailov, *Spectrochim. Acta Part A*, 2000, **56**, 783.



**Figure 46 : Superposition des spectres de fluorescence à l'état solide des composés (a) 1'-6' et (b) 1-6. Superposition des spectres de fluorescence en solution des composés (c) 1'-6' et (d) 1-6. La longueur d'onde d'excitation utilisée est de 246 nm.**

### A.III. Réseaux de coordination à base de titane(IV)

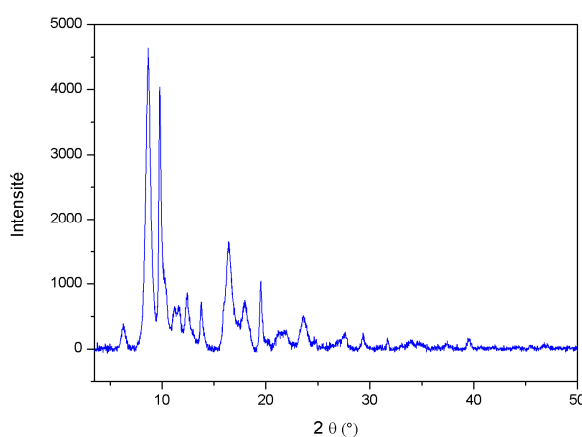
Les travaux de Peter T. Wolczanski et son équipe évoqués précédemment [71] [72] présentent un protocole expérimental simple pour la formation de réseaux de coordination à base de titane incorporant des ligands de type phénol. Les synthèses des réseaux de coordination décrites ont pu être reproduites sans difficulté. La source métallique utilisée dans leurs travaux est l'isopropoxyde de titane(IV), un alcoxyde de titane liquide à température ambiante et facilement manipulable sous atmosphère inerte. Ainsi, l'isopropoxyde de titane est ajouté goutte à goutte sous agitation à une solution de ligand solubilisé dans un solvant

organique tel que le tétrahydrofurane ou l'éther. Le milieu réactionnel est ensuite transféré dans un tube en verre, scellé sous vide et chauffé à 100 °C. Les solides ainsi obtenus ont ensuite été caractérisés par des techniques de diffraction des rayons X. Nos tests de chimie de coordination ont été réalisés en utilisant un mode opératoire similaire à celui décrit par Peter T. Wolczanski. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au ligand le plus simple de la série présentant à sa périphérie quatre sites de coordination, le composé **1**.

### A.III.1. Tests de coordination du ligand **1**

#### A.III.1.1. Synthèse dans le tétrahydrofurane

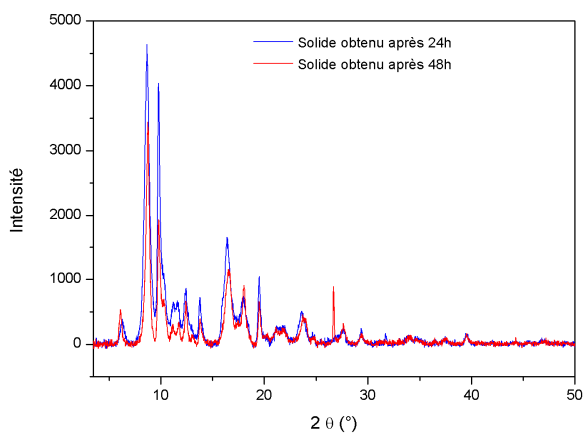
Sous atmosphère inerte, l'isopropoxyde de titane est ajouté à une solution de ligand **1** dissous dans du THF anhydre. Un précipité orange vif apparaît immédiatement dès l'addition de la première goutte d'alcoxyde de titane. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation quelques instants, transféré dans un pilulier et chauffé à 100 °C pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le solide orangeâtre est filtré, lavé abondamment au THF et analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Le diffractogramme sur poudre obtenu est présenté ci-dessous.



**Figure 47 : Diffractogramme sur poudre du solide obtenu par réaction entre le ligand **1** et l'isopropoxyde de titane.**

Nous constatons que le diffractogramme obtenu présente quelques raies de diffraction relativement fines ( $8^\circ < 2\theta < 11^\circ$ ) caractéristiques d'un solide microcristallin. Néanmoins, la

microcristallinité globale de l'échantillon n'est pas suffisante pour effectuer une résolution structurale sur poudre grâce à la méthode de Rietveld. Dans le but d'améliorer la cristallinité de la phase obtenue, nous avons augmenté le temps de réaction (48 heures) et analysé le solide récupéré. Le diffractogramme sur poudre obtenu est présenté Figure 48.



**Figure 48 : Diffractogrammes sur poudre des solides obtenus par réaction entre le ligand 1 et l'isopropoxyde de titane après 24h et 48h de réaction.**

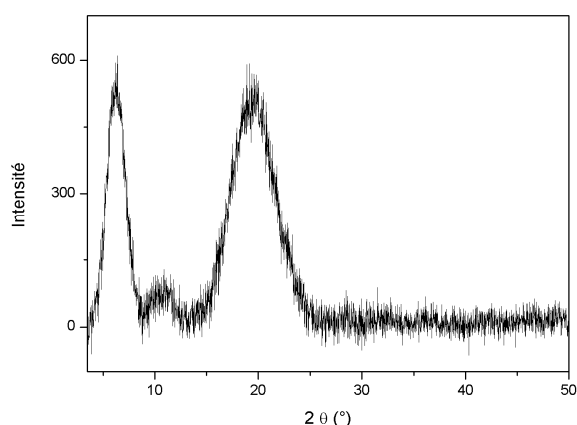
Après 48h de réaction, aucune amélioration de la cristallinité de la phase obtenue n'a été observée. De plus, nous avons constaté l'apparition d'un pic de diffraction ( $26^\circ < 2\theta < 27^\circ$ ) caractéristique de la présence de  $\text{TiO}_2$  (rutile). L'augmentation du temps de réaction n'a donc pas eu l'effet attendu sur la cristallinité du solide obtenu et tend même visiblement à dégrader notre polymère de coordination.

Une autre stratégie a également été testée dans le but d'augmenter le taux de cristallinité des réseaux de coordination formés à partir du ligand **1**. Cette voie de synthèse s'effectue en deux temps. Au cours d'une première étape, par réaction entre le ligand **1** et l'isopropoxyde de titane à température ambiante dans le THF, un solide orange précipite. Le solide est laissé sous agitation forte pendant quelques heures dans le but d'obtenir une poudre fine qui est filtrée et lavée au THF. Après séchage, le solide est ensuite remis à réagir avec un excès de ligand **1** dans le THF pendant une nuit. Après retour à température ambiante, le solide est filtré, lavé au THF pour retirer l'excès de ligand, séché et analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Malheureusement, le diffractogramme obtenu ne nous révèle aucune amélioration de la cristallinité de l'échantillon.

L'analyse par diffraction des rayons X n'ayant pas permis d'obtenir des informations structurales sur les solides isolés, nous nous sommes tournés vers l'analyse des matériaux par RMN  $^1\text{H}$  en solution. En effet, nous avons essayé de dégrader les polymères obtenus dans un mélange DCl /  $\text{D}_2\text{O}$  afin de pouvoir déterminer un rapport  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4\text{D}_4$  /  $\text{DO}^i\text{Pr}$  / THF. Malheureusement, il n'a pas été possible de solubiliser la totalité de ces polymères dans le système de solvant utilisé car le ligand de départ est très peu soluble dans le mélange DCl /  $\text{D}_2\text{O}$ . Par ailleurs, la microanalyse du polymère obtenu n'a pas permis d'obtenir des informations supplémentaires concernant la composition chimique du solide.

### A.III.1.2. Synthèse dans la pyridine

En s'appuyant toujours sur les travaux menés par Joseph M. Tanski et coll. cités en début de chapitre, nous avons également essayé de synthétiser nos matériaux dans la pyridine. Par réaction du ligand **1** avec l'isopropoxyde de titane en présence de pyridine sous atmosphère inerte, une solution rouge-orangé translucide est obtenue. Le milieu réactionnel est mis à chauffer à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Après quelques minutes de chauffage, un précipité orange commence à apparaître et le mélange est laissé chauffer une nuit. Après retour à température ambiante, le solide est ensuite filtré, lavé abondamment à la pyridine puis séché sous vide. Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été effectuée et le diffractogramme obtenu est représenté Figure 49.



**Figure 49 : Diffractogramme sur poudre du solide obtenu par réaction du ligand 1 avec l'isopropoxyde de titane en présence de pyridine.**

Sur le diffractogramme obtenu, nous pouvons observer trois raies de diffraction très larges à  $2\theta = 7^\circ$ ,  $2\theta = 11^\circ$  et  $2\theta = 20^\circ$ . La largeur des raies observées est typique des phases amorphes ou faiblement cristallines. Le changement du solvant de réaction ne nous a pas permis d'obtenir une phase de cristallinité suffisante pour une résolution structurale par diffraction des rayons X.

### A.III.2. Tests de coordination des autres ligands

En se basant sur des conditions expérimentales similaires à celles utilisées pour le ligand **1**, nous avons également essayé de former des polymères de coordination à partir des ligands **2**, **4**, **5** et **6**. Les conditions sont récapitulées dans le Tableau 5. Les solides récupérés ont été analysés par diffraction des rayons X sur poudre.

Ligands	Alcoxyde métallique	Conditions expérimentales	Rapport Ti/Ligand	Cristallinité
2	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	THF, 100 °C, 24 h	0.5	Amorphe
2	Ti(OEt) <sub>4</sub>	THF, 100 °C, 24 h	0.5	Amorphe
2	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	DMF, 140 °C, 24 h	0.5	Amorphe
2	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Pyridine, 100 °C, 24 h	0.5	Amorphe
4	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	THF, 100 °C, 24 h	0.5	Amorphe
5	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	THF, 100 °C, 24 h	0.75	Amorphe
5	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Ether, 100 °C, 24 h	0.75	Amorphe
5	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	DMF, 140 °C, 24 h	0.75	Amorphe
5	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Pyridine, 100 °C, 24 h	0.75	Amorphe
6	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	THF, 100 °C, 24 h	1	Amorphe
6	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	DMF, 140 °C, 24 h	1	Amorphe
6	Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>	Pyridine, 100 °C, 24 h	1	Amorphe

**Tableau 5 : Résumé des principales conditions expérimentales utilisées pour les tests de coordination des ligands 2, 4, 5 et 6. La cristallinité fait référence au solide récupéré par filtration et analysé par diffraction des rayons X sur poudre.**

La variation de nombreux paramètres expérimentaux comme la température, le solvant mais également la nature de l'alcoxyde métallique employé ne nous a pas permis d'obtenir des phases de cristallinité suffisante pour effectuer des résolutions structurales à partir des diffractogrammes obtenus.

---

## A.IV. Conclusion

---

Au cours de cette première partie, nous nous sommes intéressés à la conception de matériaux colorés incorporant du titane grâce à une approche synthétique impliquant une seule étape. Cette stratégie, visant à faire réagir un ligand organique directement avec un alcoxyde de titane avait pour but de conduire à l'obtention de polymères de coordination.

Ainsi, nous avons tout d'abord développé une stratégie synthétique efficace en deux étapes conduisant à une série de ligands de type oligophénylène fonctionnalisés par des groupements hydroxyles. Cette série de ligands a été caractérisée à l'état solide notamment par diffraction des rayons X grâce aux monocristaux que nous avons pu obtenir. Ces analyses nous ont permis de mettre en évidence la formation de réseaux tridimensionnels poreux purement organiques pour les ligands de symétrie Td. En analysant les structures cristallographiques obtenues grâce aux logiciels PACHA et TOPOS, nous avons également pu mettre en évidence des corrélations entre les points de fusion mesurés des ligands et leur arrangement à l'état solide.

Les résultats des tests de coordination effectués sur la série de ligands n'ont pas été concluants. En effet, par réaction avec l'isopropoxyde de titane, nous obtenons des précipités faiblement cristallins ou dans la plupart des cas amorphes. Malgré de nombreuses tentatives, aucune information sur la composition de ces précipités n'a pu être obtenue.

C'est pourquoi nous avons décidé de nous orienter vers une seconde approche de synthèse pour générer des matériaux hybrides à base de titane.







---

# **PARTIE B. APPROCHE SÉQUENTIELLE**

---



*Au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une approche séquentielle pour la conception de matériaux hybrides colorés à base de titane. Cette stratégie, débutée par des études de substitution de ligands, a conduit à l'obtention d'un nouvel oxo-cluster de titane de symétrie  $S_4$  de formule  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  présentant à sa périphérie des molécules de pyridine labiles. Cette étude a également permis d'isoler et de caractériser trois autres oxo-clusters de titane similaires à celui mentionné précédemment. La suite de ce travail nous a conduits à exploiter la très bonne stabilité de  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  en l'utilisant comme brique de base pour la conception de nos matériaux hybrides. Par réaction avec la 4,4'-bipyridine ou la poly(4-vinylpyridine), nous avons pu obtenir des polymères hybrides incorporant des unités  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8]$ . Les propriétés d'absorption de ces complexes et matériaux hybrides se situent dans le domaine du visible ( $400\text{ nm} < \lambda < 600\text{ nm}$ ) et ont montré tout le potentiel de notre approche. Par ailleurs, un suivi UV-visible dans l'eau a montré une dégradation progressive de  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ . Par inclusion dans une matrice polymère, non seulement la structure de base du complexe est conservée, mais la stabilité en solution aqueuse est également fortement augmentée.*



---

## B.I. Introduction

---

Le domaine des matériaux hybrides a pris de l'ampleur avec l'apparition de procédés dits de « chimie douce ». Parmi les nombreux procédés de « chimie douce », la voie sol-gel [95] permet tout particulièrement de pouvoir combiner des particules nanométriques inorganiques avec des ligands organiques au sein d'un même matériau qualifié de « matériau hybride ». D'autres méthodes, moins conventionnelles, comme la synthèse assistée par des agents de structuration ont également été envisagées [96]. Un peu plus récemment est apparu un axe de recherche concernant l'utilisation de nano-objets appelés « Nano-Building Blocks » (NBBs). Ces nanobriques élémentaires basées sur des métaux de transition peuvent être utilisées dans l'architecture des matériaux hybrides en les assemblant par le biais de ligands organiques polymérisables ou de polymères fonctionnels (dendrimères...) [97]. Cette dernière approche est particulièrement pertinente dans le cas de la chimie des oxo-clusters de titane(IV) puisque cette chimie permet d'accéder facilement à un grand nombre d'objets de taille, de géométrie, de solubilité ou de degré de condensation différents présentant à la périphérie de leur cœur inorganique des molécules labiles. Les modifications post-synthétiques de ces objets moléculaires ont été étudiées ces dernières années notamment par Clément Sanchez et coll. dans les années 2000. Au cours de leurs investigations, ils ont par exemple montré que le cœur oxo  $[Ti_{16}O_{16}]$  du complexe  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_{32}$  était conservé suite à

---

[95] H. K. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, **1**, 27 ; C. Sanchez et F. Ribot, *First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials. Special Issue of New J. Chem.*, 1994, 18 ; H. L. Schmidt, *J. Non-Crystal Solids*, 1988, **100**, 51 ; G. L. Wilkes, H. H. Huang et R. H. Glaser, *Adv. Chem. Ser.*, 1990, **224**, 107 ; G. L. Wilkes, B. Orler et H. H. Huang, *Polym Prepr.*, 1985, **26**, 300 ; C. Sanchez et F. Ribot, *New J. Chem.*, 1996, **18**, 1007 ; U. Schubert, N. Hüsing et A. Lorentz, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 2010 ; U. Schubert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 3343 ; P. Judeinstein et C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 511 ; F. Ribot et C. Sanchez, *Comments Inorg. Chem.*, 1999, **20**, 327 ; C. Sanchez, F. Ribot et B. Lebeau, *J. Mater. Chem.*, 1999, **9**, 35 ; M. Faustini, D. Grosso, C. Boissière, R. Backov et C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **70**, 216.

[96] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell et M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3216 ; N. Pal et A. Bhaumik, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2013, **189-190**, 21 ; H.-B. Yao, M.-R. Gao et S.-H. Yu, *Nanoscale*, 2010, **2**, 322.

[97] G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Scolan, A. Louis, P. A. Albouy et C. Sanchez, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 156 ; N. Steunou, S. Fröster, P. Florian, C. Sanchez et M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, 2002, **12**, 3426 ; U. Schubert, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3487.

des réactions de transalcoolyse [98]. Néanmoins, des modifications de ce cœur inorganique sont observées lorsque les réactions d'échange impliquent des ligands multidentates (carboxylates, sulfonates, phosphonates et  $\beta$ -dicétonates) [99].

Plus récemment, Laurence Rozes et coll. se sont intéressés aux oxo-clusters annulaires octamériques de formule  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_3$  et  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) comme objets potentiels pour la formation de matériaux hybrides nanostructurés [100]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence la possibilité d'effectuer des modifications post-synthétiques de ces clusters par d'autres acides carboxyliques, tout en conservant le cœur inorganique de base  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$ . De par la bonne stabilité de cet anneau  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}]$  et la labilité des ligands carboxylato décorant sa périphérie, cette famille de complexes nous a semblé être une source de choix pour l'étude de modifications post-synthétiques d'oxo-clusters de titane(IV) par échange de ligands.

Dans le but d'obtenir des matériaux absorbant dans le domaine du visible, il semblait particulièrement intéressant d'étudier le comportement de ces objets vis-à-vis de ligands comme le phénol, le résorcinol ou encore le catéchol, car les liaisons  $\text{Ti}-\text{O}_{(\text{phénolato})}$  sont connues pour absorber la lumière entre 300 et 500 nm [101]. Le principe de cette substitution repose sur la différence d'affinité des ligands carboxylato, phénolato, résorcinolato et catécholato pour le cœur inorganique  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  des oxo-clusters de formule  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}$ . Les pKa du phénol, du résorcinol et du catéchol (respectivement 9.9, 9.1 et 9.5) étant beaucoup plus élevés que ceux des acides carboxyliques ( $\approx 4$ ) utilisés pour la synthèse des complexes  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}$ , l'affinité pour le cœur inorganique acide  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  sera donc plus grande pour la base conjuguée du phénol, du résorcinol ou du catéchol que pour celle des acides carboxyliques. Néanmoins, la conservation du motif  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  sous l'effet de l'échange de ligands n'est pas attendue car les propriétés de coordination des ligands choisis sont très différentes de celles des ligands carboxylato.

---

[98] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Roger, M. Evain, K. Boubekour et C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4869.

[99] G. J. de A. A. Soler-Illia, L. Rozes, M. K. Boggiano, C. Sanchez, C. O. Turrin, A. M. Caminade et J. P. Majoral, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4250.

[100] T. Frot, S. Cochet, G. Laurent, C. Sassoie, M. Popall, C. Sanchez et L. Rozes, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, 5650.

[101] H. Senouci, B. Millet, C. Volkringer, C. Huguénard, F. Taulelle et M. Henry, *C. R. Chim.*, 2010, **13**, 69.



Comme nous l'avons décrit précédemment, de nombreux complexes incorporant le cœur inorganique  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  fonctionnalisé par des ligands carboxylato ont été mentionnés dans la littérature. Les tests réalisés sur ces complexes ont mis en évidence des solubilités limitées dans certains solvants organiques utilisés au sein de notre laboratoire. Afin de s'affranchir des soucis de solubilité, nous nous sommes intéressés au complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  portant à sa périphérie des ligands carboxylato substitués par des groupements *tert*-butyle. La présence de tels groupements devrait permettre d'augmenter la solubilité du complexe en solution.

---

## B.II. Etudes préliminaires concernant la substitution de ligands

---

L'objectif de cette section est d'étudier le comportement en solution d'un oxo-cluster de titane annulaire de formule  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  vis-à-vis de ligands comme le phénol, le résorcinol ou le catéchol. Cette étude préliminaire nous permettra de déterminer s'il est possible d'envisager la conception d'objets colorés à partir de l'oxo-cluster de titane  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . La synthèse décrite dans la littérature par Andrzej Wojtczak au milieu des années 2000 [102] et réalisée à pression atmosphérique dans le toluène permet d'obtenir le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  avec des rendements de cristallisation faibles (24%). Nous avons donc décidé de procéder par synthèse solvothermale dans le but d'augmenter le rendement synthétique du cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ .

---

[102] P. Piszczek, M. Richert, A. Grodzicki, T. Glowiak et A. Wojtczak, *Polyhedron*, 2005, **24**, 663.

## B.II.1. Synthèse et caractérisation de $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$

### B.II.1.1. Synthèse du complexe

La méthode synthétique utilisée est dérivée de celle décrite dans la littérature par Laurence Rozes et coll. [100] pour obtenir le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_5))_{16}$  et est représentée Figure 50.

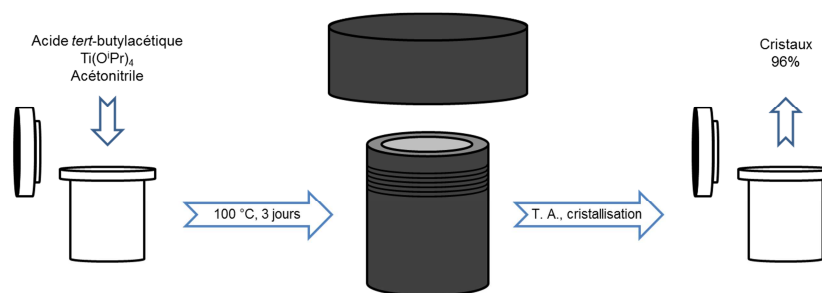


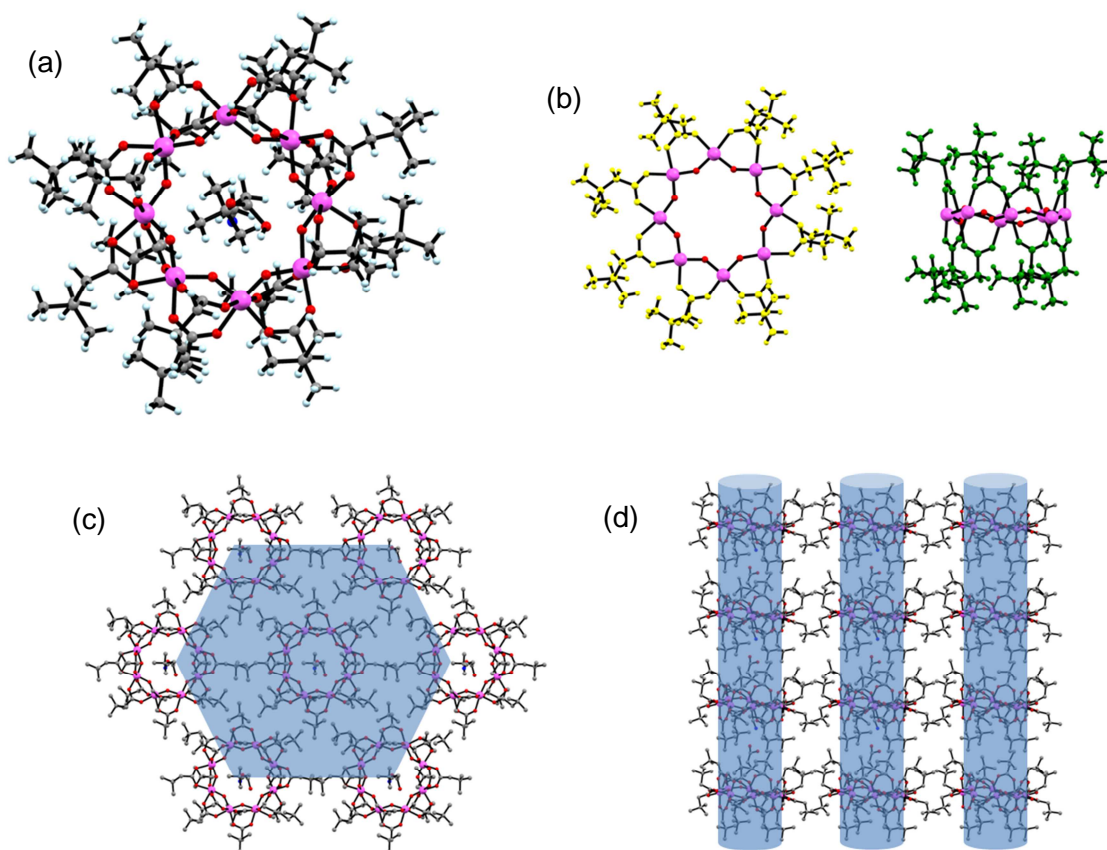
Figure 50 : Schéma de la voie de synthèse solvothermale du cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ .

A une solution d'acide *tert*-butylacétique présent en excès dans de l'acétonitrile est ajouté de l'isopropoxyde de titane sous agitation. Le mélange est chauffé dans une cuve en Téflon à 100 °C en autoclave pendant trois jours. Après retour à température ambiante, le milieu réactionnel est transféré dans un pilulier en verre fermé et laissé à cristalliser à température ambiante. Après quelques heures, des cristaux incolores apparaissent sur les parois du pilulier. Les cristaux sont filtrés, lavés abondamment à l'acétonitrile et séchés à l'air. Cette voie de synthèse conduit à l'obtention du cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  avec un rendement de cristallisation d'environ 96% (basé sur  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ). Ce composé qui présente une très bonne stabilité à l'air et en solution a été caractérisé à l'état solide et en solution.

### B.II.1.2. Diffraction des rayons X sur monocristal

Les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal avant l'étape de filtration afin de préserver leur qualité. Le monocristal a été monté sur capillaire et refroidi sous flux d'azote à 173 K. Les données cristallographiques extraites de la résolution de la structure sont disponibles en partie expérimentale. Le complexe cristallise dans le

groupe d'espace  $Pn$  appartenant au système cristallin monoclinique et présentant un volume de maille de  $6914.0(7) \text{ \AA}^3$ . Le cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  forme un anneau à huit octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  et porte à sa périphérie seize ligands carboxylato pointant vers l'extérieur de sa cavité (Figure 51a). Huit ligands sont situés en position axiale et huit ligands en position équatoriale (représentés respectivement en vert et en jaune Figure 51b). Au milieu de sa cavité d'environ  $7 \text{ \AA}$  de diamètre (distance relevée entre deux atomes d'oxygène de deux ponts oxo les plus éloignés) cocrystallisent une molécule d'acide *tert*-butylacétique et une molécule d'acétonitrile. Au sein du cristal,  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  s'organise en feuillets formant un arrangement de type « nid d'abeilles » (Figure 51c) par l'intermédiaire de contacts C-H de type van der Waals entre groupements *tert*-butyle. Ces feuillets s'empilent dans la troisième dimension en formant des canaux (Figure 51d) remplis de molécules d'acétonitrile et d'acide *tert*-butylacétique.

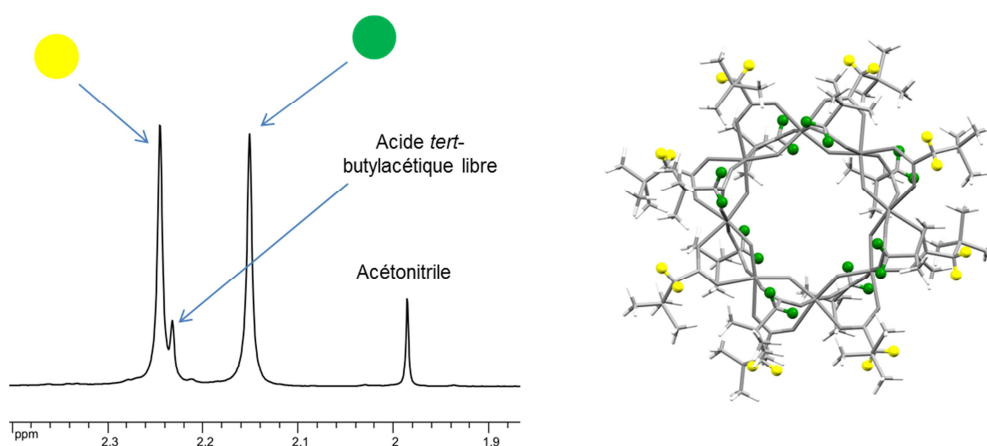


**Figure 51 :** (a) Structure moléculaire du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . (b) Représentation des huit ligands équatoriaux (jaune) et des huit ligands axiaux (vert) du cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . (c) Organisation du complexe en « nid d'abeilles » au sein du cristal. Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté. (d) Organisation en canaux formée par empilement des feuillets en « nid d'abeilles ». Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.

D'un point de vue métrique, le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  ne présente aucune particularité par rapport aux autres structures de type  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  décrites dans la littérature [100] [102]. La distorsion des octaèdres  $\text{TiO}_6$  au sein de cette structure est due aux différences entre les longueurs des liaisons  $\text{Ti}-\mu_2\text{-O}$  (1.8 Å) et  $\text{Ti}-\text{O}_{(\text{carboxylato})}$  (2.1 Å).

### B.II.1.3. Spectroscopie RMN en solution

Les cristaux du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  étant très solubles, nous avons pu les analyser en solution dans le dichlorométhane deutéré par spectroscopie RMN. Ces études RMN ont révélé la haute symétrie du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  en solution. En effet, l'analyse par RMN  $^1\text{H}$  indique la présence de deux singulets de même intensité à 2.15 ppm et 2.24 ppm attribués respectivement aux signaux des protons  $\text{CH}_2$  des deux types de ligands carboxylato axiaux et équatoriaux coordonnés au cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  (Figure 52). L'attribution des signaux relatifs aux ligands axiaux et équatoriaux a été effectuée grâce aux spectres de corrélation hétéronucléaires  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  HSQC et HMBC.



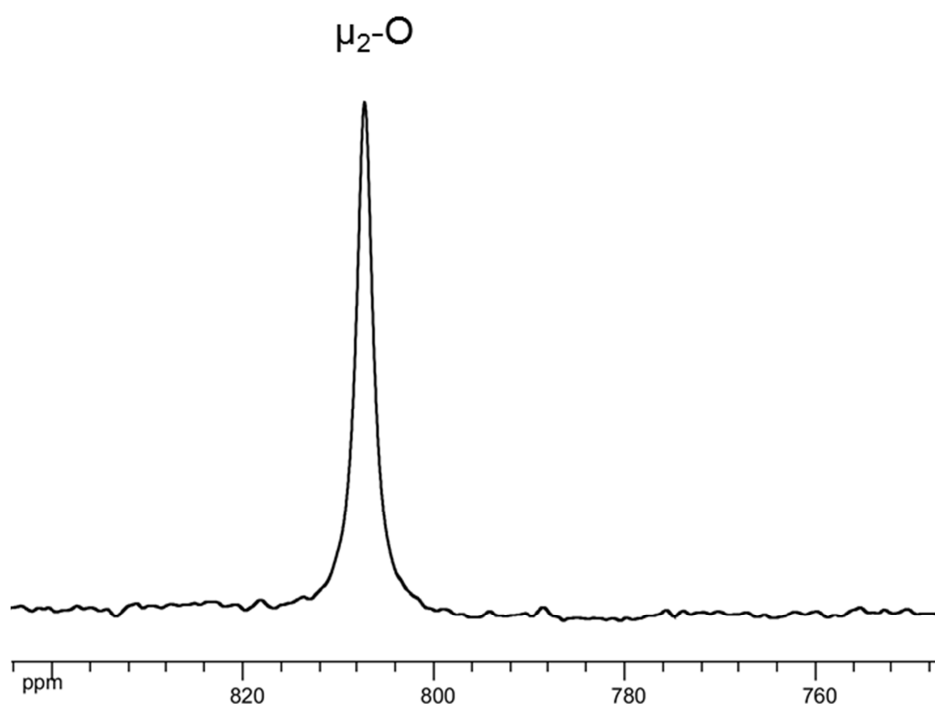
**Figure 52 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  en solution de la région de résonance  $\text{CH}_2$  du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Les protons  $\text{CH}_2$  des ligands carboxylato axiaux et équatoriaux sont respectivement représentés en vert et jaune.**

Nous observons également la présence de deux singulets à 1.99 ppm et 2.23 ppm correspondant respectivement à la molécule d'acétonitrile et à la molécule d'acide tert-butylacétique qui cocristallisent au sein de la structure. Au niveau de la région  $\text{CH}_3$  des ligands carboxylato, nous relevons à nouveau trois singulets à 1.03 ppm, 1.04 ppm et 1.05 ppm correspondant aux deux types de ligands décrits précédemment et à l'acide carboxylique

libre. La signature du cœur inorganique  $[\text{Ti}_8\text{O}_8]$  apparaît en RMN  $^{17}\text{O}$  (Figure 53) sous forme d'un signal à 807.4 ppm attribué aux ponts oxo de type  $\mu_2\text{-O}$ . Ce spectre est très simple puisqu'un seul type de pont oxo est présent au sein de la structure de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . Enfin, la RMN DOSY nous indique que le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  diffuse à  $590 \pm 60 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . La relation de Stokes-Einstein, qui relie le coefficient de diffusion (D) au rayon hydrodynamique (Rh) par la formule suivante :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

avec k la constante de Boltzmann ( $1.3806504 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ), T la température (K),  $\eta$  la viscosité du solvant ( $\eta_{(\text{CD}_2\text{Cl}_2)} = 0.46 \text{ mPa.s}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), nous a permis de calculer un rayon hydrodynamique expérimental d'environ  $8 \text{ \AA} \pm 0.7 \text{ \AA}$  en parfait accord avec celui de  $7.82 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$  obtenu théoriquement à partir du logiciel PACHA.



**Figure 53 : Spectre  $^{17}\text{O}$  en solution du cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Le signal  $\mu_2\text{-O}$  est observé à  $\delta = 807,4$  ppm.**

#### B.II.1.4. Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  est présenté Figure 54. L'attribution des principales fréquences de vibration est récapitulée dans le Tableau 6. L'analyse par spectroscopie infrarouge du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  nous indique la présence de bandes de vibration caractéristiques des liaisons C-O des ligands carboxylato bidentates pontants coordonnés ( $\nu(\text{COO})_{\text{asym}} = 1545 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{COO})_{\text{sym}} = 1410 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu = 135 \text{ cm}^{-1}$ ). Les vibrations des liaisons de la molécule d'acide carboxylique libre ( $\nu(\text{COO})_{\text{asym}} = 1725 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{COO})_{\text{sym}} = 1300 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta\nu = 425 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi que celle de la molécule d'acétonitrile ( $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2350 \text{ cm}^{-1}$ ) qui cocrystallisent dans la maille sont également observées en infrarouge. Les bandes intenses inférieures à  $\nu = 760 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations des liaisons Ti-O.

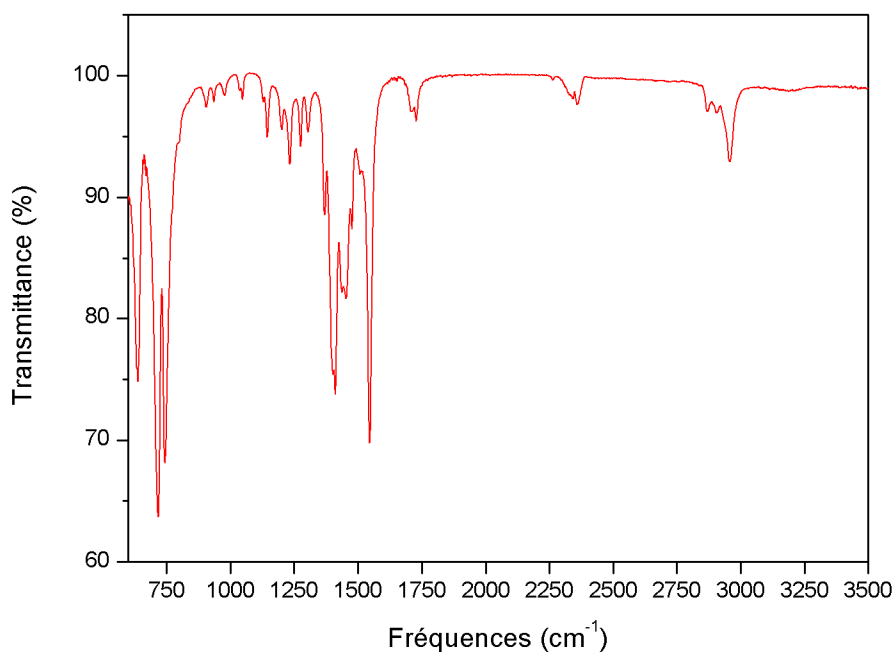


Figure 54 : Spectre infrarouge du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ .

Attribution des bandes	Fréquences (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ (O-H carboxylique)	2980
$\nu$ (C-H alkyle)	2950-2850
$\nu$ (C $\equiv$ N)	2350
$\nu$ (C=O carboxylique)	1725
$\nu$ (COO carboxylato)	1545
$\nu$ (COO carboxylato)	1410
$\nu$ (C-O carboxylique)	1300
$\delta$ (C-H alkyle)	1300-1000
$\nu$ (Ti-O)	750, 720, 650

**Tableau 6 : Attribution des principales fréquences de vibration infrarouges enregistrées pour les complexes  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . Les symboles  $\nu$  et  $\delta$  correspondent respectivement aux modes d'élongation et de déformation.**

## B.II.2. Etude en solution de la réactivité du phénol, du catéchol et du résorcinol vis-à-vis de $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$

Après avoir caractérisé le cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , nous nous sommes intéressés à la réactivité du phénol, du résorcinol et du catéchol (Figure 55) vis-à-vis de celui-ci. Cette étude a été menée en solution ( $10^{-3}$  M) et suivie *in situ* par RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz). La préparation des tubes RMN pour les études de substitution a été effectuée à l'air. Dans un pilulier en verre, à une solution de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  est ajouté le ligand approprié (phénol, résorcinol ou catéchol). Le milieu réactionnel est agité pendant cinq minutes et transféré ensuite dans un tube RMN de 5 mm. Pour les études concernant le phénol et le catéchol, le solvant utilisé est le dichlorométhane- $d_2$ . En revanche, pour des raisons de solubilité, l'analyse de la réactivité du résorcinol vis-à-vis de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  a été conduite dans l'acétone- $d_6$ .

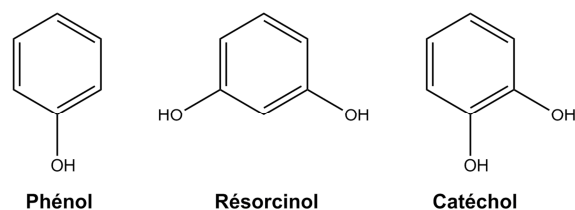


Figure 55 : Représentations des ligands utilisés pour les études de réactivité du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ .

### B.II.2.1. Réactivité vis-à-vis du phénol et du résorcinol

Cette étude a tout d'abord débuté par l'addition d'une quantité croissante de phénol (4, 8, 12 et 16 équivalents) à une solution de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dissous dans le dichlorométhane- $d_2$  à température ambiante. Les spectres des solutions analysées par RMN  $^1\text{H}$  sont présentés Figure 56. Après addition du phénol à la solution contenant  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , une coloration jaune orangé du milieu réactionnel est observée reflétant la coordination du phénol aux atomes de titane.

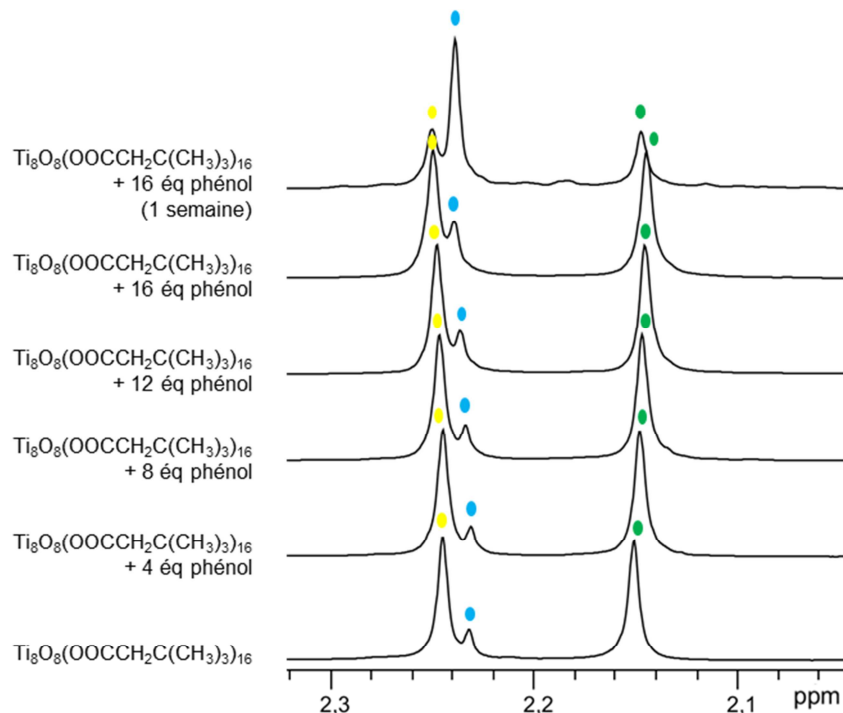


Figure 56 : Superposition de la région  $\text{CH}_2$  des spectres RMN  $^1\text{H}$  des solutions de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  analysées après un ajout graduel de phénol. Les ligands axiaux, équatoriaux et libres sont matérialisés respectivement par les pastilles vertes, jaunes et bleues.



En revanche, les spectres RMN  $^1\text{H}$  semblent plutôt indiquer une très bonne stabilité de la structure du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  puisque le signal attribué à de l'acide carboxylique libre (pastille bleue) n'augmente pas avec l'ajout progressif de phénol. De plus, le rapport entre les ligands carboxylates coordonnés et l'acide carboxylique libre en solution déterminé à partir du programme de déconvolution Dmfit [103] des signaux entre 2.1 ppm et 2.3 ppm (Tableau 7) reste relativement constant (rapport ligand coordonné / ligand libre = 16 / 1) en fonction d'un ajout progressif de phénol. En revanche, au bout d'une semaine, le rapport obtenu a considérablement changé (rapport ligand coordonné / ligand libre = 10 / 7). Par contre, il est à noter qu'au bout d'une semaine l'intensité des signaux attribués aux ligands axiaux et équatoriaux diminue mais conserve les mêmes proportions, indiquant que les deux types de ligands coordonnés ont le même comportement vis-à-vis du phénol. La région méthyle des groupements *tert*-butyles n'est pas abordée car les observations faites sont identiques à celles relevées pour la région  $\text{CH}_2$ .

Par ajout de résorcinol à une solution de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans l'acétone- $\text{d}_6$ , nous observons à nouveau une légère coloration orangée du milieu réactionnel, signe de la coordination du ligand résorcinol au titane. Néanmoins, les analyses RMN effectuées ont révélé un comportement identique à celui observé pour la molécule de phénol, avec une cinétique de substitution très lente des ligands carboxylato par les ligands résorcinol malgré le changement de couleur observé.

---

[103] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.

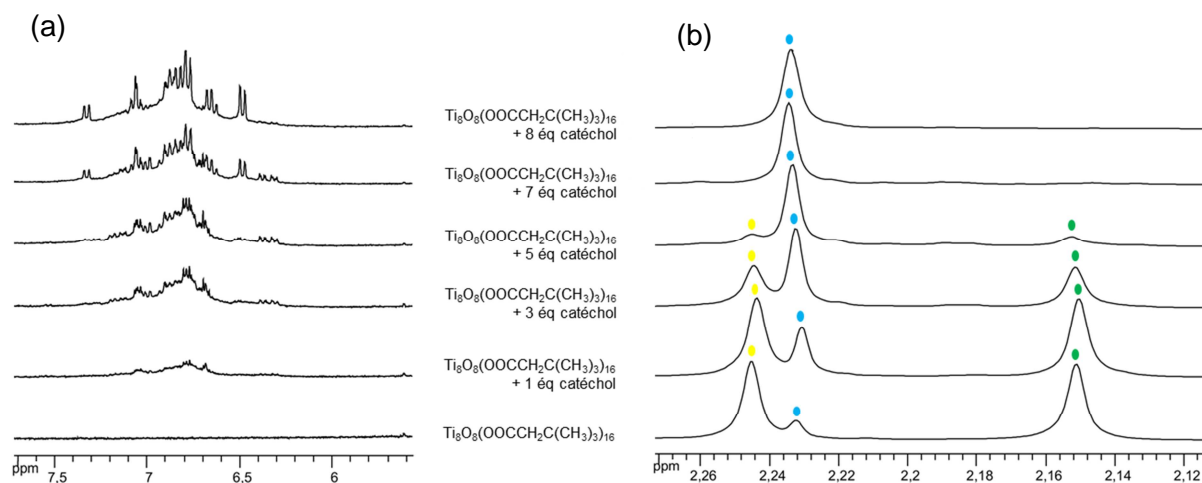
Eq. phénol	Signaux RMN <sup>1</sup> H			Rapport
	2.24 ppm (%)	2.15 ppm (%)	2.23 ppm (%)	
0	47	47	6	16 / 1
4	47	47	6	16 / 1
8	45	46	9	16 / 1
12	47	47	6	16 / 1
16	47	46	7	16 / 1
16 (1 semaine)	31	31	38	10 / 7

Tableau 7 : Proportions de l'intégration des signaux CH<sub>2</sub> des ligands carboxylato et de l'acide carboxylique libre calculées par déconvolution des signaux à δ = 2.24 ppm, δ = 2.23 ppm et δ = 2.15 ppm après ajout croissant de phénol. Le rapport correspond au nombre ligands carboxylato / acide carboxylique libre.

### B.II.2.2. Réactivité vis-à-vis du catéchol

Lorsque du catéchol est ajouté à une solution de Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OOCCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>16</sub> dans du dichlorométhane-d<sub>2</sub>, le milieu réactionnel passe instantanément de l'incolore à une couleur rouge foncé intense. Cette couleur est typique des complexes de titane incorporant les ligands catécholato décrits dans la littérature [104]. Les solutions ainsi obtenues après ajout d'une quantité croissante de catéchol ont été analysées par RMN <sup>1</sup>H et les spectres obtenus sont représentés Figure 57.

[104] K. Gigant, A. Rammal et M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11632 ; T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge et G. P. Holland, *Polyhedron*, 2005, **24**, 1143 ; J. B. Benedict et P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 2938.



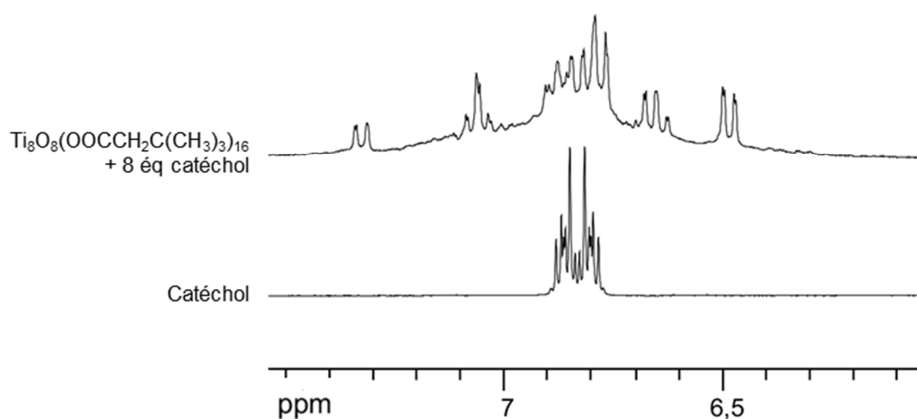
**Figure 57 :** Superposition (a) de la région aromatique et (b) de la région  $\text{CH}_2$  des spectres RMN  $^1\text{H}$  des solutions de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  analysées après un ajout graduel de catéchol. La région  $\text{CH}_3$  des groupements *tert*-butyles n'a pas été représentée car les observations sont identiques à celles relevées pour la région  $\text{CH}_2$ . Les ligands axiaux, équatoriaux et libres sont matérialisés respectivement par les pastilles vertes, jaunes et bleues.

Par comparaison avec les résultats déjà obtenus pour le phénol et le résorcinol, la réactivité du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  vis-à-vis du catéchol est beaucoup plus marquée. En effet, après ajout d'un seul équivalent de catéchol, on observe instantanément une augmentation de la proportion en acide carboxylique libre en solution. En intégrant les signaux des ligands coordonnés et du ligand libre avec le programme Dmfit (Tableau 8), nous observons que la coordination d'un équivalent de catéchol entraîne la décoordination de deux molécules d'acide *tert*-butylacétique en solution. A nouveau, les signaux des ligands axiaux et équatoriaux coordonnés décroissent de façon similaire lorsque l'on augmente le nombre d'équivalents de catéchol. Après sept équivalents de catéchol ajoutés, la déconvolution des signaux des ligands coordonnés devient difficile en raison de la très faible intensité des singlets. Après l'ajout de huit équivalents de catéchol à la solution de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , les signaux des ligands coordonnés à 2.24 ppm et 2.15 ppm ont disparu au profit d'un seul singulet à 2.23 ppm attribué à l'acide *tert*-butylacétique libre en solution.

Eq. catéchol	Signaux RMN $^1\text{H}$			Rapport
	1.24 ppm (%)	1.15 ppm (%)	2.23 ppm (%)	
0	47	47	6	16 / 1
1	41	41	18	14 / 3
3	30	30	40	10 / 7
5	17	17	66	6 / 11
7	~0	~0	~100	-
8	0	0	100	-

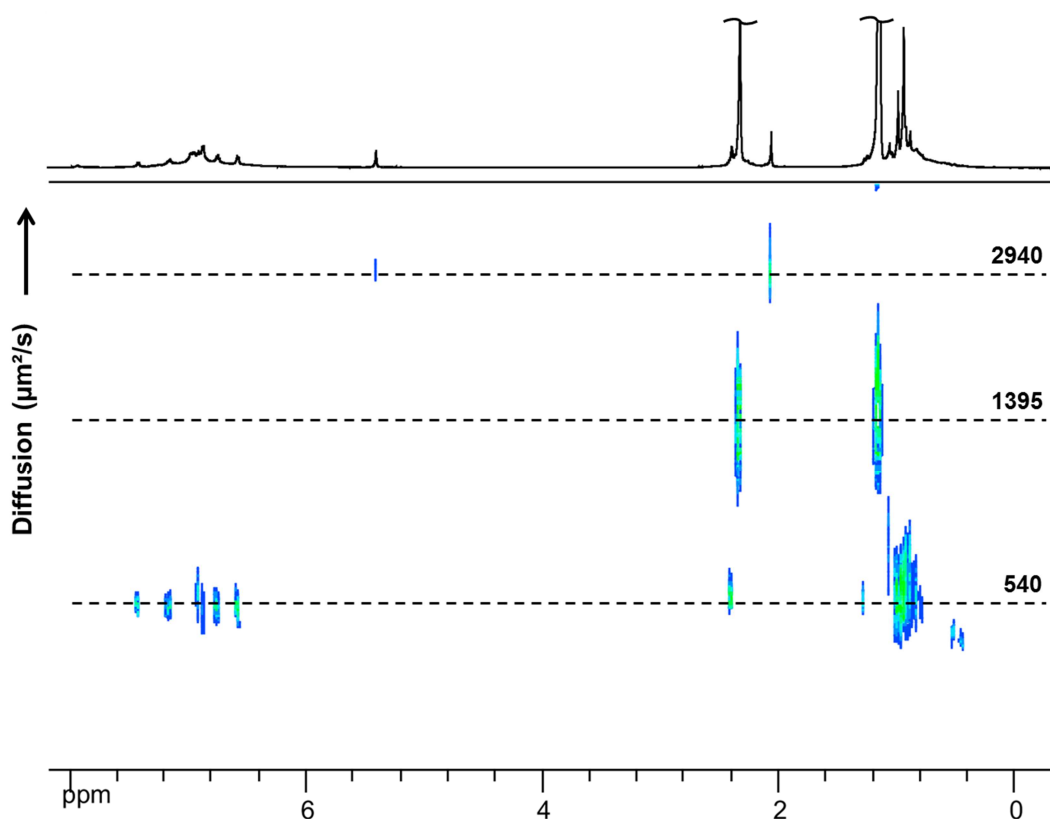
**Tableau 8 : Proportions de l'intégration des signaux  $\text{CH}_2$  des ligands carboxylato et de l'acide carboxylique libre calculées par déconvolution des signaux à  $\delta = 2.24$  ppm,  $\delta = 2.23$  ppm et  $\delta = 2.15$  ppm après ajout croissant de catéchol. Le rapport correspond au nombre de ligands carboxylato / acide carboxylique libre.**

Concernant la région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus (Figure 57), nous constatons la présence de signaux très complexes dont la signature RMN est bien différente de celle observée pour le catéchol libre (Figure 58). L'attribution des signaux n'a pas été possible en raison de la complexité du massif, mais nous pouvons néanmoins observer une simplification de la région aromatique lorsque l'on augmente la concentration en catéchol. Par ailleurs, il est intéressant de noter qu'aucune molécule de catéchol libre n'est observée dans le milieu réactionnel.



**Figure 58 : Superposition de la région aromatique des spectres RMN  $^1\text{H}$  du catéchol et de la solution  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16} + 8$  éq catéchol dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$ .**

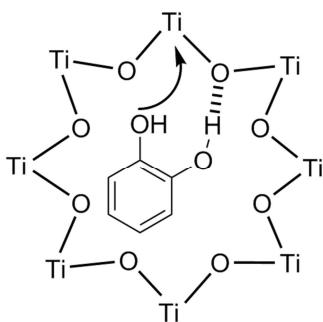
Des informations complémentaires sur la composition du milieu réactionnel après ajout de huit équivalents de catéchol ont été apportées par la RMN 2D DOSY enregistrée à température ambiante dans  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figure 59). En effet, nous observons la présence d'une espèce incorporant des ligands catécholato ( $D = 540 \pm 50 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ainsi que la diffusion d'acide *tert*-butylacétique libre ( $D = 1395 \pm 100 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Aucune diffusion attribuable à du catéchol libre en solution n'est observée. Il est également intéressant de noter que le coefficient de diffusion de l'espèce présente après ajout de catéchol est relativement similaire à celui mesuré pour  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  ( $D = 590 \pm 50 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) en solution dans le dichlorométhane soulignant que le complexe formé par substitution des ligands carboxylato est de taille analogue au complexe de départ  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ . Néanmoins, nous ne pouvons pas affirmer que la structure annulaire observée dans le complexe initial  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  est conservée sous l'effet de la substitution de ligands.



**Figure 59** : Spectre RMN  $^1\text{H}$  DOSY dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du mélange réactionnel  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16} + 8 \text{ éq catéchol}$ . La diffusion observée à  $2940 \mu\text{m}^2/\text{s}$  correspond à l'acétonitrile (1.97 ppm) et au dichlorométhane (5.32 ppm).

### B.II.3. Discussion et conclusion

Les études de réactivité du complexe  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$  vis-à-vis des dérivés du phénol menées en solution nous ont permis de montrer qu'il était possible d'envisager la formation de complexes incorporant des ligands de la famille des phénols par des réactions de substitutions de ligands sur des oxo-carboxylates de titane. L'étude impliquant le résorcinol ayant été menée dans un solvant différent, il n'est donc pas pertinent de dresser des comparaisons par rapport aux autres ligands. Néanmoins, nous avons pu observer par des études de RMN  $^1H$  *in situ* une différence significative de réactivité dans le cas du phénol et du catéchol. En effet, une substitution immédiate et totale est observée pour le catéchol tandis que plusieurs jours sont nécessaires dans le cas du phénol pour décoordonner partiellement les ligands carboxylato du complexe  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$ . Une différence d'affinité pour le cœur inorganique  $[Ti_8O_8]$  entre les deux ligands ne peut pas être à l'origine d'une telle différence de réactivité puisque les constantes d'acidité du catéchol et du phénol sont relativement similaires ( $pK_a$  (catéchol) = 9,5 et  $pK_a$  (phénol) = 9,9). En revanche, la position des fonctions hydroxyles sur le noyau benzénique du catéchol (effet chélate) peut être à l'origine de cette différence de réactivité. En effet, il a déjà été mentionné dans la littérature que le catéchol réagissait plus vite avec des halogénures de phosphore ou encore des halogénures d'acide que le phénol [105]. Dans ce cas, un mécanisme faisant intervenir une liaison hydrogène entre le catéchol et le substrat avait été proposé.



**Figure 60 : Schéma réactionnel pouvant expliquer la différence de réactivité observée entre le phénol et le catéchol vis à vis de  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$ . Les ligands carboxylato ont été retirés par souci de clarté.**

[105] J. W. Churchill, M. Lapkin, F. Martinez et J. A. Zaslowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **80**, 1944.

Au sein de la structure de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , deux types de sites accepteurs de liaisons hydrogènes sont présents : les atomes d'oxygène impliqués dans les ponts  $\mu_2$ -oxo et les atomes d'oxygènes portés par les ligands carboxylato. Par analyse des charges partielles à partir du logiciel PACHA, nous avons pu montrer que les huit atomes d'oxygène des ponts  $\mu_2$ -oxo portent une charge négative plus marquée que les autres atomes d'oxygène ( $q\text{O}(\mu_2\text{-oxo}) = -0.832$  et  $q\text{O}(\text{carboxylato}) = -0.507$ ). Ainsi, la cinétique rapide de réaction du catéchol peut être expliquée par la possible assistance d'une liaison hydrogène au cours du processus de coordination à  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  formée au niveau des oxygènes impliqués dans les ponts oxo (Figure 60).

Ainsi, nous avons décidé de porter une attention particulière pour le ligand catéchol dans la suite de ces travaux.

### B.III. Synthèse et étude des clusters

#### $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{L})_2$ (L = DMA ou DMF)

Comme nous l'avons vu précédemment, en présence de catéchol et du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , il est possible de générer des complexes de titane incorporant à la fois des ligands carboxylato et des ligands catécholato ( $1 \leq \text{éq. catéchol} \leq 7$ ). En revanche, lorsque huit équivalents de catéchol sont mis en réaction avec le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , il semblerait que la totalité des ligands carboxylato est substituée par les ligands catécholato. Dans le but de caractériser les espèces formées *in situ* précédemment, différentes voies de synthèse impliquant  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  et du catéchol ont été testées. Nous avons tout d'abord essayé d'isoler ces complexes par cristallisation après ajout de différents équivalents de catéchol en faisant diffuser des vapeurs de contre-solvant comme le toluène, des alcanes linéaires ou encore de l'éther. Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pas été en mesure d'isoler les complexes formés *in situ* dans le dichlorométhane. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers une stratégie synthétique alternative pour préparer ces complexes en exploitant la très bonne solubilité du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  dans la plupart des solvants organiques. Toutes les conditions réactionnelles testées ont été reportées dans le tableau ci-dessous.

Entrées	Ligands (éq.)	Solvants	Température	Précipité
1	Catéchol (1)	Dichlorométhane	+ 4°C	Non
2	Catéchol (3)	Dichlorométhane	+ 4°C	Non
3	Catéchol (5)	Dichlorométhane	+ 4°C	Non
4	Catéchol (8)	Dichlorométhane	+ 4°C	Non
5	Catéchol (8)	Dichlorométhane	- 20°C	Non
6	Catéchol (8)	Toluène	T. A.	Non
7	Catéchol (8)	Toluène	+ 100°C	Non
8	Catéchol (8)	THF	+ 100°C	Non
9	Catéchol (16)	THF	+ 100°C	Faiblement cristallin
10	Catéchol (32)	THF	+ 100°C	Faiblement cristallin
<b>11</b>	<b>Catéchol (32)</b>	<b>THF / DMF</b>	<b>+ 100°C</b>	<b>Cristallin</b>
<b>12</b>	<b>Catéchol (32)</b>	<b>DMA / Ethanol</b>	<b>+ 100°C</b>	<b>Cristallin</b>
13	Résorcinol (32)	THF / DMA	+ 100°C	Amorphe
14	Résorcinol (32)	THF / CH <sub>3</sub> CN	+ 100°C	Amorphe
15	Résorcinol (32)	THF / DMF	+ 100°C	Amorphe
16	Résorcinol (32)	THF	+ 100°C	Amorphe
17	Phénol (32)	THF	+ 100°C	Non

**Tableau 9: Récapitulatif des conditions synthétiques utilisées pour l'isolation des complexes formés par réaction entre  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$  et le catéchol.**

### B.III.1. Synthèse et caractérisation des clusters



#### B.III.1.1. Synthèse

En faisant varier les paramètres expérimentaux, nous avons pu isoler des solides cristallins rouge vif en faisant réagir un large excès de catéchol (32 éq) dans une solution de



$\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  à chaud dans un mélange THF/DMF (50/50) ou dans un mélange DMA/Ethanol (50/50). Après retour à température ambiante, les cristaux sont filtrés et lavés abondamment à la DMA puis séchés à l'air.

### B.III.1.2. Caractérisation par diffraction des rayons X sur monocristal

Malgré de nombreuses tentatives, le complexe isolé en utilisant le système de solvant THF/DMF n'a pas pu être caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal en raison de la très faible qualité des cristaux obtenus. En ce qui concerne le complexe formé dans le mélange DMA/Ethanol, les cristaux se dégradent rapidement lors du retour à température ambiante. Néanmoins, une tentative de résolution de la structure nous a permis d'obtenir quelques données cristallographiques (Tableau 10) ainsi qu'une structure cristallographique non affinée (Facteur R > 27%). La faible qualité des cristaux ne nous a pas permis de poursuivre l'enregistrement de la structure.

Groupe d'espace : $P2_1/n$			
Paramètres de maille	a = 8.6967	b = 13.4688	c = 13.5868
	$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 100.35^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Z = 4			

Tableau 10 : Données cristallines obtenues pour le complexe synthétisé dans le mélange DMA/Ethanol.

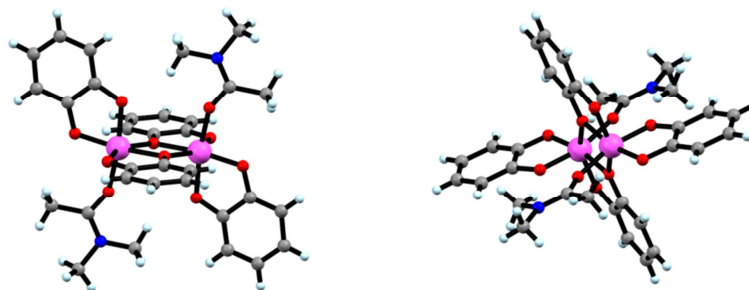
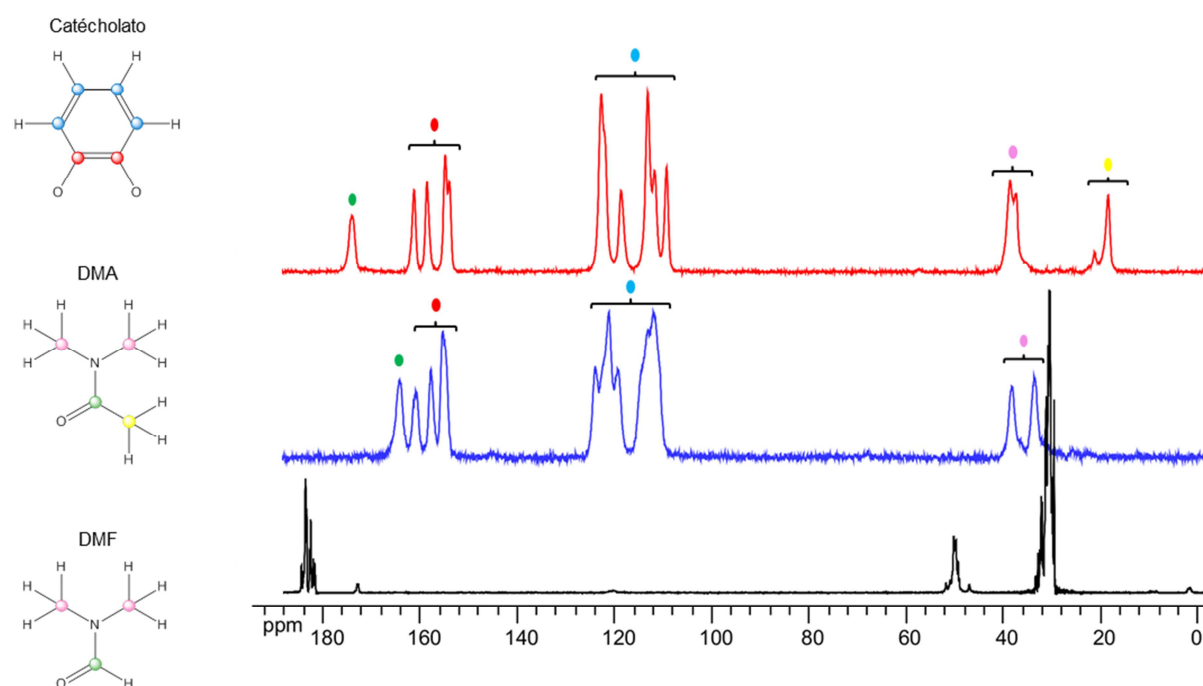


Figure 61 : Structure cristallographique non affinée du complexe de formule  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ . Les atomes de titane, d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène sont respectivement représentés en rose, rouge, bleu, gris et bleu clair.

En raison de la forte insolubilité des deux complexes isolés (entrées 11 et 12 Tableau 9) dans la plupart des solvants organiques, leur étude en solution n'a pas pu être effectuée. Dans le but de caractériser plus précisément les complexes obtenus formés par réaction d'un excès de catéchol sur  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$ , nous nous sommes donc tournés vers des techniques de caractérisation à l'état solide comme la RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS ou encore la spectroscopie infrarouge.

### B.III.1.3. Caractérisation par spectroscopie RMN $^{13}\text{C}$ CP-MAS

Grâce à la bonne microcristallinité des précipités récupérés lors des synthèses dans les systèmes de solvants DMF/THF et DMA/Ethanol, nous avons pu caractériser ces solides par RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS. Les spectres ainsi obtenus sont représentés Figure 62.



**Figure 62 :** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS du complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  (noir) et des solides rouges microcristallins isolés dans le mélange THF/DMF (bleu) et DMA/Ethanol (rouge).

En analysant les spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS enregistrés, nous constatons la formation d'un produit unique. La comparaison des spectres obtenus à celui enregistré pour  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  indique l'absence de ligands carboxylato à la périphérie des

complexes rouges isolés, notamment par l'absence du signal à 48 ppm attribué au carbone  $\text{CH}_2$  du ligand carboxylate. Trois régions se dégagent clairement des spectres, localisées à  $\delta = 180\text{-}150$  ppm,  $\delta = 130\text{-}100$  ppm et  $\delta = 40\text{-}10$  ppm, ce qui correspond respectivement aux résonances  $\text{C-O}_{(\text{catécholato})}$ ,  $\text{C-H}_{(\text{catécholato})}$  et  $\text{C-H}_{(\text{aliphatiques})}$ . Concernant la région aliphatique ( $10 \text{ ppm} < \delta < 40 \text{ ppm}$ ) des spectres  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, nous retrouvons clairement la signature RMN des molécules de DMF et de DMA. De plus, cette signature RMN est complétée par la présence de signaux à 164 ppm (spectre bleu) et 174 ppm (spectre rouge) attribués respectivement à la résonance  $\text{C=O}$  de la DMF et de la DMA.

Au niveau de la région C-O aromatique ( $180 \text{ ppm} < \delta < 150 \text{ ppm}$ ), nous observons quatre signaux sur le spectre rouge. La même région sur le spectre en bleu ne comporte que trois signaux, mais le signal le plus intense du massif doit résulter de la superposition de deux signaux. Ces signaux ont été attribués aux  $\text{C-O}_{(\text{catécholato})}$ . Le nombre de signaux observés dans cette gamme de déplacements chimiques est en parfait accord avec les éléments de symétrie appartenant au groupe d'espace  $P2_1/n$  (centre d'inversion, axes hélicoïdaux d'ordre 2 et plans de glissement) déterminés grâce à la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal pour le complexe de formule  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ . En effet, la signature dans la région C-O (4 signaux) met en évidence la présence des deux types de ligands catécholato et du centre de symétrie au sein du cluster  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ .

Grâce à ces analyses par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, nous pouvons également affirmer que les structures des deux complexes rouges isolés sont analogues car leurs signatures RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS sont très similaires (Tableau 11), à l'exception des molécules de solvant coordonnées.

Solide obtenu dans DMF/THF		Complexe $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$	
$\delta$ (ppm)	Attributions	$\delta$ (ppm)	Attributions
164.4	$\text{H}\underline{\text{C}}\text{ON}(\text{CH}_3)_2$	174.1	$\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
161.0	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$	161.4	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$
157.9	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$	158.8	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$
155.6	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$	154.9	$\text{O}\underline{\text{C}}_{(\text{catécholato})}$

124.1	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$	154.2	$\text{OC}_{\text{(catécholato)}}$
121.3	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$	122.8	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
119.5	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$	122.3	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
116-110	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$	118.8	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
38.6	$\text{HCON}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	113.3	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
33.8	$\text{HCON}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$	111.9	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
-	-	109.4	$\text{HC}_{\text{(catécholato)}}$
-	-	38.8	$\text{H}_3\text{CCON}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$
-	-	37.5	$\text{H}_3\text{CCON}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$
-	-	18.6	$\text{H}_3\underline{\text{C}}\text{CON}(\text{CH}_3)_2$

Tableau 11 : Attributions des signaux observés sur les spectres  $^{13}\text{C}$  CP-MAS des complexes isolés dans les solvants DMF/THF et DMA/Ethanol.

#### B.III.1.4. Caractérisation par spectroscopie infra-rouge

Les spectres infrarouges du complexe de formule  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$  et du complexe obtenu dans le système de solvant DMF/THF ont été enregistrés (Figure 63). L'attribution des bandes les plus intenses est listée dans le Tableau 12.

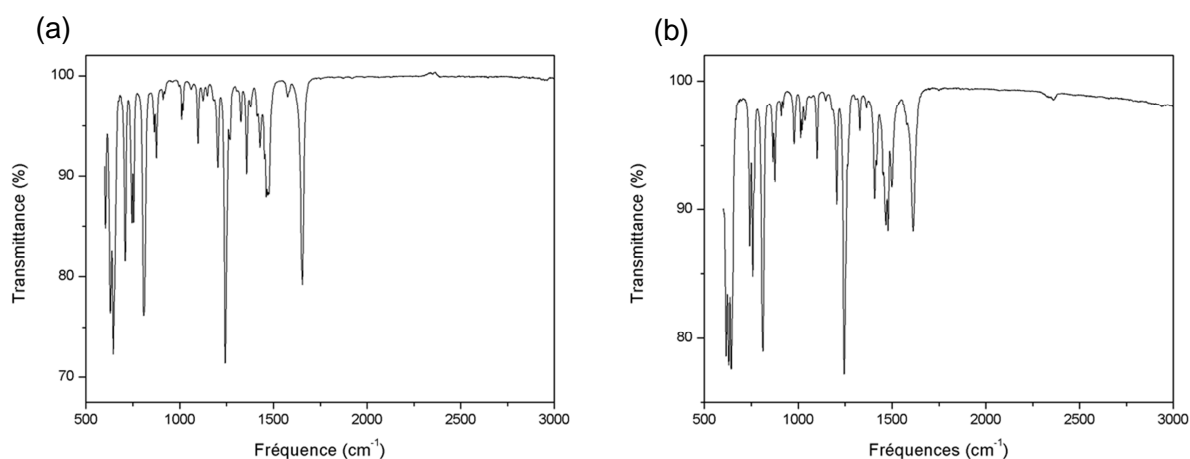


Figure 63 : Spectres infrarouge des complexes obtenus (a) dans DMF/THF et (b) dans DMA/Ethanol

Attribution des bandes	Solide DMF/THF (cm <sup>-1</sup> )	Complexe Ti <sub>2</sub> (OOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (DMA) <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ (C=O)	1654 (F)	1610 (m)
$\nu$ (C=C), $\nu$ (C-N)	1475 (m), 1468 (m) 1462 (m)	1483 (m), 1478 (m) 1465 (m)
$\nu$ (CO-N)	1428 (f)	1407 (m)
$\delta$ (H-CO)	1357 (m)	-
$\nu$ (C <sub>(cat)</sub> -O)	1243 (F)	1245 (F)
$\delta$ (C-H)	1203 (m)	1205 (m)
$\pi$ (C-H)	875 (f), 808 (F), 755 (m)	875 (f), 811 (F), 758 (m)
$\delta$ (N-C-O)	709 (F)	-
$\nu$ (Ti-O)	645 (F), 629 (F), 604 (F)	642 (F), 629 (F), 615 (F)

**Tableau 12 : Attribution des bandes les plus intenses observées sur les spectres infrarouge des solides microcristallins rouges isolés. Les lettres entre parenthèses correspondent aux intensités des bandes (F = forte, m = moyenne et f = faible). Les symboles  $\nu$ ,  $\delta$  et  $\pi$  correspondent respectivement aux modes d'élongation, de déformation et de déformation hors du plan.**

En premier lieu, il est intéressant de noter les nombreuses similarités entre les deux spectres avec des bandes ( $\nu \sim 1240 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ ) caractéristiques des ligands catécholato (Figure 63). Ensuite, les bandes de vibration d'élongation de la liaison C=O pour les molécules de DMF et de DMA respectivement relevées à  $1654 \text{ cm}^{-1}$  et  $1610 \text{ cm}^{-1}$  sont différentes de celles observées pour les molécules de DMF et de DMA libres ( $1714 \text{ cm}^{-1}$  et  $1695 \text{ cm}^{-1}$  respectivement), indiquant clairement une coordination du titane par l'atome d'oxygène des molécules de DMF ou de DMA déjà observée sur la structure cristallographique obtenue pour le complexe de formule  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ .

### B.III.2. Exploitation des résultats

Nous avons montré grâce aux informations extraites des analyses RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS et infrarouge que les complexes microcristallins rouges isolés présentent une structure similaire indépendante de la nature de l'amide coordonnée au métal (DMF ou DMA). Au vu de la signature RMN  $^{13}\text{C}$  CP-MAS, les complexes obtenus sont bien centrosymétriques et présentent à leur périphérie deux types de ligands catécholato.

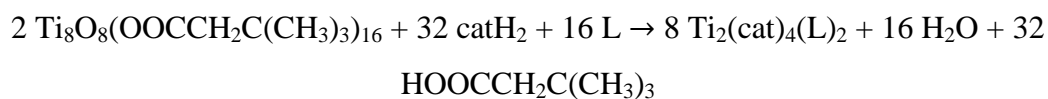
Dans le but de confirmer définitivement la composition chimique des complexes rouges isolés dans DMF/THF et DMA/Ethanol, nous avons effectué des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses élémentaires. Les résultats expérimentaux et théoriques obtenus sont récapitulés dans le Tableau 13. Nous pouvons observer une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir des structures proposées ( $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMF})_2$  et  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ ). L'analyse élémentaire nous permet également de confirmer que le complexe rouge isolé dans le système de solvant DMF/THF présente une formule similaire à  $\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$ , à l'exception des molécules de DMA coordonnées qui sont remplacées par des molécules de DMF.

	$\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMF})_2$				$\text{Ti}_2(\text{OOC}_6\text{H}_4)_4(\text{DMA})_2$			
	% N	% C	% H	% $\text{TiO}_2$	% N	% C	% H	% $\text{TiO}_2$
<b>Résultats exp.</b>	4.24	54.51	5.13	22.20	4.73	52.88	4.81	23.08
<b>Résultats théoriques</b>	3.99	54.72	4.88	22.77	4.15	53.44	4.48	23.71

**Tableau 13 : Récapitulatif des données expérimentales et théoriques obtenues par analyse élémentaire. Le pourcentage de  $\text{TiO}_2$  a été déterminé grâce aux analyses thermogravimétriques en calcinant les échantillons à 1000 °C.**

### B.III.3. Conclusion

Grâce aux études réalisées à l'état solide sur les précipités microcristallins rouges isolés par réaction de  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  en présence d'un excès de catéchol, nous avons pu montrer que le cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  était totalement transformé sous l'effet des substitutions. Dans ces conditions et en présence de DMF ou de DMA, le complexe  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  se transforme en un complexe de nucléarité inférieure de formule  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMF})_2$  ou  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  selon l'équation suivante :



avec  $\text{catH}_2 = \text{catéchol}$ ,  $\text{L} = \text{DMA}$  ou  $\text{DMF}$  et  $\text{cat} = \text{catécholato}$ .

## B.IV. Synthèse et caractérisation du cluster $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$ ( $\text{L}' = \text{pyr}$ )

Au cours de la section précédente, nous avons abordé la voie de synthèse des clusters de titane de formule  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMF})_2$  et  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$ . En raison de la fragilité et de la faible qualité des cristaux obtenus, aucune résolution structurale sur monocristal n'a pu être effectuée. C'est en essayant de les recristalliser dans la pyridine que nous avons pu isoler quelques cristaux d'un nouvel oxo-cluster de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  confirmée par diffraction des rayons X sur monocristal.

### B.IV.1. Caractérisation par DRX sur monocristal

Les monocristaux de forme rectangulaire ainsi obtenus ont pu être caractérisés par diffraction des rayons X. Le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  cristallise dans le groupe d'espace  $\bar{I}4$  appartenant au système cristallin tétragonal. Au sein de ce cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  sont présents deux types de modes de coordination pour les ligands catécholato (Figure 64). Un premier mode  $\mu_2$ -(O, O') pontant adopté par les ligands catécholato colorés en jaune (Figure 65b) et un second mode  $\mu_2$ -(O, O', O') chélatant-pontant représenté en vert (Figure 65b).

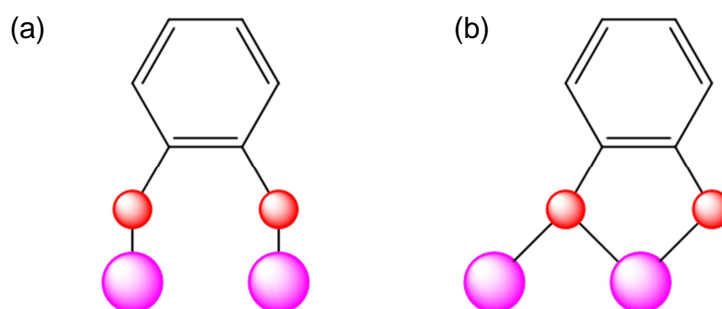


Figure 64 : Modes de coordination (a)  $\mu_2$ -(O, O') pontant et (b)  $\mu_2$ -(O, O', O') chélatant-pontant des ligands catécholato observés dans la structure cristallographique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .

La structure cristallographique révèle la formation d'un oxo-cluster de titane de symétrie  $S_4$  (Figure 65a) qui cocrystallise avec six molécules de pyridine présentes dans la maille (Figure 65c). Le cœur inorganique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  est composé de dix atomes de



titane en géométrie octaédrique formant deux chaînes à cinq octaèdres (Figure 65e). Huit molécules de pyridine, associées deux à deux par l'intermédiaire d'interactions de type  $\pi$ - $\pi$  (distance centroïde-centroïde = 3.707 Å), viennent décorer la périphérie de l'édifice. Les liaisons Ti-N (2.262 Å et 2.288 Å) présentes au sein de ce complexe sont beaucoup plus longues que les liaisons Ti-O<sub>(catécholato)</sub> non pontantes (~ 1.866 Å) conduisant à la formation d'environnements octaédriques distordus autour des atomes de titane.

Les diffractogrammes sur poudre des solides filtrés après synthèse sont identiques à ceux simulés à partir de la structure sur monocristal de Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pyr)<sub>8</sub>. Ceci nous permet de confirmer qu'une seule phase cristalline est obtenue au cours de la synthèse.

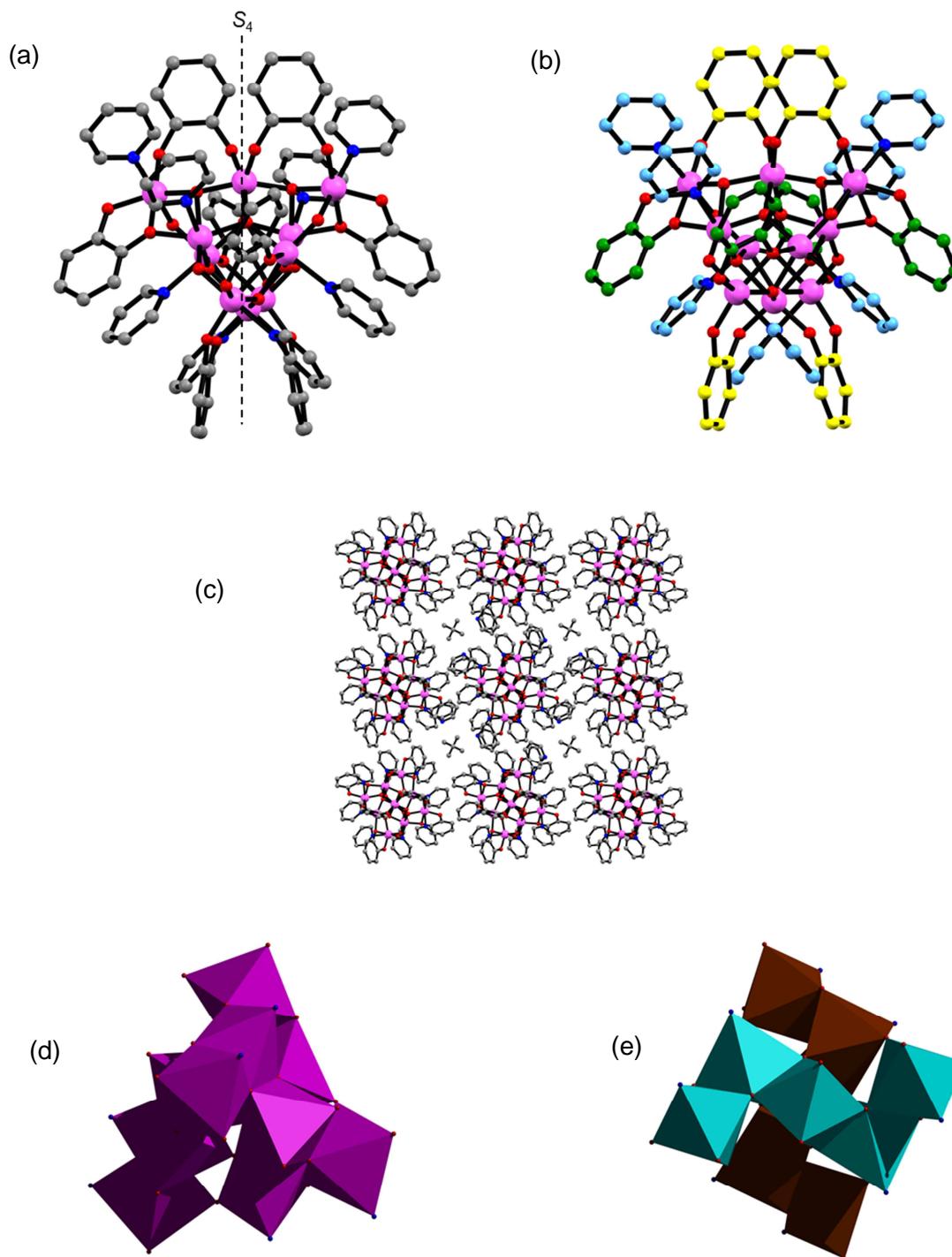
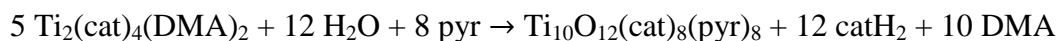


Figure 65 : (a) Structure du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  mettant en évidence l'axe de symétrie  $S_4$ . (b) Vue du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  soulignant les deux types de ligands catécholato inéquivalents colorés en jaune et en vert. Les ligands pyridine sont représentés en bleu. Les atomes d'oxygène et d'azote sont respectivement représentés en rouge et en bleu foncé. (c) Arrangement au sein du cristal du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et des molécules de pyridine de cocrystallisation. (d) Cœur inorganique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  en représentation polyédrique. (e) Vue des deux chaînes à cinq octaèdres constituant le cœur inorganique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Tous les atomes d'hydrogène ont été retirés des structures par souci de clarté.

## B.IV.2. Synthèse de $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$

Nous avons ensuite essayé d'optimiser les conditions de synthèse du complexe dans le but d'obtenir de plus grosses quantités de monocristaux selon l'équation suivante :



avec pyr = pyridine

Nous avons donc étudié l'influence d'un ajout d'une quantité contrôlée d'eau au milieu réactionnel. Les conditions expérimentales testées sont récapitulées dans le Tableau 14.

$\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$ (mg)	Pyridine (mL)	Eau ( $\mu\text{L}$ )	$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ (mg)
100	7.5	0	33
100	7.5	6	14
100	7.5	10	6
100	7.5	20	1
100	7.5	30	Pas de cristaux

**Tableau 14 : Conditions expérimentales testées pour la synthèse du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . La masse de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  indiquée correspond à la quantité de cristaux récupérée par filtration. La pyridine a été fraîchement distillée sous pression réduite sur KOH.**

Afin de contrôler la quantité d'eau, nous avons tout d'abord dosé le taux d'hydratation de la pyridine fraîchement distillée à l'aide d'un appareil Karl Fisher. Ensuite, une quantité croissante d'eau a été ajoutée au milieu réactionnel pour la synthèse du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'une quantité croissante d'eau diminue les rendements de cristallisation. Lorsque 30  $\mu\text{L}$  sont ajoutés, aucun cristal n'est récupéré. En revanche, sans ajout d'eau, le rendement de cristallisation est le plus élevé (53%). Ainsi, le complexe  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  est mis en présence de pyridine fraîchement distillée et chauffé à 100 °C dans un tube en verre scellé sous vide. Au bout de 48 heures de réaction, des cristaux rouges commencent à apparaître sur les parois du tube. Après une

semaine de réaction, le tube est laissé revenir à température ambiante et les cristaux sont filtrés à l'air. Le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  est ainsi isolé avec un rendement de 53%. Après avoir été séchés sous vide, les cristaux sont stockés à l'air. Une méthode de synthèse alternative à celle décrite précédemment a également été testée dans le but d'obtenir directement le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  à partir du complexe de formule  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_5))_{16}$ . Ainsi, le cluster  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOC}(\text{C}_6\text{H}_5))_{16}$  est mis en présence de 32 équivalents de catéchol dans la pyridine. Le milieu réactionnel est chauffé à 100 °C dans un tube scellé sous vide. Après retour à température ambiante, aucun cristal n'est observé sur les parois du tube. Le milieu réactionnel est alors laissé à cristalliser par diffusion de vapeurs d'hexane. Après plusieurs semaines, aucun précipité n'est observé.

Il semblerait donc que la synthèse préalable du complexe de formule  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  soit nécessaire pour la formation du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .

### B.IV.3. Etude en solution de $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$

Le comportement du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  en solution a été étudié par des techniques de spectroscopie RMN. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  enregistré à température ambiante dans le dichlorométhane- $\text{d}_2$  révèle la présence de deux jeux de signaux distincts (Figure 66). Tout d'abord, trois signaux larges sont observés à  $\delta = 8.40$  ppm, 7.53 ppm et 7.10 ppm et attribués aux molécules de pyridine.

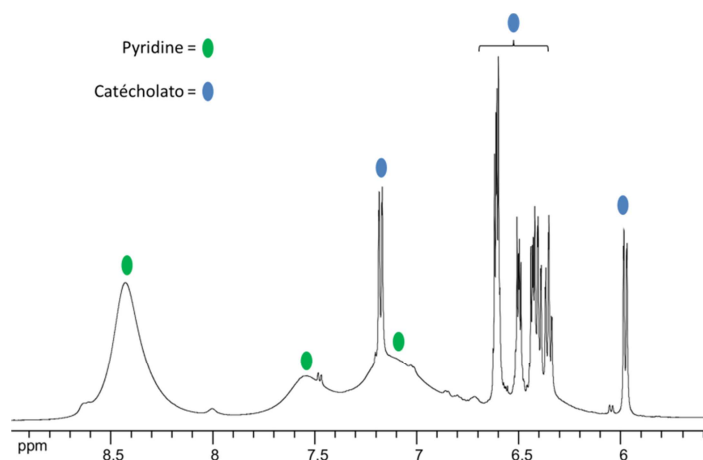
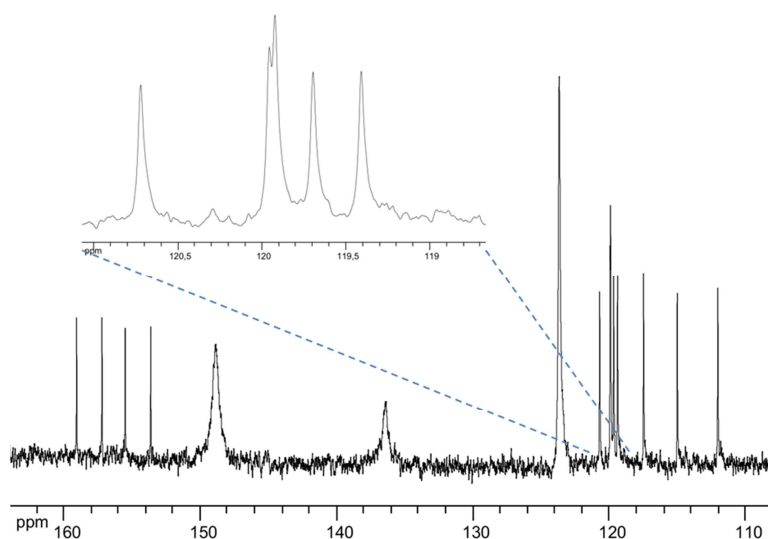


Figure 66 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  enregistré dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  à température ambiante.

La largeur de ces signaux traduit probablement un phénomène d'échange à température ambiante. Un second groupe de signaux complexes est observé correspondant aux résonances des protons des ligands catécholato à  $\delta = 7.18$  ppm, 6.63-6.34 ppm et 5.98 ppm (pastilles bleues Figure 66). En ce qui concerne la RMN  $^{13}\text{C}$  enregistrée à température ambiante dans le dichlorométhane- $d_2$ , nous observons la présence de trois jeux de signaux (Figure 67). Un premier groupe de quatre signaux à  $159 \text{ ppm} > \delta > 153 \text{ ppm}$  typiques des  $\text{Ti-OC}$  des ligands catécholato. Cette signature RMN  $^{13}\text{C}$  est en parfait accord avec la symétrie  $S_4$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  portant deux types de ligands catécholato inéquivalents déjà observée dans la structure obtenue par diffraction des rayons X. Un second jeu de signaux est observé à  $150 \text{ ppm} > \delta > 120 \text{ ppm}$  avec trois signaux attribués aux carbones des molécules de pyridine ( $\delta = 148.9, 136.5$  et  $123.7 \text{ ppm}$ ). Enfin, une dernière région est observée avec huit signaux entre  $121 \text{ ppm} > \delta > 110 \text{ ppm}$  attribuée aux résonances  $\text{CH}$  des ligands catécholato.



**Figure 67 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  en solution à température ambiante dans le dichlorométhane  $d_2$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .**

La spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  DOSY s'est avérée particulièrement utile pour étudier le comportement du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  en solution (Figure 68). En effet, à température ambiante, le spectre bidimensionnel nous suggère clairement la décooordination de molécules de pyridine dont le coefficient de diffusion ( $D = 1930 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) est bien différent de celui observé pour le complexe ( $D = 660 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ). De plus, le rayon hydrodynamique ( $R_h$ ) calculé grâce à la relation de Stokes-Einstein ( $R_h = 7.2 \text{ \AA} \pm 0.7 \text{ \AA}$ ) est en bon accord avec celui obtenu pour un objet virtuel  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  grâce au logiciel PACHA ( $R_h = 8.1 \text{ \AA} \pm 0.5$

Å). A basse température (223 K), nous observons à nouveau la diffusion de molécules de pyridine libre ( $770 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) mais nous pouvons également noter la présence de molécules de pyridine coordonnées. Nous constatons également la diffusion d'un complexe ( $D = 165 \mu\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) dont le rayon hydrodynamique  $R_h = 10 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$  a pu être calculé. Dans ce cas également, le  $R_h$  calculé est similaire à celui déterminé théoriquement pour  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  ( $R_h = 8.75 \text{ \AA} \pm 0.5 \text{ \AA}$ ).

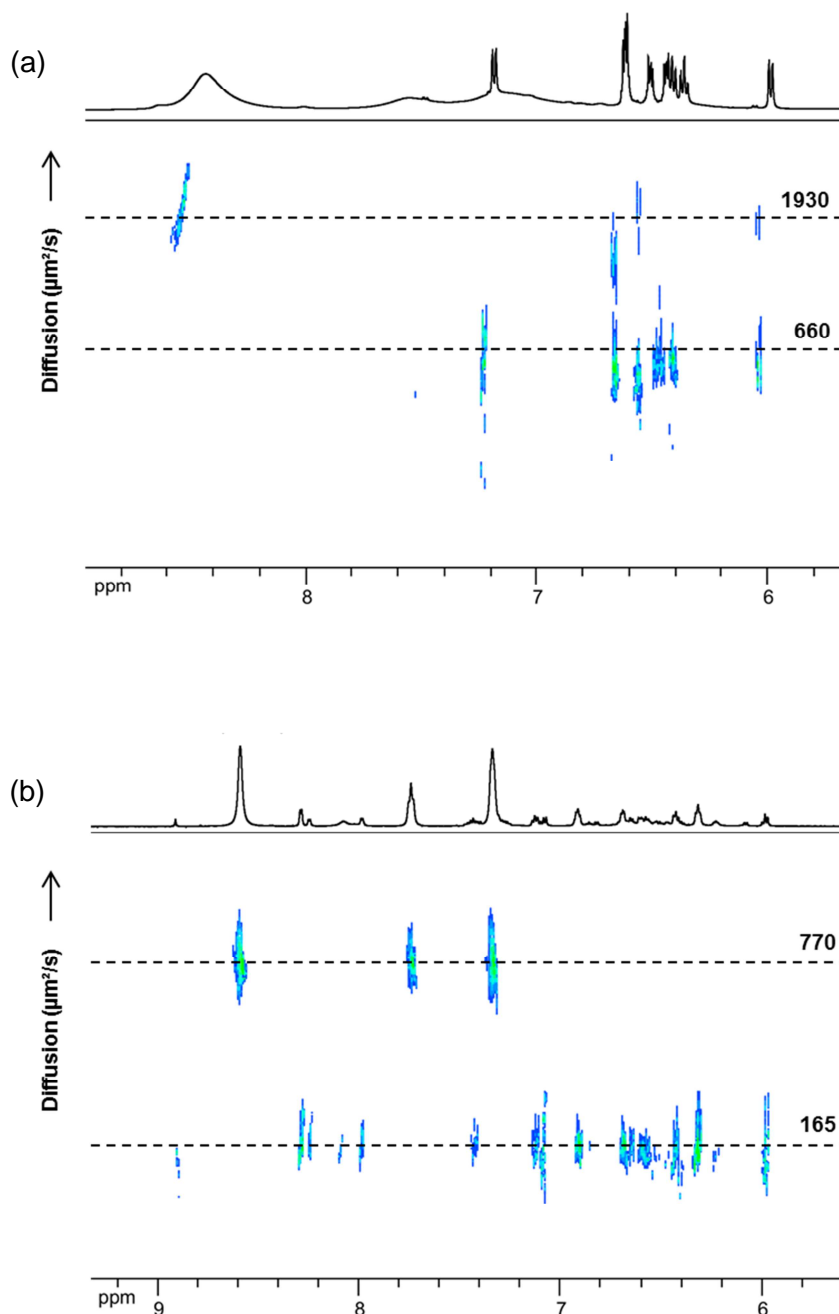
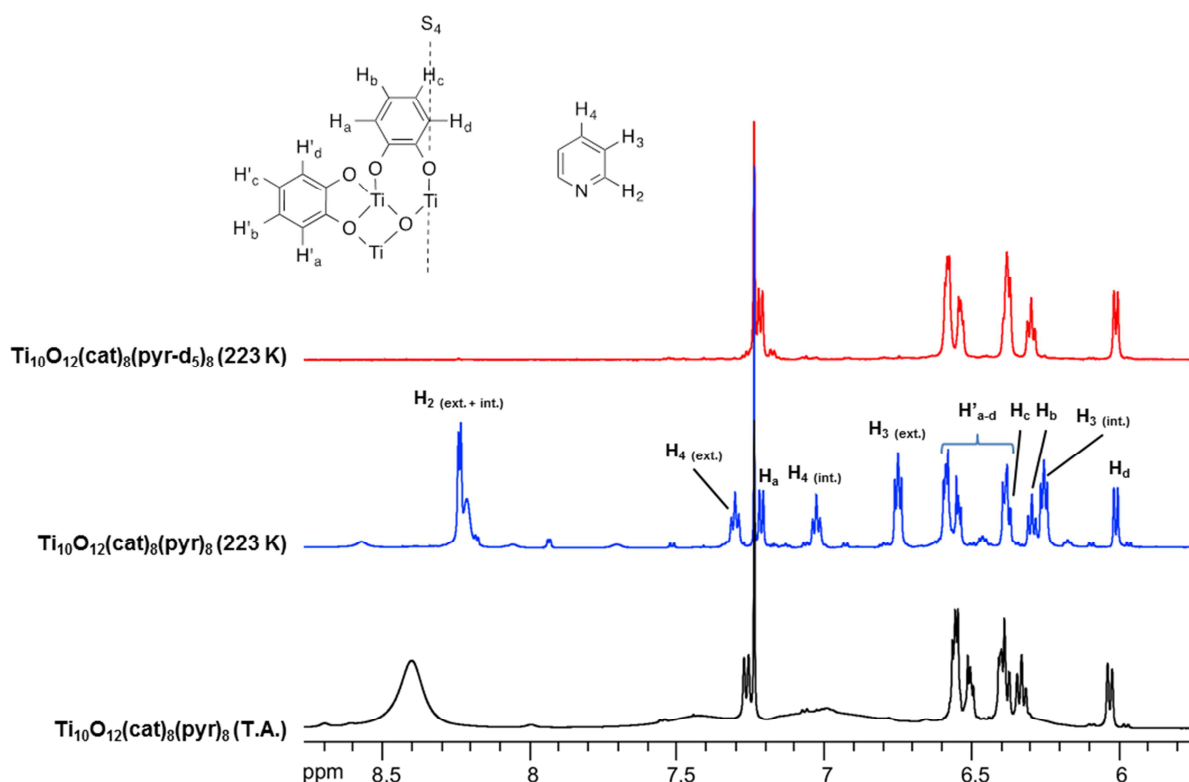


Figure 68 : (a) Région aromatique du spectre RMN  $^1\text{H}$  DOSY dans le  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  enregistré à température ambiante (298 K). (b) Spectre RMN  $^1\text{H}$  DOSY de la même région enregistrée à basse température (223 K).

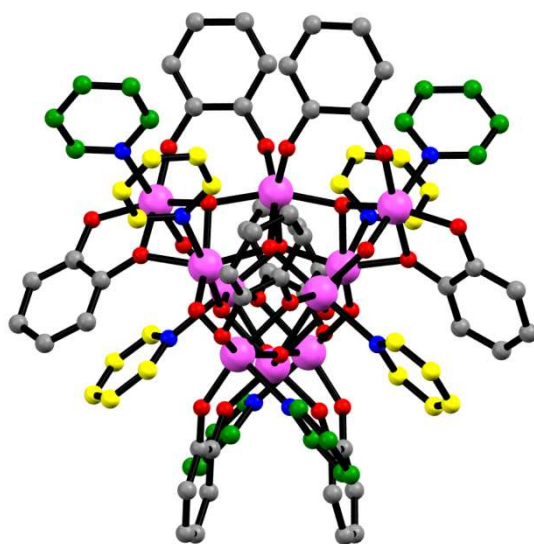
A basse température (223 K), le spectre RMN  $^1\text{H}$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  change drastiquement puisque nous observons une démultiplication des signaux des ligands pyridine (Figure 69). Il est également intéressant de noter que les signaux des molécules de pyridine apparaissent maintenant fins. Lorsque les cristaux sont séchés sous vide, aucune molécule de pyridine libre n'est observée à 223 K contrairement à l'analyse DOSY à basse température présentée Figure 68. Néanmoins, en raison de la complexité du spectre RMN obtenu, il est très difficile de faire la distinction entre les signaux appartenant aux ligands catécholato et ceux attribués aux molécules de pyridine.



**Figure 69 :** Spectres RMN  $^1\text{H}$  de la région aromatique de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  à température ambiante, de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  à basse température et de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr}-d_5)_8$  à basse température. Les abréviations ext. et int. font référence à la localisation des molécules de pyridine sur le complexe. Les pyridines internes (int.) sont celles prises en sandwich entre un ligand catécholato et une autre pyridine (ext.). Les molécules de pyridine internes et externes sont respectivement représentées en jaune et en vert Figure 70.

Dans le but d'identifier les signaux attribués aux ligands catécholato et aux molécules de pyridine coordonnées, nous avons synthétisé le complexe deutéré de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr}-d_5)_8$ . En faisant réagir le complexe  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  en présence de pyridine deutérée à 100 °C en tube scellé sous vide pendant 48 heures, nous avons pu isoler le complexe cible

souhaité  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr-d}_5)_8$ . Le spectre RMN  $^1\text{H}$  à basse température (rouge) du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr-d}_5)_8$  est beaucoup plus simple que celui du complexe non deutéré puisque seuls les signaux attribués aux ligands catécholato sont maintenant présents. En superposant les deux spectres enregistrés à basse température, il est maintenant possible de distinguer les signaux des ligands catécholato et des molécules de pyridine coordonnés au cluster (Figure 69).



**Figure 70 : Structure cristallographique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  mettant en évidence la présence de deux types de molécules de pyridine : les pyridines internes (jaune) et les pyridines externes (vert). Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.**

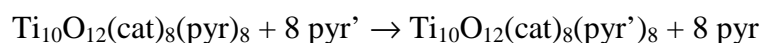
La présence de deux jeux de signaux pour les résonances proton des pyridines ( $\delta = 7.32$  ppm, 6.77 ppm et  $\delta = 7.05$  ppm, 6.27 ppm) est en parfait accord avec la présence de deux types de ligands pyridine (interne et externe représentés Figure 70) à la périphérie du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . La structure cristallographique nous a permis de mettre en évidence la présence de quatre pyridines coordonnées prises en « sandwich » entre un ligand catécholato et une autre molécule de pyridine (vert). Au vu de cette organisation, nous avons proposé l'attribution du jeu de signaux pyridine les plus blindés à  $\delta = 7.05$  ppm et 6.27 ppm aux protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_3$  des molécules de pyridine internes (jaune) localisées à proximité de deux noyaux aromatiques. Par conséquent, l'autre jeu de signaux à  $\delta = 7.32$  ppm et 6.77 ppm est attribué aux protons  $\text{H}_4$  et  $\text{H}_3$  des molécules de pyridine externes (vert).



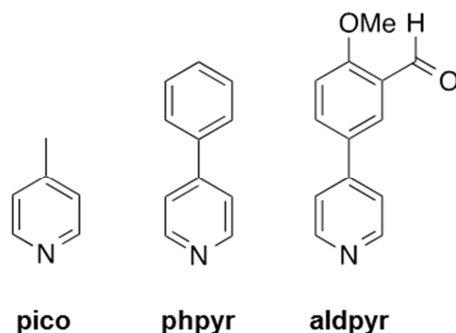
Concernant les signaux des deux types de ligands catécholato, seule une attribution partielle a pu être effectuée. Le signal à 6.03 ppm est anormalement déplacé vers les basses fréquences comparé aux autres signaux protons des ligands catécholato. Une analyse fine de la structure cristallographique nous montre que les protons  $H_D$  (Figure 69) des ligands catécholato pontants sont situés dans le cône de blindage d'un autre ligand catécholato pontant voisin (la distance entre ce proton  $H_D$  et le centroïde du ligand catécholato voisin est de 3.7 Å), expliquant le déplacement chimique vers les hauts champs observé pour ces protons. Une analyse par spectroscopie RMN COSY nous a permis d'attribuer les autres signaux aux protons  $H_A$ ,  $H_B$  et  $H_C$  des ligands catécholato pontants. Les signaux correspondant aux protons du second type de ligands catécholato présents au sein de la structure du complexe  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  étant situés dans une gamme de déplacements chimiques restreinte, aucune attribution fine n'a pu être effectuée. Néanmoins, l'ensemble des intégrations des signaux RMN  $^1H$  est en parfait accord avec la formule  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ .

## B.V. Echange des ligands pyridine : synthèse et caractérisation des complexes de formule $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(L')_8$ ( $L' = pyr'$ )

Les modifications post-synthétiques d'oxo-clusters de titane sont ambitieuses car la substitution de ligands conduit fréquemment à une réorganisation partielle ou totale du cluster de départ comme nous l'avons observé précédemment (section B.III). Après avoir caractérisé le complexe  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  à l'état solide et en solution, nous nous sommes donc intéressés à la substitution des ligands pyridine par des pyridines substituées selon l'équation suivante :



avec  $pyr' =$  picoline (pico), 4-phénylpyridine (phpyr) et 2-méthoxy-5-(pyridine-4-yl)-benzaldéhyde (aldpyr).



**Figure 71 : Molécules utilisées pour l'étude d'échange de ligands.**

Lorsque les réactions de substitution sont conduites avec un léger excès de pico, de phpyr ou encore d'aldpvr (Figure 71), des cristaux rouges des complexes cibles souhaités de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr}')_8$  sont obtenus par diffusion lente de vapeur d'éther diéthylique avec des rendements quantitatifs. Il est à noter ici que les molécules pico et phpyr sont des composés commerciaux tandis que aldpvr est dérivé d'une molécule non commerciale qui sert d'intermédiaire pour la synthèse de nombreux ligands de type salen [106]. D'autres types de ligands substitués par des fonctions cyano, alcool ou encore aldéhyde ont également été testés. Néanmoins, aucun complexe incorporant le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  n'a pu être isolé.

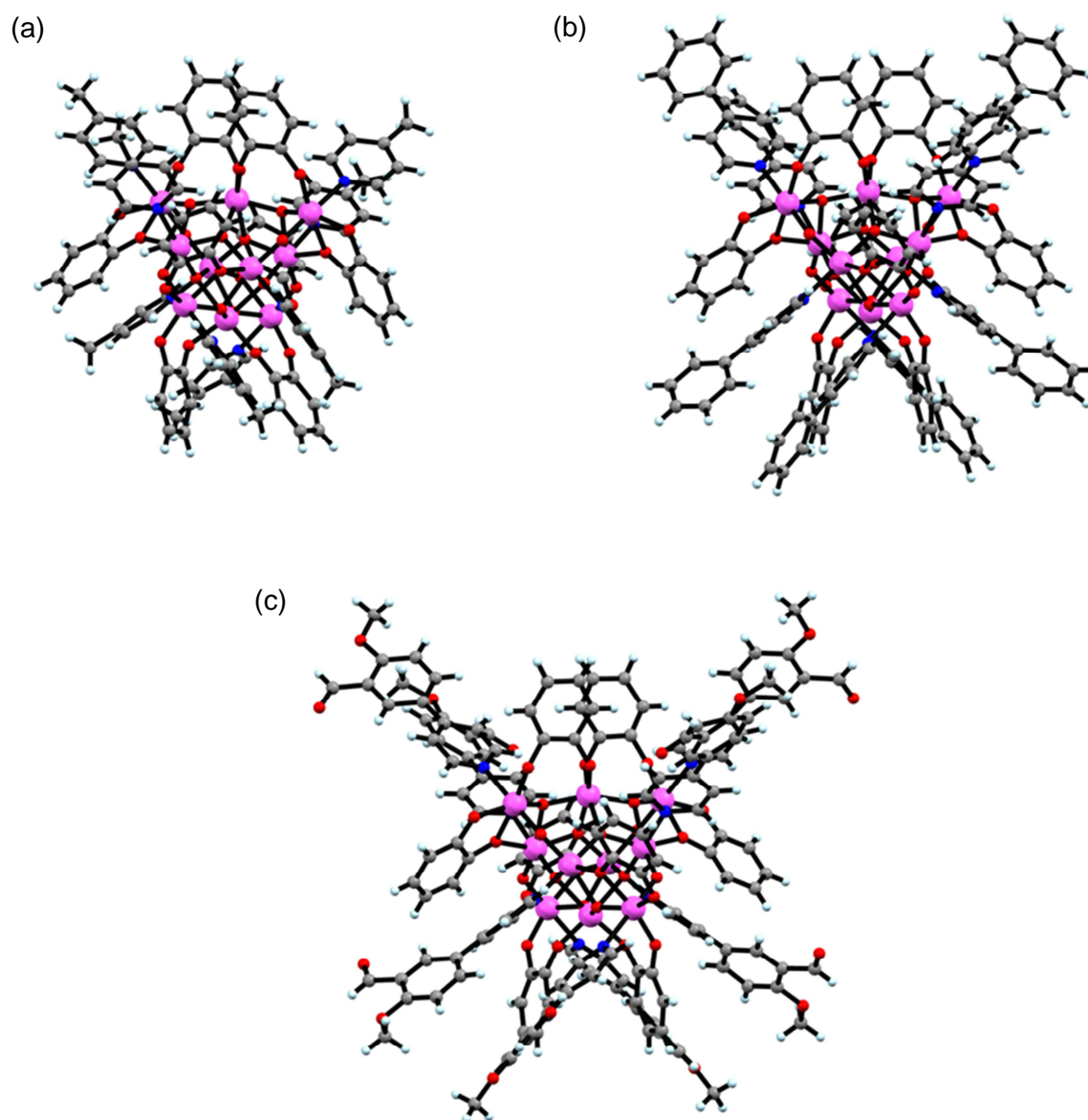
Les complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpvr})_8$  obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

### B.V.1. Caractérisation par DRX sur monocristal

Par réaction d'un léger excès de pico, de phpyr ou de aldpvr dans une solution de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  dissous dans du chloroforme, des cristaux rouges foncé de très bonne qualité des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpvr})_8$  ont

[106] G. A. Morris et S. B. T. Nguyen, *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**, 2093 ; Y. Liu et J. Wang, *Appl. Organometal. Chem.*, 2009, **23**, 476 ; V. Sharma et M. S. Y. Khan, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2001, **36**, 651 ; S. Mohebbi et M. Abdi, *Journal of Coordination Chemistry*, 2008, **61**, 3410 ; A. Hille et R. Gust, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2010, **45**, 5486 ; E. F. Reid, V. C. Cook, D. J. D. Wilson et C. F. Hogan, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 15907 ; T. Kylvälä, N. Kuuloja, Y. Xu, K. Rissanen et R. Franzen, *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 4019 ; J. Wu et J. Panek, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 9900 ; T. Achard, Y. N. Belokon, J. A. Fuentes, M. North et T. Parsons, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 5919 ; M. D. Jones, C. J. Cooper, M. F. Mahon, P. R. Raithby, D. Apperley, J. Wolowska et D. Collison, *J. Mol. Catal.*, 2010, **325**, 8.

été obtenus après plusieurs jours par diffusion de vapeur d'éther diéthylique. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal nous informe que les composés incorporant les ligands pico et phpyr cristallisent dans le groupe d'espace  $I4_1/a$  appartenant au système cristallin tétragonal tandis que le complexe portant à sa périphérie le ligand aldpyr cristallise dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$  appartenant au système cristallin triclinique. Au sein des mailles cristallines de chaque complexe cocrystallisent des molécules de chloroforme.



**Figure 72** : Structures cristallographiques des clusters (a)  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ , (b)  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et (c)  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$ . Les molécules de chloroforme qui cocrystallisent au sein des mailles cristallines ont été retirées par souci de clarté.

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal révèle que les complexes formés incorporent un cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  similaire à celui déjà observé pour le complexe précurseur  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Ce cœur est composé de dix atomes de titane, de huit ponts  $\mu_3$ -oxo (deux types de ponts différents sont présents) et de quatre ponts  $\mu_2$ -oxo. La superposition des structures obtenues à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal nous montre les très grandes similarités entre ces structures.

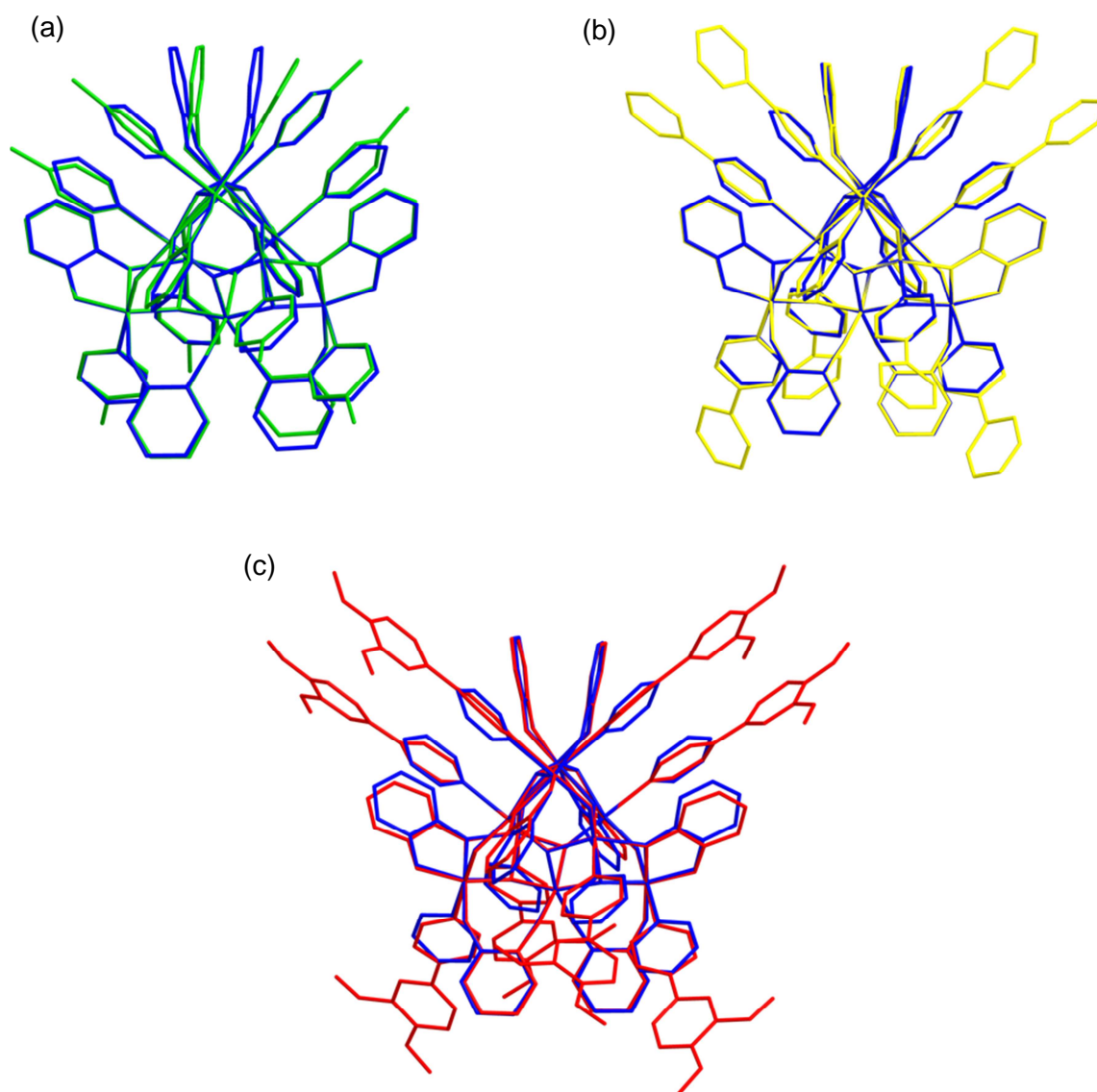


Figure 73 : (a) Superposition des structures des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  (bleu) et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  (vert). (b) Superposition des structures des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  (bleu) et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  (jaune). (c) Superposition des structures des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  (bleu) et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$  (rouge). Les atomes d'hydrogène ont été retirés par souci de clarté.

Les complexes obtenus par substitution du précurseur  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  ne présentent aucune molécule de pyridine résiduelle coordonnée et huit ligands pico, phpyr ou aldpvr sont respectivement coordonnés aux complexes isolés  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpvr})_8$ . A nouveau, deux types de ligands catécholato sont observés, chacun présentant un mode de coordination au titane qui lui est propre comme dans le cas du complexe précurseur  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Quatre ligands catécholato adoptent un mode de coordination chélatant-pontant  $\mu_2\text{-(O,O',O')}$  et quatre présentent un mode de coordination pontant  $\mu_2\text{-(O, O')}$ . Étonnamment, les complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpvr})_8$  adoptent une parfaite symétrie  $S_4$  tandis que le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  présente une pseudo-symétrie  $S_4$ .

L'analyse métrique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  nous permet d'expliquer clairement la pseudo-symétrie  $S_4$  observée. En effet, les distances qui séparent deux atomes de titane coordonnés au même ligand catécholato par l'intermédiaire d'un pont  $\mu_2\text{-(O,O')}$  présentent des différences au sein de ce cluster ( $\text{Ti}_3\text{-Ti}_6 = 3.517(2) \text{ \AA}$  et  $\text{Ti}_5\text{-Ti}_6 = 3.504(1) \text{ \AA}$ ).

Concernant les liaisons Ti-N présentes au sein des différents complexes, les distances mesurées (Tableau 15) sont similaires à celles observées dans le complexe précurseur  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . La longueur des liaisons Ti-N n'est donc pas affectée par la nature des substituants qui décoorent le noyau pyridine.

Complexes	Liaison Ti-N	Distance (Å)
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$	Ti <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	2.226(2)
	Ti <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	2.228(8)
	Ti <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	2.294(5)
	Ti <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	2.239(5)
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$	Ti <sub>3</sub> -N <sub>3</sub>	2.281(5)
	Ti <sub>4</sub> -N <sub>4</sub>	2.249(5)
	Ti <sub>5</sub> -N <sub>5</sub>	2.269(4)
	Ti <sub>7</sub> -N <sub>6</sub>	2.256(5)
	Ti <sub>9</sub> -N <sub>7</sub>	2.249(4)
	Ti <sub>10</sub> -N <sub>8</sub>	2.271(6)
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$	Ti <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	2.293(4)
	Ti <sub>3</sub> -N <sub>2</sub>	2.272(4)
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$	Ti <sub>1</sub> -N <sub>1</sub>	2.249(4)
	Ti <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	2.312(3)

**Tableau 15** : Récapitulatif des distances Ti-N des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$  mesurées à partir des structures cristallographiques.

## B.V.2. Analyse par spectroscopie RMN en solution

En raison de la forte insolubilité du complexe incorporant le ligand aldpyr dans les solvants couramment utilisés en laboratoire, seuls les clusters substitués par les ligands pico et phpyr ont été caractérisés par spectroscopie RMN en solution. L'analyse par spectroscopie RMN  $^{13}\text{C}$  en solution dans le chloroforme- $d_1$  nous a permis de mettre en évidence la conservation de la symétrie  $S_4$  des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ . En effet, au niveau de la région aromatique des deux complexes considérés, nous observons à nouveau quatre résonances entre 153 ppm et 160 ppm attribuées aux  $\underline{\text{C}}\text{-O}$  des ligands catécholato. Cette signature RMN, caractéristique de la symétrie des complexes obtenus, nous

permet d'affirmer que le cœur  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  des édifices est conservé en solution par rapport à celui observé à l'état solide. Concernant la région C-H aromatique des ligands catécholato, nous retrouvons les huit signaux attendus correspondant aux deux types de ligands catécholato présents au sein des structures des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ .

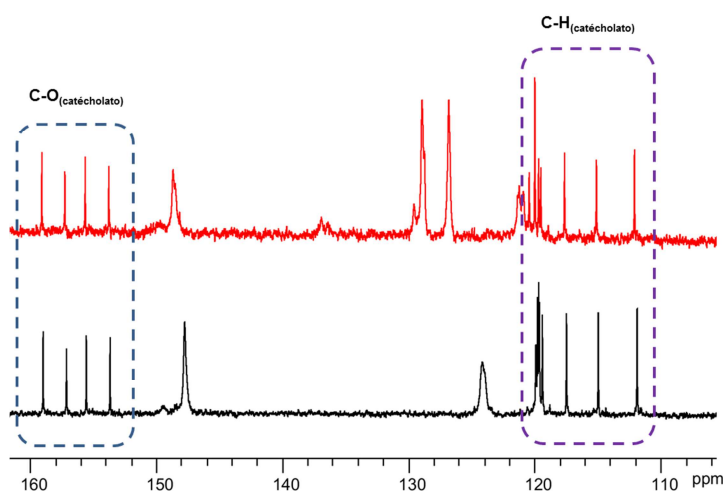


Figure 74 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  (région entre 110 ppm et 160 ppm) des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  en solution dans le chloroforme- $\text{d}_1$  respectivement représentés en noir et en rouge. Nous noterons également la présence de signaux intenses entre 122 ppm et 150 ppm attribués aux pyridines substituées.

### B.V.3. Analyse des charges partielles

L'analyse des charges partielles des quatre complexes incorporant dix atomes de titane a été effectuée grâce au logiciel PACHA [91] à partir des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal. Concernant les atomes d'oxygène présents au sein des édifices, les charges partielles ont été calculées en isolant le complexe moléculaire du reste de la maille avec PACHA et sont reportées dans le Tableau 16. Les charges partielles des atomes d'oxygène appartenant aux ligands catécholato sont comprises entre  $-0.50 > q > -0.61$ . En revanche, les charges des atomes d'oxygène impliqués dans la formation des ponts  $\mu_2\text{-O}$  et  $\mu_3\text{-O}$  sont beaucoup plus négatives et présentent des charges partielles similaires aux oxygènes trouvés dans le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  ( $q(\text{O}_{\text{anatase}}) = -0.82$  et  $q(\text{O}_{\text{rutilite}}) = -0.81$ ).

	$q(\text{O}_{(\text{cat})})$	$q(\mu_2\text{-O}_{(\text{cat})})$	$q(\mu_2\text{-O}_{(\text{oxo})})$	$q(\mu_3\text{-O}_{(\text{oxo})})$
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$	$\text{O}_3 = -0.55$	$\text{O}_1 = -0.61$	$\text{O}_7 = -0.77$	$\text{O}_5 = -0.86$
	$\text{O}_4 = -0.52$			$\text{O}_6 = -0.85$
	$\text{O}_2 = -0.52$			
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$	$\text{O}_4 = -0.55$	$\text{O}_7 = -0.61$	$\text{O}_3 = -0.76$	$\text{O}_1 = -0.86$
	$\text{O}_5 = -0.52$			$\text{O}_2 = -0.85$
	$\text{O}_6 = -0.50$			
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$	$\text{O}_{28} = -0.55$	$\text{O}_{13} = -0.61$	$\text{O}_6 = -0.77$	$\text{O}_8 = -0.87$
	$\text{O}_{21} = -0.55$	$\text{O}_{17} = -0.61$	$\text{O}_2 = -0.77$	$\text{O}_{11} = -0.87$
	$\text{O}_{19} = -0.54$	$\text{O}_{24} = -0.60$	$\text{O}_{12} = -0.77$	$\text{O}_4 = -0.86$
	$\text{O}_{15} = -0.54$	$\text{O}_{25} = -0.60$	$\text{O}_5 = -0.77$	$\text{O}_1 = -0.86$
	$\text{O}_{22} = -0.53$			$\text{O}_9 = -0.86$
	$\text{O}_{27} = -0.53$			$\text{O}_{10} = -0.86$
	$\text{O}_{20} = -0.52$			$\text{O}_7 = -0.85$
	$\text{O}_{16} = -0.51$			$\text{O}_3 = -0.85$
	$\text{O}_{26} = -0.51$			
	$\text{O}_{23} = -0.50$			
	$\text{O}_{14} = -0.50$			
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$	$\text{O}_4 = -0.55$	$\text{O}_7 = -0.60$	$\text{O}_1 = -0.76$	$\text{O}_2 = -0.87$
	$\text{O}_5 = -0.52$			$\text{O}_3 = -0.85$
	$\text{O}_6 = -0.50$			

**Tableau 16 : Charges partielles calculées pour les atomes d'oxygène des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$ .**

Les différences de charges partielles observées dans ces structures sont beaucoup plus marquées pour les atomes de titane et sont récapitulées dans le Tableau 17.



	TiO <sub>5</sub> N(pontant)	TiO <sub>6</sub>	TiO <sub>5</sub> N
Ti <sub>10</sub> O <sub>12</sub> (cat) <sub>8</sub> (pyr) <sub>8</sub>	Ti <sub>2</sub> = +2.44	Ti <sub>3</sub> = +2.05	Ti <sub>1</sub> = +1.84
	<q(Ti)> = 2.1(3)		
Ti <sub>10</sub> O <sub>12</sub> (cat) <sub>8</sub> (phpyr) <sub>8</sub>	Ti <sub>1</sub> = +2.45	Ti <sub>2</sub> = +2.05	Ti <sub>3</sub> = +1.85
	<q(Ti)> = 2.1(3)		
Ti <sub>10</sub> O <sub>12</sub> (cat) <sub>8</sub> (pico) <sub>8</sub>	Ti <sub>1</sub> = +2.42	Ti <sub>8</sub> = +2.04	Ti <sub>9</sub> = +1.86
	Ti <sub>10</sub> = +2.44	Ti <sub>6</sub> = +2.05	Ti <sub>4</sub> = +1.86
	Ti <sub>3</sub> = +2.44		Ti <sub>7</sub> = +1.87
	Ti <sub>5</sub> = +2.45		Ti <sub>2</sub> = +1.87
	<q(Ti)> = 2.1(3)		
Ti <sub>10</sub> O <sub>12</sub> (cat) <sub>8</sub> (aldpyr) <sub>8</sub>	Ti <sub>2</sub> = +2.45	Ti <sub>3</sub> = +2.08	Ti <sub>1</sub> = +1.84
	<q(Ti)> = 2.1(3)		

**Tableau 17 : Charges partielles calculées pour les atomes de titane des quatre complexes de titane décanucléaires. Le motif TiO<sub>5</sub>N(pontant) correspond au polyèdre connecté aux ligands catécholato adoptant un mode de coordination μ<sub>2</sub>-(O, O') pontant.**

Les atomes de titane dont la sphère de coordination est uniquement composée d'oxygène présentent une charge partielle de  $q = +2.06 \pm 0.02$ . En revanche, les atomes de titane incorporés au sein des polyèdres de type TiO<sub>5</sub>N et liés aux ligands catécholato adoptant un mode de coordination μ<sub>2</sub>-(O, O') pontant portent une charge positive plus marquée. Ils possèdent une charge partielle  $q = +1.85 \pm 0.02$ . Nous noterons qu'au sein de complexes à base de titane(IV) neutres incorporant des ligands de type catécholato, il est relativement rare d'observer des atomes de titane dont la charge partielle est inférieure à  $q = +2$ . En effet, sur les treize structures relevées dans la base de données cristallographique en ligne de Cambridge (V1.1.1), les charges partielles analysées pour les atomes de titane sont supérieures à  $q = +2$  avec une valeur moyenne se situant à  $q = +2.50 \pm 0.34$ . Néanmoins, dans

des travaux récemment reportés dans la littérature [107] concernant un cluster de titane de très haute nucléarité (17 atomes de titane), les charges partielles calculées se situent entre  $+1.00 < q < +2.10$ .

---

## B.VI. Propriétés électroniques des oxo-clusters

### $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$

---

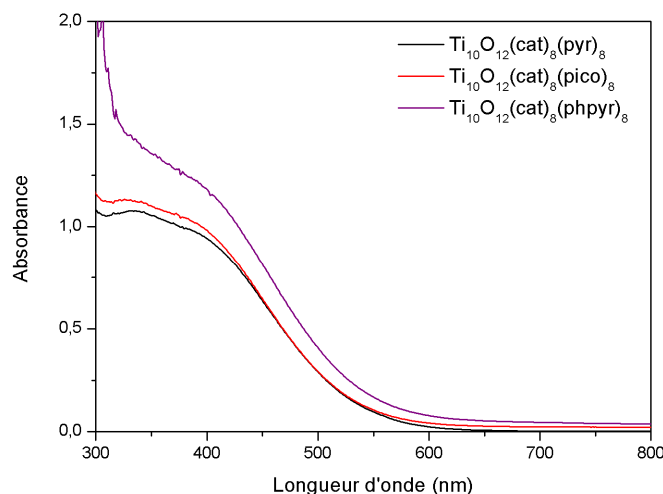
Obtenir des matériaux hybrides à base de titane présentant des propriétés d'absorption dans le visible ( $\lambda > 400$  nm) est un véritable challenge. L'incorporation d'objets nanométriques présentant de telles propriétés au sein d'édifices pourrait permettre de générer des matériaux hybrides à haut rendement quantique. Ainsi, au cours de cette section, nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés électroniques des complexes décanucléaires de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$ . Cette étude est basée sur deux méthodes d'analyse. Une première expérimentale qui consiste à utiliser la spectroscopie UV-visible en solution et à l'état solide pour déterminer les domaines et les seuils d'absorption des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$ . Dans un second temps, des calculs *ab initio* ont été utilisés afin de déterminer l'origine et la nature des transitions électroniques présentes au sein de l'oxo-cluster de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .

#### B.VI.1. Analyse par spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés d'absorption UV-visible des oxo-clusters de titane de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$  ont été étudiées en solution dans le chloroforme ( $C = 10^{-5}$  M) et à l'état solide. En raison de l'insolubilité du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$ , seules les mesures d'absorption en solution des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  ont été effectuées. Les spectres obtenus en solution sont présentés Figure 75.

---

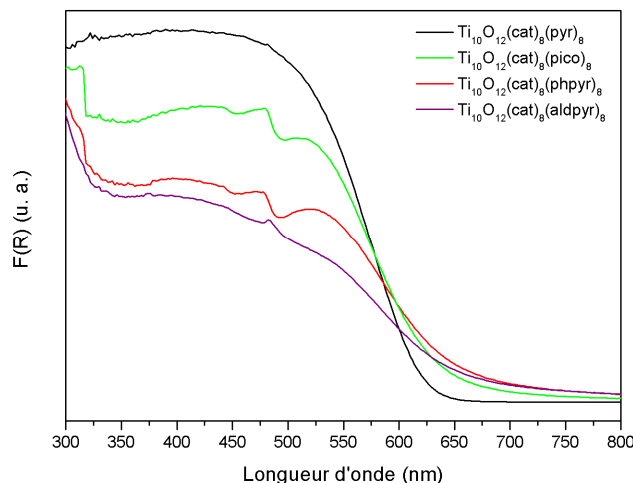
[107] J. D. Sokolow, E. Trzop, Y. Chen, J. Tang, L. J. Allen, R. H. Crabtree, J. B. Benedict et P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 11695.



**Figure 75 : Spectres UV-visible des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  enregistrés en solution dans le chloroforme ( $C = 10^{-5} \text{ M}$ ).**

Les courbes obtenues pour les trois complexes présentent des allures relativement similaires (Figure 75). En effet, en solution les complexes commencent à absorber la lumière à partir de 600 nm et présentent un maximum d'absorption centré vers 410 nm. Les propriétés d'absorption mesurées sont en parfait accord avec la couleur rouge foncé intense des cristaux obtenus pour les trois complexes. Dans la zone UV ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ), nous constatons que le complexe coordonné par les molécules de phpyr absorbe d'avantage par rapport aux deux autres clusters. La présence d'un noyau benzénique sur le ligand phpyr pourrait être à l'origine de cette plus forte absorption à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm pour le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ . Néanmoins, la nature du ligand pyridine qui décore la périphérie des trois oxo-clusters de titane ne semble pas affecter significativement les propriétés d'absorption des entités  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$  dans le domaine du visible ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ).

A l'état solide, les spectres de d'absorbance indiquent clairement que les composés incorporant l'entité  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  présentent des propriétés optiques relativement similaires entre 650 nm et 300 nm (Figure 76).



**Figure 76 : Spectres d'absorbance à l'état solide des complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$ .  $F(R)$  est la fonction de Kubelka-Munk.**

Afin de permettre une comparaison des propriétés d'absorption des quatre complexes, nous avons utilisé une méthode graphique pour déterminer le seuil d'absorption de ces oxo-clusters de titane. Ainsi, les données du spectre de réflectance diffuse sont transformées en absorbance en utilisant la fonction de Kubelka-Munk [108] définie comme :

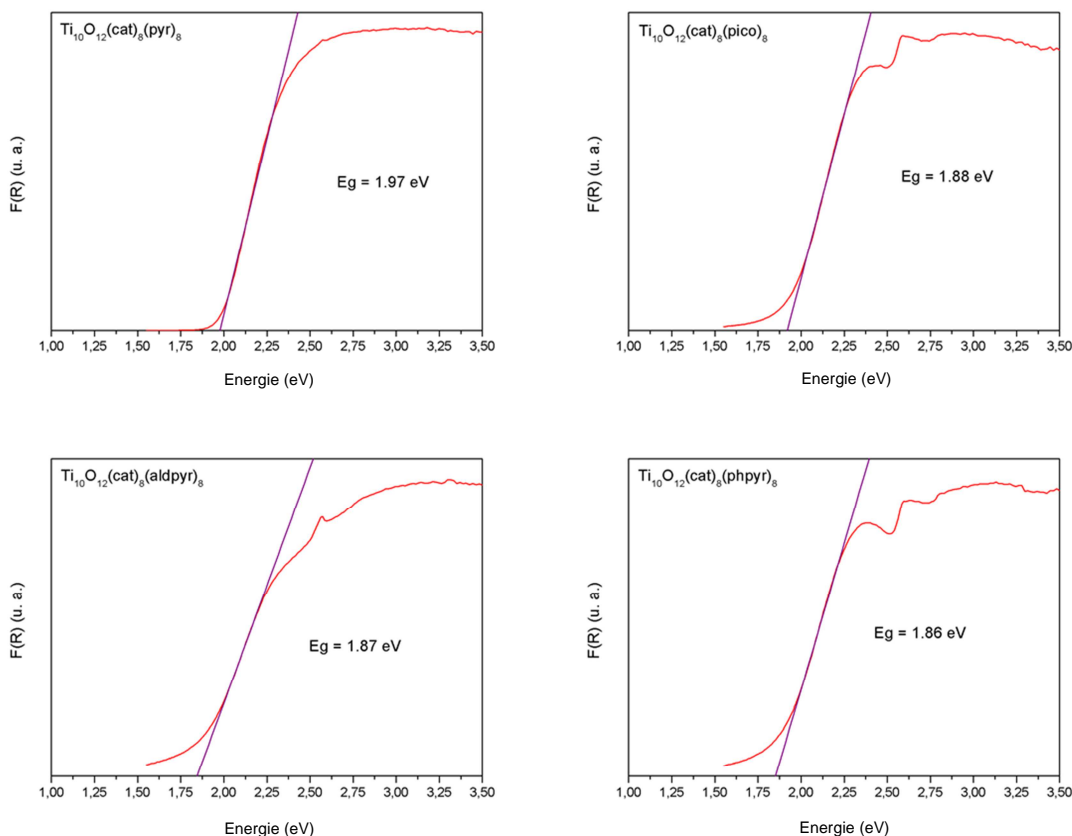
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Où  $R$  représente la réflectance. La représentation graphique de la courbe  $F(R)$  en fonction de  $E_g$  (eV) permet de déterminer le seuil d'absorption des composés en traçant une droite colinéaire à la pente ascendante de la courbe. Cette droite coupe alors l'axe des abscisses à la valeur  $E_g$  (eV) du seuil d'absorption (Tableau 18 et Figure 77).

Oxo-clusters	$\text{Ti}_{10}(\text{pyr})$	$\text{Ti}_{10}(\text{pico})$	$\text{Ti}_{10}(\text{phpyr})$	$\text{Ti}_{10}(\text{aldpyr})$
$E_g$ (eV)	1.97	1.88	1.86	1.87

**Tableau 18 : Seuils d'absorption déterminés graphiquement pour les oxo-clusters de titane décanucléaires.**

[108] P. Kubelka et F. Z. Munk, *Tech. Phys.*, 1931, **12**, 593.



**Figure 77 : Détermination graphique des seuils d'absorption pour les oxo-clusters de titane décanucléaires.**

Nous pouvons constater que les oxo-clusters incorporant le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  présentent des propriétés électroniques similaires, avec des seuils d'absorption qui s'échelonnent entre 1.86 eV ( $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ ) et 1.97 eV ( $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ). La nature du ligand azoté coordonné ne semble pas non plus affecter de manière significative les propriétés électroniques des complexes à l'état solide.

## **B.VI.2. Etude théorique réalisée sur les complexes de formule $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ et $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$**

Le but de cette étude est de déterminer l'origine des transitions électroniques responsables de la couleur rouge intense de l'oxo-cluster de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Le traitement théorique des orbitales HOMO-LUMO et des DoS (états de densité électronique)

est une méthode très classique pour appréhender les propriétés optiques des oxo-clusters de titane [48] [109]. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux décrits dans la littérature concernant des clusters de titane incorporant des ligands catécholato, nous utiliserons des méthodes de calculs strictement identiques. Nous nous intéresserons également au complexe virtuel  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  car nous avons observé une décoordination des molécules de pyridine du cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  en solution à température ambiante (cf RMN DOSY B.IV.3). Ainsi, nous souhaitons également étudier si la présence ou non de molécules de pyridine coordonnées à l'entité  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  peut influencer ses propriétés optiques.

Ainsi, les calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) sur le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et sur le complexe virtuel  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  dépourvu de molécules de pyridine ont été effectués grâce au logiciel Gaussian09 [110]. La fonctionnelle hybride d'échange-corrélation B3LYP a été utilisée pour tous les calculs par analogie à des travaux reportés dans la littérature [48]. Une optimisation de géométrie a été effectuée pour les deux complexes à partir de la structure cristallographique du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Dans le cas du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$ , les molécules de pyridine ont été retirées avant le début des calculs. La symétrie des complexes a été conservée pour tous les calculs. GaussView a été utilisé pour visualiser les résultats obtenus [111]. Le logiciel GaussSum 2.2 [112] a permis de représenter les DoS. Les représentations des orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et LUMO, LUMO+1, LUMO+2 déterminées pour les complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  sont respectivement présentées Figure 78 et Figure 79.

---

[109] P. D. Matthews, T. C. King et D. S. Wright, *Chem. Commun.*, 2014, Advance Article, DOI 10.1039/C4CC04421E.

[110] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, et D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[111] GaussView, Version 5, R. Dennington, T. Keith et J. Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission KS, 2009.

[112] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt et K. M. Langner, *J. Comp. Chem.*, 2008, **29**, 839-845.

Nous pouvons constater que pour les deux complexes les orbitales HOMO, HOMO-1 et HOMO -2 sont presque exclusivement localisées sur les ligands catécholato, tandis que les orbitales inoccupées (LUMO, LUMO+1 et LUMO+2) sont majoritairement originaires des orbitales d des atomes de titane. C'est pourquoi les transitions électroniques de basse énergie observées pour les complexes incorporant le motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  sont issues d'un transfert de charge entre les ligands catécholato et les atomes de titane. Ces observations sont en accord avec des résultats déjà reportés dans la littérature [113] concernant l'adsorption de catéchol sur des particules de  $\text{TiO}_2$ .

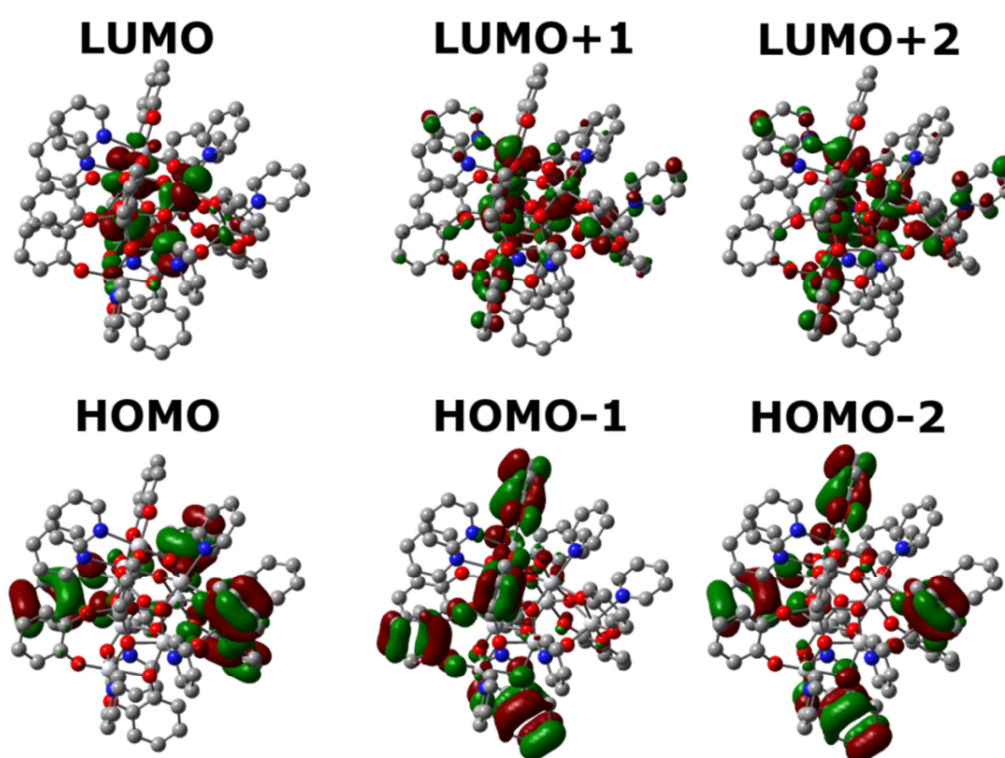


Figure 78 : Représentation des orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 (localisées sur le catéchol) et LUMO, LUMO+1, LUMO+2 (localisées sur le titane) pour le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .

[113] P. C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtis, T. Rajh et M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11419.

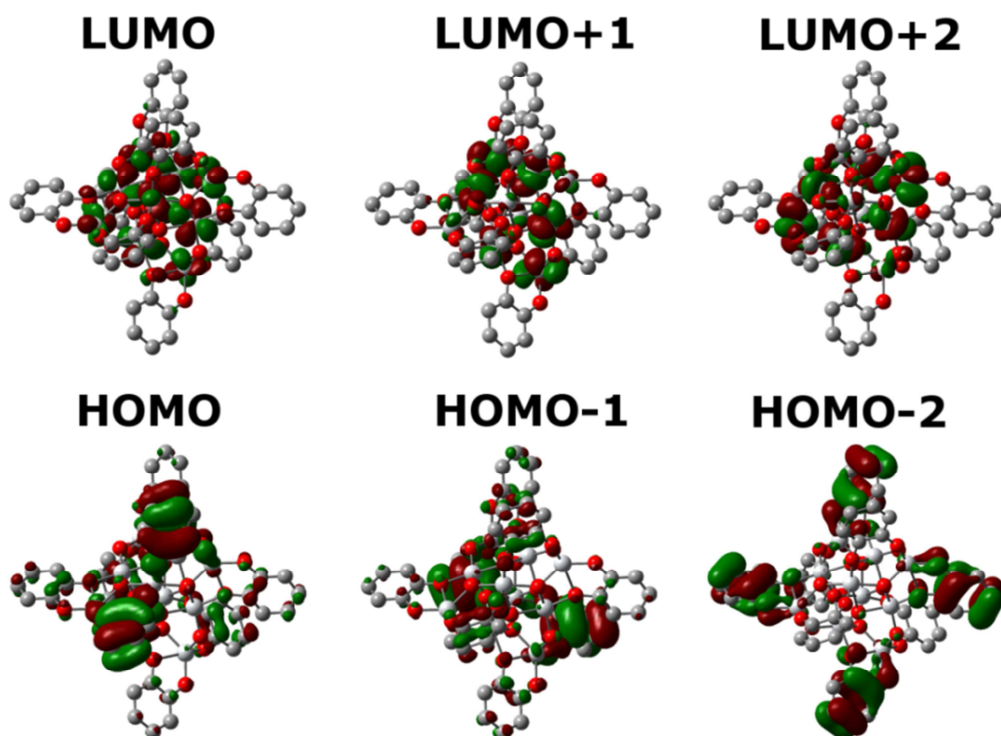


Figure 79 : Représentation des orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 (localisées sur le catéchol) et LUMO, LUMO+1, LUMO+2 (localisées sur le titane) pour le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$ .

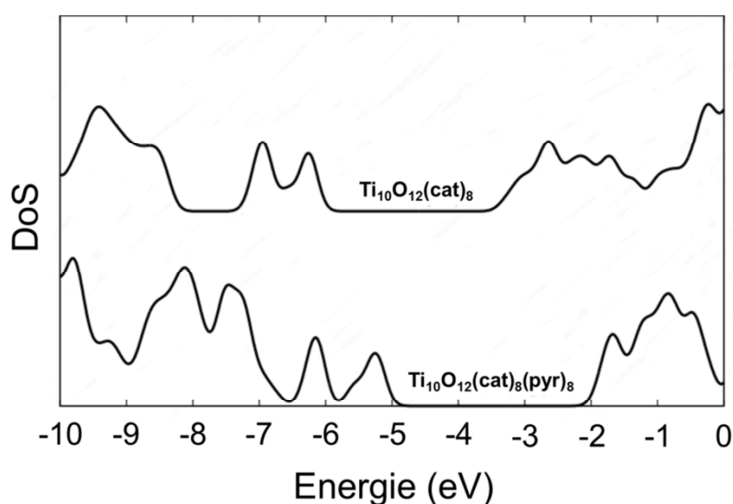
Il est important de souligner ici que la présence de molécules de pyridine coordonnées au cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  semble influencer l'énergie du gap HOMO-LUMO. En effet, lorsque les molécules de pyridine sont coordonnées (cas du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ), l'énergie du gap HOMO-LUMO est de  $\Delta E = 3.3 \text{ eV}$ . En revanche, lorsque le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  est dépourvu de molécules de pyridine (cas du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$ ), l'énergie du gap HOMO-LUMO est de  $\Delta E = 2.9 \text{ eV}$ . Il est également intéressant de noter que les complexes incorporant le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  présentent un gap HOMO-LUMO beaucoup plus faible (Tableau 19) que les clusters de titane incorporant des ligands catécholato décrits dans la littérature [48] ( $3.4 \text{ eV} < \Delta E < 3.8 \text{ eV}$ ) dont l'énergie des orbitales HOMO et LUMO ont été déterminées à l'aide d'une méthode de calculs identique à la nôtre.



Clusters	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
$\text{Ti}_2(\text{cat})_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{HO}^i\text{Pr})_2$ [48]	-5.3	-1.5	3.8
$\text{Ti}_2(\text{cat})_2(\text{catH})_4$ [48]	-5.4	-1.9	3.5
$\text{Ti}_6(\mu_4\text{-O})(\text{cat})_6(\text{O}^i\text{Pr})_{10}$ [48]	-5.2	-1.8	3.4
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$	-5.2	-1.9	3.3
$\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$	-6.2	-3.3	2.9

**Tableau 19 : Gaps HOMO-LUMO  $\Delta E$  (eV) calculés pour une série de clusters de titane. CatH : catéchol monoprotoné.**

Les états de densité électronique ont également été tracés pour les complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  et sont représentés Figure 80. Ces DoS mettent en évidence la présence de niveaux d'énergie discrets pour les deux oxo-clusters. C'est le cas tout particulièrement pour les niveaux occupés de plus haute énergie du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  situés entre -6 eV et -7 eV qui sont fortement séparés du reste des niveaux occupés. En revanche, malgré la présence de niveaux d'énergie discrets, l'allure du DoS pour le complexe de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  est très différent de celui obtenu pour le complexe dépourvu de pyridines. En effet, il semblerait que la coordination des molécules de pyridine ait une influence sur la disposition des niveaux d'énergie occupés.



**Figure 80 : Tracés des DoS des clusters  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  illustrant le gap HOMO-LUMO et la disposition des niveaux d'énergie vacants et occupés.**

### B.VI.3. Conclusion

Les études d'absorption menées en solution et à l'état solide ont permis de mettre en évidence que les complexes incorporant le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  présentent des absorbances dans le domaine du visible ( $\lambda > 400$  nm). En effet, les seuils d'absorption déterminés à partir des spectres d'absorbance à l'état solide sont inférieurs à 2 eV. Si la nature du ligand azoté ne semble *a priori* pas influencer de manière significative les propriétés optiques des complexes décanucléaire obtenus, il semblerait néanmoins que la coordination (observée à basse température et à l'état solide) et la décoordination (observée en solution) des ligands pyridine aient un effet sur les propriétés électroniques. En effet, l'étude théorique menée sur le complexe de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et sur le composé virtuel  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  montre que la coordination des molécules de pyridine se manifeste par une augmentation du gap HOMO-LUMO d'environ 0.4 eV. Il semblerait également que ce phénomène de coordination-décoordination se traduise par une modification de la disposition des niveaux énergétiques (cf DoS Figure 80). Les calculs *ab initio* ont également permis de mettre en évidence l'origine des propriétés optiques au sein du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Les transferts de charges entre les orbitales HOMO des ligands catécholato et les orbitales LUMO des atomes de titane sont responsables de la couleur rouge intense de l'oxo-cluster de titane.

---

## B.VII. Polymères de coordination hybrides

---

Au cours de cette section, nous allons nous intéresser à la conception de matériaux hybrides en utilisant une stratégie synthétique séquentielle calquée sur l'approche de synthèse NBBs décrite dans l'introduction de ce manuscrit de thèse. Nous avons vu dans la section précédente que les oxo-clusters de titane obtenus de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$  présentent une large bande d'absorption localisée dans le domaine du visible vers 410 nm. Nous avons également pu mettre en évidence que le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  présente à sa périphérie des pyridines labiles qu'il est possible d'échanger sans altérer la forme et la nucléarité du cœur inorganique  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}]$ . Ces études de substitution ont conduit aux analogues de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{L}')_8$ . Le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  présente donc des caractéristiques idéales pour concevoir des matériaux hybrides colorés.

Ainsi, deux stratégies ont été employées pour générer des hybrides à partir de la brique nanométrique  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  :

♣ Une première stratégie vise à obtenir des matériaux hybrides en substituant les pyridines du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  par des espaceurs organiques ditopiques azotés. Pour cela, nous sommes tournés vers la 4,4'-bipyridine (bpy), un ligand commercial et bon marché.

♣ Une seconde stratégie a pour but d'incorporer le motif  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  au sein d'une matrice polymérique. La formation d'un hybride à partir de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et de poly(4-vinylpyridine) (P4VP) a été étudiée.

### B.VII.1. Formation de réseaux hybrides à partir de bpy

Le ligand 4,4'-bipyridine est bien connu dans la littérature pour générer des réseaux cristallins de dimensionnalités variées avec des métaux tels que le cuivre [114], le zinc [115], l'argent [116] ou encore le nickel [117]. Néanmoins, les architectures à base de titane incorporant des unités 4,4'-bipyridine sont très rares dans la littérature [118] (7 entrées dans la Web Cambridge Structural Database v 1.1.1). Il s'agit uniquement de complexes moléculaires incorporant pour la plupart des ligands cyclopentadiényle, conduisant à la formation de

[114] F.-N. Shi, A. R. Silva et J. Rocha, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 2196 ; E. Barea, M. Quirós, J. A. R. Navarro et J. M. Salas, *Dalton Trans.*, 2005, 1743 ; Z. Chen, S. Xiang, H. D. Arman, J. U. Mondal, P. Li, D. Zhao et B. Chen, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 3442.

[115] T. Gadzikwa, B.-S. Zeng, J. T. Hupp et S. T. Nguyen, *Chem. Commun.*, 2008, 3672 ; X. Wang, C. Qin, E. Wang, Y. Li, C. Hu et L. Xu, *Chem. Commun.*, 2004, 378 ; G.-C. Xu, L. Zhang, Y.-H. Zhang, J.-X. Guo, M.-Q. Shi et D.-Z. Jia, *CrystEngComm.*, 2013, **15**, 2873.

[116] T. Li, X.-H. Huang, Y.-F. Zhao, H.-H. Li, S.-T. Wu et C.-C. Huang, *Dalton Trans.*, 2012, 41, 12872 ; Y.-L. Wei, X.-Y. Li, T.-T. Kang, S.-N. Wang et S.-Q. Zang, *CrystEngComm.*, 2014, 16, 223 ; B. Li, S.-Q. Zang, C. Ji, R. Liang, H.-W. Hou et Y.-J. Wu, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 10071.

[117] C. Gao, S. Liu, L. Xie, Y. Ren, J. Cao et C. Sun, *CrystEngComm.*, 2007, **9**, 545 ; M. Felloni, A. J. Blake, P. Hubberstey, S. J. Teat, C. Wilson et M. Schröder, *CrystEngComm.*, 2010, **12**, 1576 ; R. Vaidhyanathan, C. A. Bridges, D. Bradshaw et M. J. Rosseinsky, *Cryst. Growth. Des.*, 2010, **10**, 4348.

[118] L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting et J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 4720 ; T. Saito, H. Nishiyama, H. Tanahashi, T. Tsurugi et K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5161.

structures carrées à quatre atomes de titane [119]. L'objectif est donc d'obtenir le premier matériau hybride à base de titane incorporant le ligand 4,4'-bipyridine.

### *B.VII.1.1. Synthèse du matériau hybride*

La méthode de synthèse utilisée est la suivante. Une solution de 4,4'-bipyridine (1, 2, 3, 4 et 6 équivalents) dans le chloroforme est ajoutée goutte à goutte au cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  solubilisé dans le chloroforme sous agitation. Un précipité rouge vif apparaît immédiatement après ajout de la première goutte de solution de ligand. A la fin de l'addition, le solide est filtré et séché sous air.

Une seconde méthode synthétique a été employée par diffusion de deux solutions de chloroforme (4,4'-bipyridine et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ ) dans un tube de cristallisation. La présence d'une zone tampon permet d'éviter la formation immédiate d'un précipité.

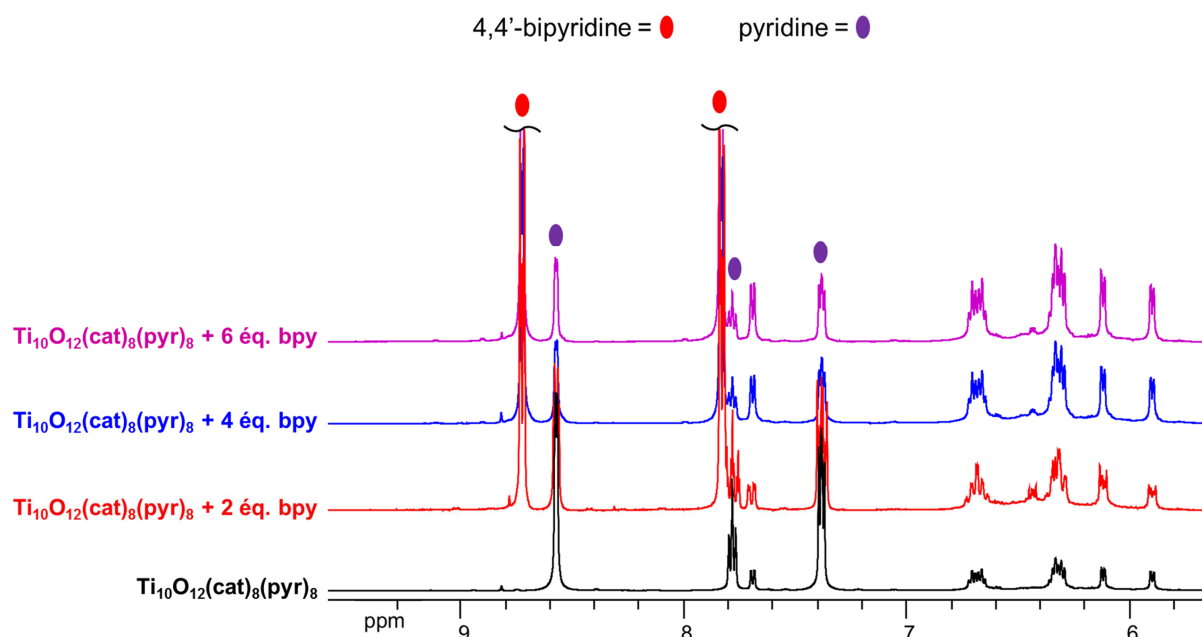
### *B.VII.1.2. Caractérisation du précipité formé*

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre nous indique la formation d'un matériau amorphe quelle que soit la stratégie synthétique utilisée.

Les solides obtenus sont insolubles dans la plupart des solvants organiques. En revanche, il est possible de les solubiliser dans le DMSO- $d_6$ . Les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour les précipités formés avec 2, 4 et 6 équivalents de 4,4'-bipyridine sont présentés ci-dessous.

---

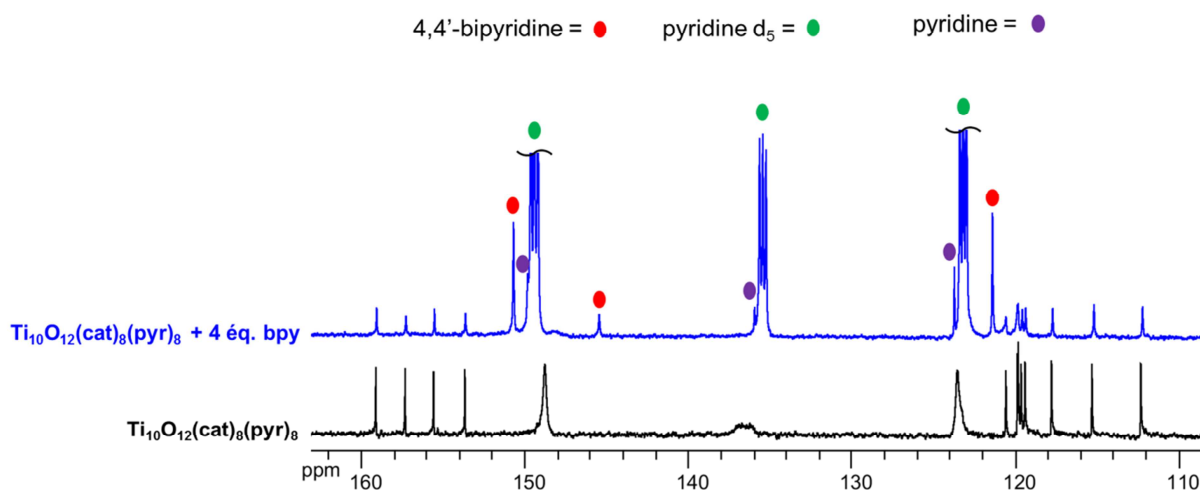
[119] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase et W. Saak, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 969.



**Figure 81** : Superposition de la région des signaux aromatiques des spectres RMN  $^1\text{H}$  dans le  $\text{DMSO-d}_6$  des précipités obtenus par réaction entre le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et une quantité croissante de 4,4'-bipyridine.

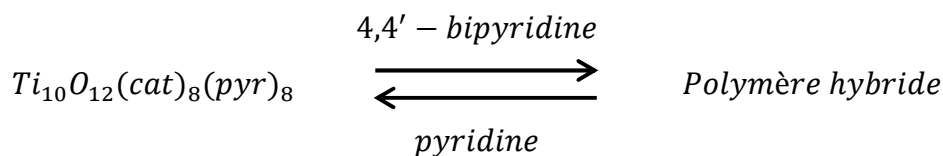
En solubilisant les précipités dans le  $\text{DMSO-d}_6$ , le polymère se décompose et nous obtenons des spectres RMN  $^1\text{H}$  similaires à celui obtenu pour le complexe de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Nous constatons également la présence de quelques signaux supplémentaires, notamment entre  $\delta = 6.4$  ppm et  $\delta = 6.7$  ppm, correspondant très certainement à des sous-produits issus de la dégradation du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et à l'apparition de catéchol libre dans la solution. Néanmoins, il est possible de calculer un rapport pyr/bpy en intégrant les signaux des spectres RMN  $^1\text{H}$  à  $\delta = 8.57$  ppm and  $\delta = 8.73$  ppm correspondant respectivement aux protons situés en alpha de l'azote dans la pyridine et dans la 4,4'-bipyridine. Les formules des polymères ont pu être déterminées en considérant que le cœur  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  n'était pas altéré lors de la formation des polymères hybrides.

Nous avons pu confirmer que l'intégrité de l'unité  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  était maintenue grâce à de nouvelles analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . En effet, les polymères formés se solubilisent dans le chloroforme- $\text{d}_1$  en présence d'une faible quantité de pyridine- $\text{d}_5$ . Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  ainsi obtenu (spectre bleu Figure 82) présente une signature pour les ligands catécholato strictement identique à celle du complexe de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .



**Figure 82 : Superposition de la région des signaux aromatiques des spectres  $^{13}\text{C}$  dans  $\text{CDCl}_3$  du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et du polymère dissous dans le  $\text{CDCl}_3$  en présence de pyridine- $\text{d}_5$ .**

Cette analyse nous permet de mettre en évidence la réversibilité du processus de formation de ces polymères hybrides par simple addition de pyridine selon l'équation :

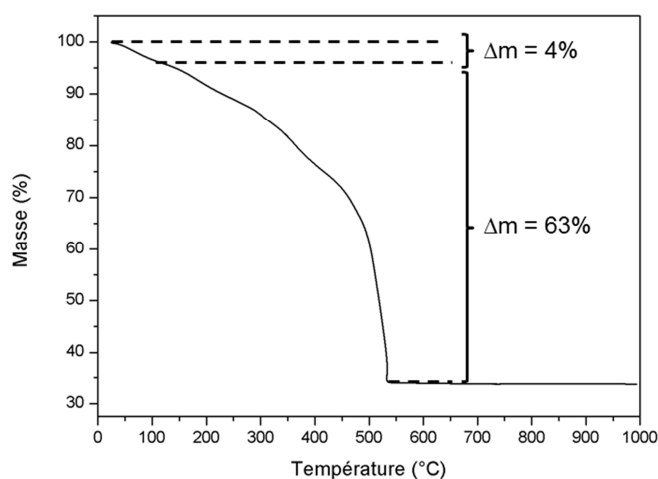


Les formules des précipités isolés déduites de ces analyses par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$  ont été récapitulées dans le Tableau 20. Nous constatons que les polymères hybrides contiennent à la fois la 4,4'-bipyridine et la pyridine. Même lorsque la réaction a été réalisée avec un large excès de 4,4'-bipyridine (6 équivalents), le précipité obtenu incorpore toujours des ligands pyridine. Néanmoins, la proportion de ligands pyridine par rapport à la 4,4'-bipyridine diminue au sein des polymères hybrides lorsque la quantité de 4,4'-bipyridine mise en réaction avec  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  augmente. Il est aussi important de souligner que la synthèse de ces polymères hybrides est parfaitement reproductible lorsque les quantités de 4,4'-bipyridine et de cluster sont doublées.

Éq. bpy par $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$	Formule des polymères hybrides formés
1	$[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_4(\text{bpy})_2]_{\infty}$
2	$[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{2.28}(\text{bpy})_{2.85}]_{\infty}$
3	$[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$
4	$[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$
6	$[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.33}(\text{bpy})_{3.33}]_{\infty}$

**Tableau 20 : Formules des polymères obtenus par ajout de quantités croissantes de 4,4'-bipyridine à une solution de  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .**

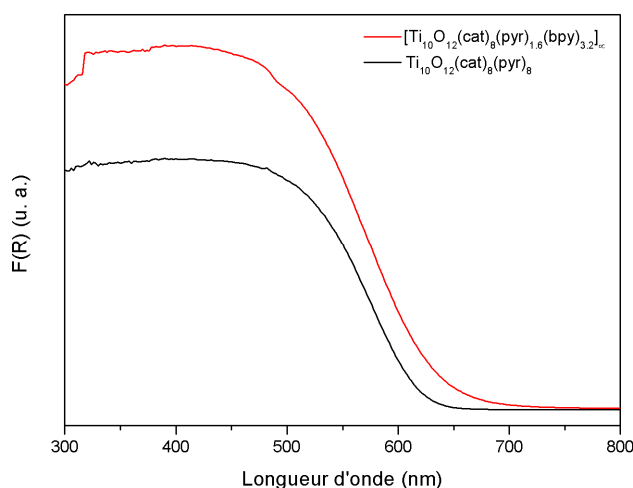
Le polymère hybride de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$  a également été analysé par analyse thermogravimétrique après avoir été séché sous vide pendant une nuit. Le thermogramme enregistré sous air présente une perte de masse d'environ 4% entre 30 °C et 110 °C indiquant que le polymère hybride incorporait des molécules volatiles résiduelles. Les pertes de masses au-delà de 110 °C peuvent donc être entièrement attribuées à la dégradation du polymère hybride. En prenant en compte la perte de masse entre 110 °C et 800 °C, nous pouvons calculer expérimentalement un pourcentage résiduel en  $\text{TiO}_2$  de 22% en parfait accord avec celui calculé théoriquement à partir de la formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$  (22,18%).



**Figure 83 : Thermogramme enregistré sous air (vitesse de chauffe : 10 °C par minute) pour le polymère hybride de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$ . A noter la perte de masse de 4% entre 30 °C et 110 °C.**

### B.VII.1.3. Propriétés d'absorption du polymère

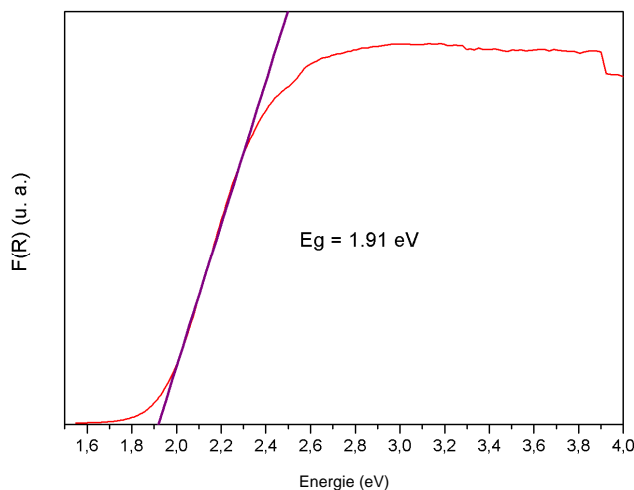
Le polymère de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$ , de couleur rouge foncé, a été analysé par spectroscopie UV-visible à l'état solide. Le spectre de réflectance diffuse obtenu est représenté Figure 84.



**Figure 84 : (Noir) Spectre de réflectance diffuse obtenu pour le polymère hybride de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1.6}(\text{bpy})_{3.2}]_{\infty}$ . (Rouge) Spectre de réflectance diffuse du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .  $F(R)$  est la fonction de Kubelka-Munk.**

Nous pouvons constater que le polymère hybride présente des propriétés optiques similaires à celles du complexe de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ , avec un domaine d'absorbance large situé entre 650 nm et 300 nm. Le seuil d'absorption du polymère hybride a été estimé à partir du spectre de réflectance diffuse (Figure 85) à 1.91 eV et est légèrement inférieur à celui déterminé pour le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  (1.97 eV). Néanmoins, le seuil d'absorption de ce polymère hybride est situé dans la même gamme d'énergies que celui déterminé pour le MOF NTU-9 (1.72 eV), mais est fortement déplacé vers les plus basses énergies par rapport à ceux calculés pour le MIL-125 (3.6 eV) ou le  $\text{NH}_2$ -MIL-125 (2.6 eV).





**Figure 85 : Détermination du seuil d'absorption du polymère hybride de formule  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_{1,6}(\text{bpy})_{3,2}]_n$  par analyse graphique.**

#### *B.VII.1.4. Conclusion*

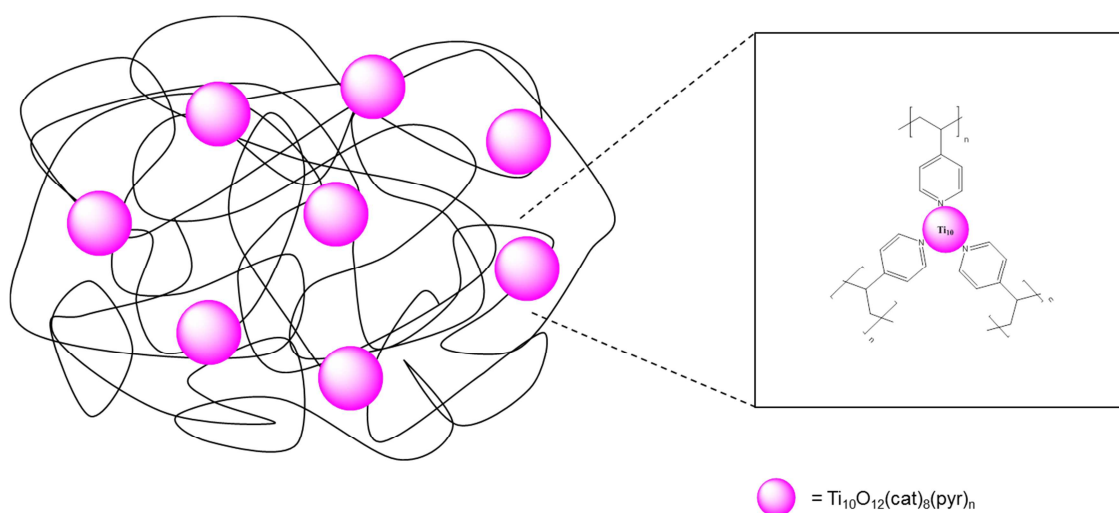
Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre ne nous ont pas permis d'obtenir des informations structurales sur les polymères hybrides formés. Néanmoins, grâce à une analyse RMN  $^1\text{H}$  réalisée en solution en dégradant les polymères obtenus, nous avons réussi à établir la composition de ces matériaux. Ces analyses ont mis en évidence que la structure de base  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  du complexe de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  incorporé était conservée dans le matériau hybride final. De plus, le matériau obtenu présente des propriétés optiques qui se situent dans le domaine du visible avec un seuil d'absorption estimé à 1.91 eV.

### **B.VII.2. Formation de réseaux hybrides à partir de P4VP**

L'incorporation de complexes métalliques au sein de matrices polymériques est connue pour modifier les propriétés physiques du polymère initial, comme la résistance à la fracture, la viscosité ou encore la température de transition vitreuse. Les travaux reportés dans la littérature concernant poly(4-vinylpyridine) ont montré qu'il était possible de coordonner des

complexes de métaux de transition tels que le cuivre [120], le nickel [121], du cadmium [122] ou encore le ruthénium [123] avec les groupements pyridine pendants de la chaîne polymérique. L'incorporation d'oxo-clusters de titane au sein de matrices polymériques a déjà été reportée dans la littérature. Ces travaux concernent l'insertion de complexes de formule  $Ti_{16}O_{16}(OEt)_n(OR)_m$  par des réactions de copolymérisation [53] ou par des interactions supramoléculaires *via* la formation de liaisons hydrogènes entre les ligands présents à la périphérie du cluster et la chaîne du polymère [124].

Notre stratégie vise à incorporer le motif  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_n$  ( $0 \leq n < 7$ ) au sein de la poly(4-vinylpyridine) par l'intermédiaire de liens de coordination en substituant les ligands pyridine (pyr) à la périphérie du cluster par la poly(4-vinylpyridine) (P4VP) comme présenté Figure 86.



**Figure 86 : Représentation schématique du matériau hybride souhaité par coordination de l'oxo-cluster décanucléaire à la poly(4-vinylpyridine).**

[120] A. J. Pardey, A. D. Rojas, J. E. Yáñez, P. Betancourt, C. Scott, C. Chinae, C. Urbina, D. Moronta et C. Longo, *Polyhedron*, 2005, **24**, 511 ; J. Albadi, M. Keshavarz, F. Shirini et M. Vafaie-nezhad, *Catal. Commun.*, 2012, **27**, 17 ; J. Albadi, F. Shirini, J. Abasi, N. Armand et T. Motaharizadeh, *C. R. Chimie*, 2013, **16**, 407 ; G. Jeschke, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8382.

[121] U. Caruso, R. Centore, B. Panunzi, A. Roviello et A. Tuzi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2005, 2747.

[122] D. H. Lee, S. H. Han, W. Joo et J. K. Kim, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2577.

[123] M. P. McCurdie et L. A. Belfiore, *Polymer*, 1999, **40**, 2889 ; T. Shimidzu, K. Izaki, Y. Akai et T. Iyoda, *Polymer Journal*, 1981, **13**, 889 ; J. M. Calvert et T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 3978.

[124] F. Périneau, S. Pensec, C. Sanchez, C. Creton, L. Rozes et L. Bouteiller, *Polym. Chem.*, 2011, **2**, 2785.

### B.VII.2.1. Synthèse du polymère hybride

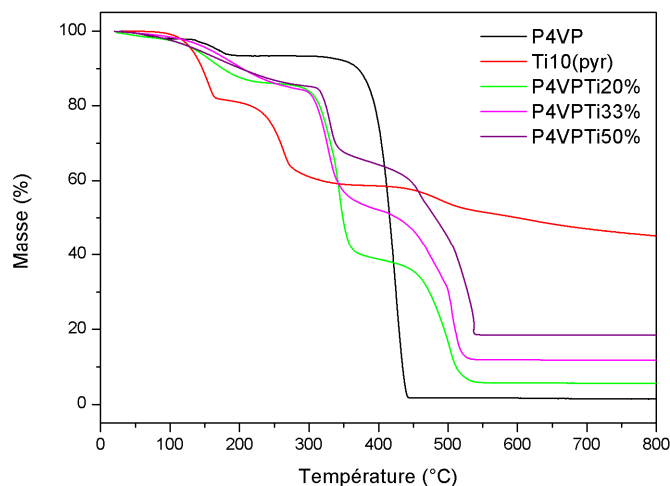
A une solution de poly(4-vinylpyridine) (P4VP) dans le chloroforme est ajoutée goutte à goutte une solution de cluster  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  de concentration croissante solubilisé dans le chloroforme. Après quelques minutes d'agitation, le précipité formé est filtré, lavé abondamment au chloroforme pour retirer l'excès de réactifs puis séché une nuit sous vide. Si aucun précipité n'est formé, le milieu réactionnel est évaporé à sec et séché sous vide. Les différentes conditions expérimentales testées ont été récapitulées dans le tableau ci-dessous.

Polymères hybrides	P4VP (mg)	% massique $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$	Observations
P4VPTi1%	60	1	∅ précipité
P4VPTi2%	60	2	∅ précipité
P4VPTi3%	60	3	∅ précipité
P4VPTi4%	60	4	∅ précipité
P4VPTi5%	60	5	∅ précipité
P4VPTi10%	60	10	Précipité rouge
P4VPTi13%	60	13	Précipité rouge
P4VPTi15%	60	15	Précipité rouge
P4VPTi17%	60	17	Précipité rouge
P4VPTi20%	60	20	Précipité rouge
P4VPTi33%	60	33	Précipité rouge
P4VPTi50%	60	50	Précipité rouge

**Tableau 21: Récapitulatif des paramètres expérimentaux utilisés pour la synthèse des polymères hybrides. % massique cluster = (masse cluster)<sub>initiale</sub> / (masse cluster + masse P4VP)<sub>initiale</sub>.**

### B.VII.2.2. Caractérisation par analyse thermique

Les solides récupérés par évaporation du solvant ou par filtration ont été étudiés par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures ont été effectuées sous air pour pouvoir déterminer un pourcentage de  $\text{TiO}_2$  résiduel à 700 °C. Les thermogrammes obtenus pour les polymères P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50% sont représentés Figure 87.



**Figure 87 : Thermogrammes obtenus sous air à 10 °C par minute pour les polymères hybrides P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50%, pour la P4VP et pour le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ .**

Le thermogramme de la P4VP présente deux pertes de masse. Une première perte de masse de 6% localisée vers 150 °C due à la perte de molécules d'eau présentes dans le polymère. Une seconde perte de masse, plus importante (94%) à 420 °C, attribuée à la dégradation du squelette carboné du polymère. Le thermogramme de l'oxo-cluster de titane  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  présente trois zones d'inflexion attribuées au départ des molécules de pyridine libres qui co-cristallisent avec le complexe (115 °C), au départ des molécules de pyridine coordonnées (250 °C) et à la décomposition du cluster (à partir de 450 °C).

Les polymères hybrides présentent des thermogrammes d'allure similaire présentant trois zones d'inflexion. Une première entre 100 °C et 250 °C correspondant au départ de molécules de solvant (pyridine). La deuxième zone d'inflexion localisée vers 340 °C a été attribuée à la décomposition du squelette du polymère organique. La diminution de la stabilité thermique ( $\Delta T \approx 80$  °C) de la chaîne polymérique organique du matériau hybride par rapport à la P4VP

est probablement due à la coordination des oxo-clusters de titane aux noyaux pyridine de la P4VP. Le caractère acide de Lewis du titane coordonné aux noyaux pyridine de la P4VP rend très probablement la chaîne polymérique thermiquement plus instable [125]. Une dernière perte de masse est observée dans les thermogrammes des trois polymères hybrides à partir de 450 °C qui correspond à la décomposition des entités  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  présentes au sein de ces hybrides.

Il est possible d'évaluer la quantité de clusters de titane incorporée par rapport à la quantité initialement mise en réaction. En effet, en se plaçant vers 700 °C, nous faisons l'hypothèse que la masse résiduelle provient de la formation de  $\text{TiO}_2$  issu de la décomposition des oxo-clusters incorporés. Les résultats obtenus théoriquement ont été comparés aux valeurs obtenues expérimentalement par ATG (Tableau 22).

Polymères hybrides	% masse de $\text{TiO}_2$ attendu	% masse de $\text{TiO}_2$ obtenu
P4VPTi20%	7	6.7
P4VPTi33%	12	11.8
P4VPTi50%	18.4	18.3

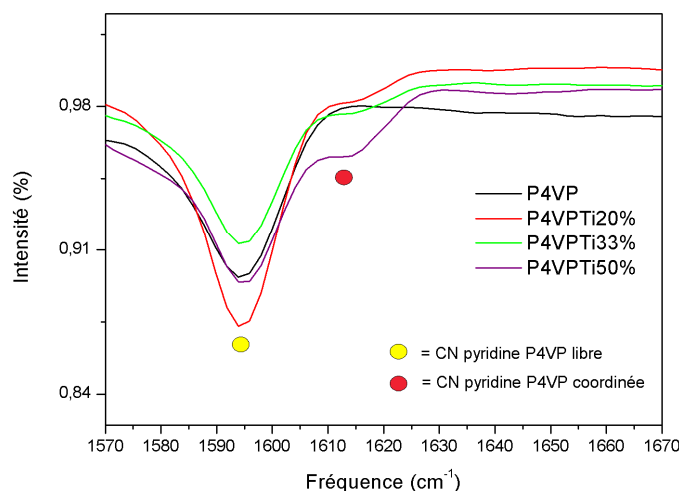
**Tableau 22 : Pourcentages en masse de  $\text{TiO}_2$  à 700 °C théoriques et expérimentaux. Le pourcentage théorique a été calculé à partir de la quantité de cluster de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  mis en réaction. Le pourcentage expérimental a été obtenu par analyse thermogravimétrique.**

Nous pouvons constater un très bon accord entre les valeurs attendues et les valeurs obtenues expérimentalement. Ainsi, nous pouvons affirmer que la totalité des oxo-clusters  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  initialement mis en réaction a été incorporée dans la matrice polymère. Néanmoins, l'analyse thermique ne nous permet pas d'affirmer avec certitude que les complexes  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  ont été insérés au sein de ce polymère par l'intermédiaire de liens de coordination. Afin d'obtenir de plus amples informations concernant la nature du lien entre le polymère organique et les oxo-clusters de titane, les polymères hybrides obtenus ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

[125] A. L. Santana, K. L. Noda, A. T. N. Pires et J. R. Bertolino, *Polym. Test.*, 2004, **23**, 839.

### B.VII.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les solides P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50% ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Un agrandissement de la zone contenant la bande de vibration d'élongation de la liaison C-N des noyaux aromatiques pyridine de la P4VP est représenté ci-dessous.



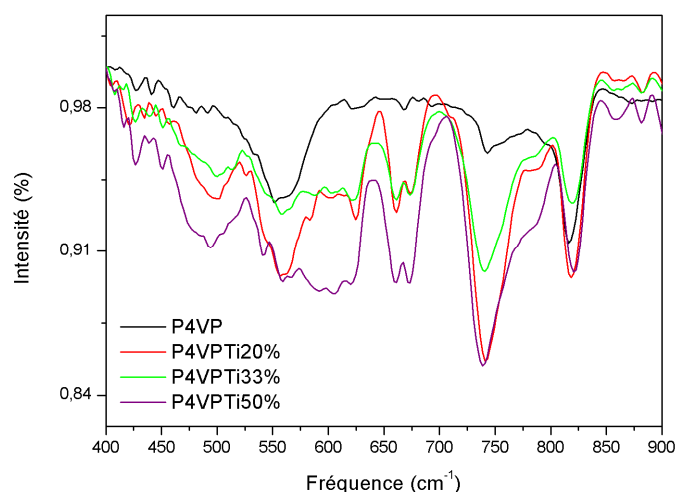
**Figure 88 : Agrandissement (1570  $\text{cm}^{-1}$  à 1670  $\text{cm}^{-1}$ ) des spectres infrarouges obtenus pour les polymères P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50%. Le spectre de référence de la P4VP est également présenté.**

Des études antérieures de la littérature concernant la coordination de métaux de transition à des ligands poly-pyridines [126] ont montré un déplacement caractéristique vers les plus hautes énergies pour la vibration d'élongation dans le plan de la liaison CN du noyau pyridine ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 15\text{-}20 \text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à la vibration CN du même noyau libre (1598  $\text{cm}^{-1}$ ). Les résultats obtenus et présentés Figure 88 sont en très bon accord avec les observations reportées dans la littérature. En effet, la bande intense centrée à 1595  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de la liaison CN des noyaux pyridine libres de la P4VP. Nous observons également un épaulement de cette bande à 1615  $\text{cm}^{-1}$  dont l'intensité augmente avec la quantité de motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  incorporés. Ce déplacement vers les plus hautes

[126] L. A. Belfiore, A. T. N. Pires, Y. Wang, H. R. J. Graham et E. Ueda, *Macromolecules*, 1992, **25**, 1411 ; L. A. Belfiore, H. R. J. Graham, E. Ueda et Y. Wang, *Polym. Int.*, 1992, **28**, 81.

énergies ( $\Delta\tilde{\nu} \approx 20 \text{ cm}^{-1}$ ) est caractéristique de la coordination des oxo-cluster de titane aux groupements pyridine de la P4VP. De plus, l'augmentation de l'intensité de cette bande à  $1615 \text{ cm}^{-1}$  nous permet de confirmer qu'une quantité croissante de clusters de titane a été coordonnée à la chaîne organique du polymère.

Au niveau de la région correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Ti-O et Ti-N (Figure 89), nous pouvons observer des vibrations caractéristiques des liaisons Ti-O [127] vers  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $655 \text{ cm}^{-1}$  et  $670 \text{ cm}^{-1}$ . La bande vers  $475 \text{ cm}^{-1}$  dont l'intensité croît avec l'augmentation du pourcentage massique de cluster est attribuée aux vibrations d'élongation Ti-N [128]. En raison de la complexité de la région présentée, il est difficile de faire une attribution des autres bandes de vibration présentes avec certitude.

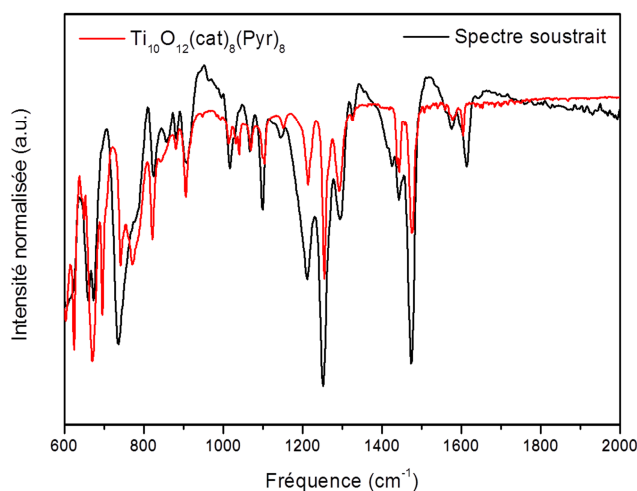


**Figure 89 : Agrandissement ( $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $900 \text{ cm}^{-1}$ ) des spectres infrarouges obtenus pour les polymères P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50%. Le spectre de référence de la P4VP est également présenté.**

Afin de vérifier l'intégrité du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$ , le spectre infrarouge de la P4VP a été soustrait aux spectres des polymères hybrides obtenus. Le spectre ainsi obtenu à titre d'exemple pour le polymère hybride P4VPTi20% est représenté Figure 90.

[127] S. Moradi, P. A. Azar, S. R. Farshid, S. A. Khorrami et M. H. Givianrad, *Int. J. Chem. Eng.*, 2012, **2012**, ID 215373.

[128] O. P. Pandey, S. K. Sengupta, M. K. Mishra et C. M. Tripathi, *Bioinorg. Chem. Appl.*, 2003, **1**, 35.



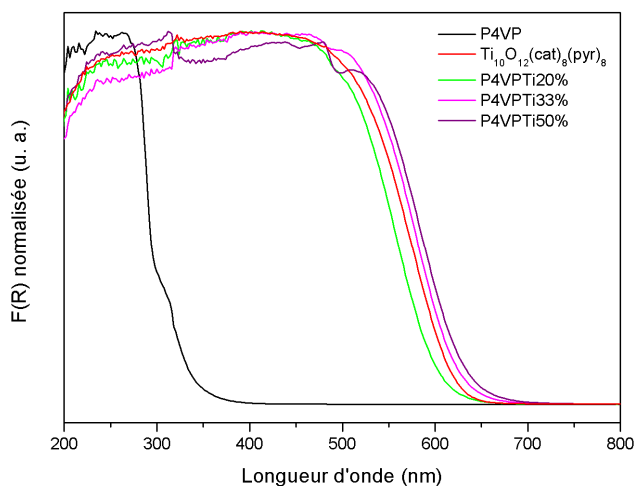
**Figure 90 :** Spectre infrarouge entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $2000\text{ cm}^{-1}$  obtenu par soustraction du spectre de la P4VP au spectre du polymère hybride P4VPTi20%. Le spectre infrarouge de référence du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  est également représenté.

Par soustraction du spectre de la P4VP à celui du polymère hybride P4VPTi20%, nous obtenons un spectre infrarouge similaire à celui obtenu pour le complexe de base  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Cette observation nous permet de confirmer l'intégrité du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  dans le matériau hybride final. Nous observons néanmoins de légères différences comme par exemple pour les deux bandes à  $690\text{ cm}^{-1}$ . En effet, sur le spectre soustrait, les deux bandes sont proches en énergie tandis que sur le spectre du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ , ces deux mêmes bandes présentent des différences d'énergie plus marquées. Cette différence entre les deux spectres est très certainement la signature caractéristique de la coordination du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  à la chaîne polymérique de la P4VP.

#### *B.VII.2.4. Propriétés d'absorption des polymères hybrides*

Les polymères hybrides P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50% ont été analysés par spectroscopie UV-visible à l'état solide. Les spectres de réflectance diffuse obtenus sont représentés ci-dessous.





**Figure 91 : Spectres de réflectance diffuse obtenus pour les polymères hybrides P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50%. Les spectres de référence de la P4VP et de l'oxo-cluster  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  sont également représentés. F(R) est la fonction de Kubelka-Munk.**

Le spectre de réflectance diffuse de la P4VP présente un profil d'absorbance situé exclusivement dans le domaine des UV, avec un maximum centré vers 260 nm. En revanche, lorsque les motifs  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8]$  sont incorporés à cette matrice organique, nous obtenons des polymères hybrides dont les profils d'absorption sont similaires à celui obtenu pour le complexe  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ , avec une large gamme d'absorption débutant dans le visible vers 650 nm et se poursuivant jusque dans l'UV vers 200 nm. Un maximum d'absorption est localisé vers 450 nm responsable de la couleur rouge foncé des polymères hybrides.

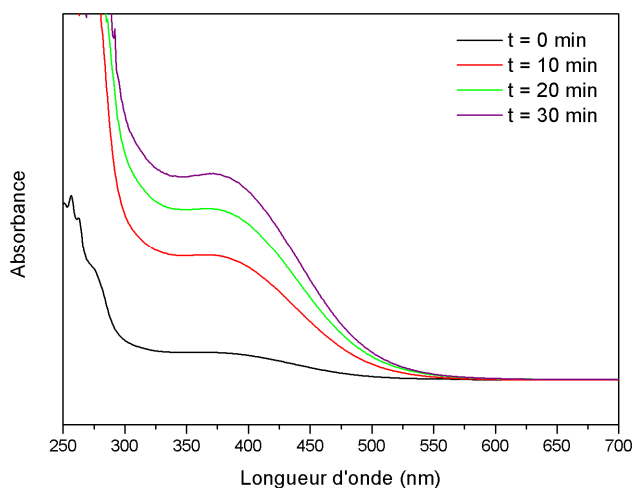
A partir du spectre de réflectance diffuse des polymères P4VPTi20%, P4VPTi33% et P4VPTi50%, les seuils d'absorption ont pu être respectivement estimés à 2.05 eV, 2.0 eV et 1.95 eV (Annexe 1). Il semblerait que l'augmentation de la concentration en oxo-cluster dans le matériau hybride n'ait pas une réelle incidence sur le seuil d'absorption du matériau final.

#### *B.VII.2.5. Etude de stabilité du polymère hybride dans l'eau*

La stabilité des matériaux hybrides incorporant du titane vis-à-vis de l'eau est un paramètre important en raison de leurs applications potentielles dans le domaine de la photocatalyse. Ainsi, il serait particulièrement intéressant de pouvoir bénéficier des propriétés d'absorption dans le visible des oxo-clusters de titane incorporant le motif  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8]$  au

sein de matériaux hybrides présentant une bonne résistance à l'hydrolyse. C'est pourquoi des études de stabilité dans l'eau ont été effectuées sur le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  et sur le polymère hybride P4VPTi50%. Nous avons procédé au suivi de la dégradation de ces composés par spectroscopie UV-visible en solution. Le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  est mis en suspension dans l'eau sous agitation puis des échantillons sont prélevés régulièrement, filtrés et analysés. Nous avons procédé de la même manière pour l'analyse du polymère hybride P4VPTi50%.

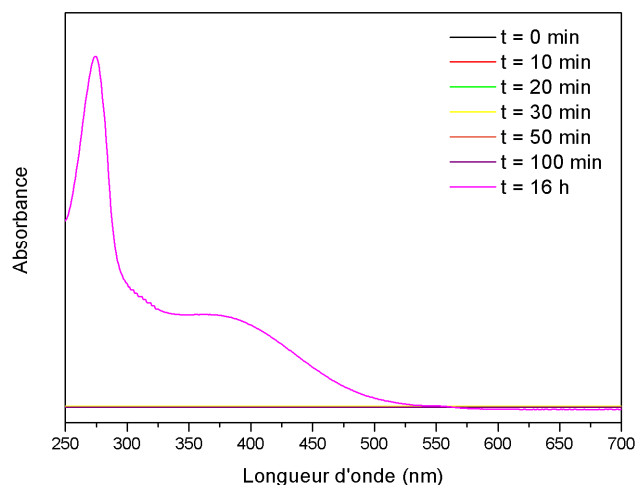
Afin de pouvoir étudier l'influence de la présence de la matrice P4VP sur la stabilité du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  dans l'eau, nous avons tout d'abord débuté l'étude sur le complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Les spectres UV-visible obtenus sont représentés ci-dessous.



**Figure 92 : Spectres UV-visible du filtrat obtenu après filtration d'une suspension de cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  dans l'eau au bout de 10 min, 20 min et 30 min d'agitation.**

Après avoir mis en suspension dans l'eau le cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ , nous constatons à l'œil nu une coloration orange du milieu aqueux après quelques secondes. Cette observation est confirmée par analyse UV-visible de la solution avec la présence d'une bande large vers 300 nm - 400 nm. Cette bande peut être due à la solubilisation ou à l'apparition d'un produit de dégradation du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  puisque nous observons également l'apparition d'une bande vers 260 nm pouvant être attribuée à la présence de catéchol libre en solution (cf spectre UV-visible du catéchol en Annexe 2). Après un temps d'agitation plus long, l'intensité des deux bandes augmente progressivement avec la présence d'une bande d'absorbance intense à 260 nm au bout de 10 minutes.

En revanche, lorsque le motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  est emprisonné dans la matrice organique de la P4VP, nous observons un comportement dans l'eau tout à fait différent. Les spectres UV-visible obtenus sont présentés ci-dessous.



**Figure 93 : Spectres UV-visible du filtrat obtenu après la filtration de la suspension du polymère hybride P4VPTi50% agité dans l'eau pendant 10 min, 20 min, 30 min, 50 min, 100 min et 16 h. Les spectres allant de 0 min à 100 min sont confondus.**

Le polymère hybride présente une stabilité accrue dans l'eau puisque nous n'observons aucune bande d'absorption après plus d'une heure d'agitation. Néanmoins, au bout de 16 heures, nous constatons l'apparition de produits similaires à ceux observés sur les spectres UV-visible dans l'eau du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ , avec la présence d'une bande d'absorbance vers 400 nm et vers 260 nm mais d'intensités plus faibles.

En incorporant le motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  dans un polymère organique, nous avons pu améliorer drastiquement sa résistance à l'hydrolyse puisqu'aucun produit n'est observé en solution après plusieurs heures.

### *B.VII.2.6. Conclusion*

A travers cette étude, nous avons démontré qu'il était possible d'incorporer le motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  au sein d'une matrice organique polymérique constituée de P4VP. La substitution de ligands pyridine à la surface de l'oxo-cluster permet non seulement de créer des liens de coordination entre le polymère organique et les nano-objets, mais également de

préservé l'intégrité du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  dans le matériau hybride final. La présence d'un tel motif est responsable des propriétés optiques observées pour les matériaux synthétisés qui présentent un seuil d'absorption situé autour de 2 eV. Nous avons également pu constater une nette amélioration de la stabilité de l'oxo-cluster vis-à-vis de l'hydrolyse lorsqu'il est coordonné par la P4VP. Lorsqu'il est libre en solution, l'oxo-cluster se dégrade rapidement en quelques dizaines de minutes. En revanche, une fois fixé sur la matrice polymérique, la dégradation du cluster n'est observée qu'après plusieurs heures. Ce paramètre est un critère important en vue d'applications potentielles dans le domaine de la photocatalyse.





---

**CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET  
PERSPECTIVES**

---





Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine des matériaux hybrides. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la conception de matériaux hybrides à base de titane(IV) présentant des propriétés d'absorption dans le domaine du visible. La liaison Ti-O<sub>(phénolato)</sub>, connue pour présenter des absorptions entre 300 nm et 500 nm nous a semblé particulièrement pertinente pour générer les matériaux souhaités.

Dans une première partie, nous avons abordé un premier axe de synthèse de polymères de coordination à base de titane(IV) se déroulant en une étape. Cette stratégie consistait à faire réagir un ligand organique fonctionnalisé par des groupements résorcinol avec de l'isopropoxyde de titane. L'étude a tout d'abord débuté par la synthèse d'une série de ligands organiques de type oligophénylène portant à leur périphérie des groupements résorcinol. Nous avons développé une stratégie de synthèse en deux étapes permettant d'obtenir les ligands cible souhaités avec de bons rendements. Par réaction de cette famille de ligands avec de l'isopropoxyde de titane, nous avons obtenu des précipités de couleur orange caractéristique de la formation de liaisons Ti-O<sub>(phénolato)</sub>. Néanmoins, ces tests de coordination n'ont pas été concluants puisque les matériaux obtenus se sont avérés faiblement cristallins, voire même amorphes. C'est pourquoi, aucune information concernant la composition de ces polymères de coordination n'a pu être obtenue.

Ces travaux de thèse se sont ensuite orientés vers une seconde stratégie pour la conception de matériaux hybrides colorés. Cet axe synthétique séquentiel, aussi connu dans la littérature sous l'appellation « approche NBBs », consistait à utiliser un objet préformé de taille nanométrique comme point d'ancrage pour des ligands organiques afin de générer les édifices hybrides souhaités. Ainsi, en s'appuyant sur des travaux reportés dans la littérature, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la formation de nano-briques colorées par des réactions de substitution de ligands réalisées sur un oxo-cluster de titane annulaire de formule  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$ . L'échange de ligands carboxylato par des ligands phénolato, résorcinolato ou encore catécholato avait pour objectif d'insérer des liaisons Ti-O<sub>(phénolato)</sub> au sein de la brique pour obtenir les propriétés optiques souhaitées. Les résultats les plus marquants ont été obtenus avec le ligand catéchol. En effet, en présence d'un large excès de catéchol, le complexe initial  $Ti_8O_8(OOCCH_2C(CH_3)_3)_{16}$  se transforme en un cluster de nucléarité inférieure de formule  $Ti_2(cat)_4(L)_2$  de couleur rouge vif résultant de la formation de liaisons Ti-O<sub>(catécholato)</sub>. Après avoir solubilisé le complexe  $Ti_2(cat)_4(L)_2$  à chaud dans la pyridine, un objet de taille nanométrique de formule  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  présentant une bonne

stabilité à l'air et en solution a été obtenu. Grâce à des études menées par RMN DOSY en solution, nous avons pu mettre en évidence le caractère labile des ligands pyridine présents à la périphérie du cluster. A la température ambiante, ces dernières sont décoordinées pour conduire à  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$ . A basse température, la coordination des ligands pyridine est observée. La suite de ce travail nous a conduits à l'obtention de trois autres complexes de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{phpyr})_8$ ,  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pico})_8$  et  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{aldpyr})_8$  en échangeant les ligands pyridine par des pyridines substituées.

Cette famille d'oxo-clusters décanucléaires présente des absorbances dans le domaine du visible se traduisant par une couleur rouge intense. L'étude des propriétés optiques de ces oxo-clusters menée à l'état solide nous a permis de déterminer leur seuil d'absorption compris entre 1.8 eV et 2.0 eV. A l'aide de calculs *ab initio*, nous avons pu obtenir des informations concernant la nature des transitions électroniques à l'origine de ces propriétés optiques. En effet, en analysant le complexe de formule  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ , nous avons pu mettre en évidence que les orbitales HOMO sont localisées sur les ligands catécholato tandis que les orbitales LUMO sont centrées sur les atomes de titane. Ainsi, la couleur rouge observée résulte d'un transfert de charge entre les ligands catécholato et les orbitales d des atomes de titane. En simulant un oxo-cluster virtuel  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8$  représentatif du comportement en solution du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  observé par RMN DOSY, nous avons pu noter que la coordination et la décoordination des ligands pyridine à la périphérie du cluster se manifeste de manière significative par une variation de l'énergie du gap HOMO-LUMO d'environ 0.4 eV.

La seconde étape de cette approche séquentielle nous a conduits à exploiter la très bonne stabilité du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  en solution ainsi que la labilité des ligands pyridine pour permettre un ancrage de ligands organiques polytopiques sur cette brique. Dans un premier temps, nous avons substitué la périphérie du cluster  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  par des ligands 4,4'-bipyridine, nous conduisant à l'obtention de réseau hybride de formule générale  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_n(\text{bpy})_m]_\infty$ . Un point marquant de cette étude est qu'en présence d'une faible quantité de pyridine, le réseau hybride obtenu se dissocie et il est ainsi possible de reformer quantitativement le complexe de départ  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Malheureusement, en raison de la faible cristallinité des solides obtenus, aucune résolution structurale n'a pu être effectuée. Néanmoins, pour ce polymère, un seuil d'absorption dans le domaine du visible a été estimé à environ 1.9 eV.

En parallèle, nous nous sommes également intéressés à la P4VP, un autre ligand organique pouvant se coordiner à cette brique nanométrique  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$ . Il a été possible d'obtenir différents matériaux hybrides incorporant des concentrations massiques croissantes en cluster. L'intégrité du motif  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  dans le matériau final a pu être confirmée. Les propriétés optiques de ces polymères hybrides se situent également pleinement dans le domaine du visible avec des seuils d'absorption situés aux alentours de 2 eV. Un autre point marquant de cette étude est l'augmentation accrue de la stabilité de l'entité  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8]$  vis-à-vis de l'hydrolyse par coordination à la matrice polymérique. En effet, à l'état moléculaire, nous avons pu observer une dégradation rapide du complexe  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  après quelques dizaines de minutes en suspension dans l'eau. En revanche, lorsque le motif est incorporé à la matrice polymère de la P4VP, le matériau hybride formé reste stable pendant plusieurs heures dans l'eau.

Les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse constituent une belle avancée dans le domaine de la chimie des matériaux et plus particulièrement pour la conception de matériaux hybrides colorés à base de titane(IV). De la molécule au matériau, notre approche nous a permis de souligner le fort potentiel des oxo-clusters de titane incorporant des ligands catécholato pour la conception de matériaux hybrides.

Les perspectives de ces travaux de thèse sont nombreuses et pourraient notamment s'orienter vers l'étude des potentielles propriétés photocatalytiques dans le domaine du visible des matériaux hybrides synthétisés.







---

# **PARTIE EXPÉRIMENTALE**

---





### *Paramètres expérimentaux*

$^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectra were acquired on a Bruker Avance-300 apparatus operating at 75.52 MHz equipped with a standard 4 mm H/X probe, with rotor spinning at 10 kHz, contact time equal to 2.5 ms, 53 kHz and 63 kHz as  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  RF frequencies respectively and spinal64 composite pulse decoupling with 90 kHz  $^1\text{H}$  RF frequency. Bruker Avance-300, Avance-400 and Avance-500 were used for solution NMR analysis.  $^1\text{H}$  NMR DOSY measurements were performed at 500.13 MHz with a 5 mm  $^1\text{H}/\text{X}$  z-gradient BBI probe and applying a PFGSTE pulse sequence using bipolar gradients. DOSY spectra were generated with the DOSY module of NMRNotebook<sup>TM</sup> software, *via* maximum entropy and inverse Laplace transform calculation. The electrospray analyses were performed on a MicroTOF (Bruker) apparatus equipped with an Electrospray (ES) source. The thermogravimetric analyses (TGA) were performed on a Pyris 6 (Perkin Elmer) apparatus. Differential Scanning Calorimetry (DSC) spectra were obtained with a Perkin Elmer Jade DSC calorimeter. X-ray diffraction data were collected at 173K on a Bruker SMART CCD diffractometer with Mo K $\alpha$  radiation. The structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on  $F^2$  using SHELXS-97 with anisotropic thermal parameters for all nonhydrogen atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model). Infrared (IR) spectra were recorded with a Shimadzu FTIR-8400S. Fluorescence spectra were recorded with a Perkin Elmer LS55 Fluorescence spectrometer. UV-Vis spectra were recorded with a BioTek UVIKON XL spectrometer. Melting points (M.p.) were determined using a Stuart Scientific Melting Point SMP1 apparatus.

All Chemicals, solvents and reagents were of the best commercially available grade and purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich, TCI Europe or Fluka and used as received.



***3,3',5,5'-Tetramethoxy-1,1'-biphenyl (1')***

To a stirred solution of 3,5-dimethoxybenzeneboronic acid (170 mg, 0.93 mmol) in methanol (19 mL) was added Pd(OAc)<sub>2</sub> (20.9 mg, 0.09 mmol). The mixture was stirred under air for five hours at room temperature and concentrated under reduced pressure. The remaining crude product was purified by chromatography over silica gel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane, 50/50) to yield **1'** as a white solid (127 mg, 98%). Crystals were obtained by slow diffusion of n-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **1'**.

**Empirical formula :** C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** 108 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 6.69 (d, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH), 6.45 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, PhH), 3.82 (s, 12 H, OMe)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 161.5, 143.7, 105.8, 99.8, 55.8

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3006, 1604, 1577, 1470, 1410, 1291, 1195, 1156, 1030, 861, 845, 816, 692

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2(1)	
Unit cell dimensions	a = 16.655(3) Å	α = 90°
	b = 7.4707(7) Å	β = 90°
	c = 22.232(3) Å	γ = 90°
Volume	2766.3(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.83 to 27.53°.	
Reflections collected	8997	
Independent reflections	4044 [R(int) = 0.0283]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4044 / 1 / 370	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.09	



*3,3',5,5'-Tetrahydroxy-1,1'-biphenyl (1)*

The reaction was conducted under nitrogen. At -78 °C, to a solution of **1'** (1 g, 3.65 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 17.5 mL). The resulting reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred overnight. Then, a small amount of water was carefully added (40 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 200 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH. The water phase was extracted three times with diethyl ether and the organic layers were combined and concentrated under reduced pressure to afford **1** as a brownish powder (795 mg, quantitative). Crystals were obtained by slow evaporation of a solution of **1** in ethanol.

**Empirical formula :** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** > 300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 6.46 (d, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH), 6.22 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 158.8, 142.7, 108.4, 102.5

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3282, 2968, 1618, 1424, 1292, 1153, 1136, 1002, 817, 748, 672

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 4.9700(2) Å	α = 85.355(2)°
	b = 7.4370(3) Å	β = 82.615(2)°
	c = 7.9748(4) Å	γ = 75.241(2)°
Volume	282.32(2) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Crystal size	0.09 x 0.07 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.58 to 27.00°.	
Reflections collected	2867	
Independent reflections	1205 [R(int) = 0.0160]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1205 / 3 / 90	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060	

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]

$R_1 = 0.0454$ ,  $wR_2 = 0.13$

*3,3'',5,5''-Tetramethoxy-1,1':4',1''-terphenyl (2')*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. A degassed aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 40 mL) was transferred by cannula to a degassed solution of 1,4-dibromobenzene (500 mg, 2.12 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (120 mg) in toluene (40 mL). After the cannulation of a solution of 3,5-dimethoxy-phenylboronic acid (1.07 g, 5.88 mmol) in MeOH (40 mL), the reaction mixture was refluxed overnight. The mixture was allowed to reach room temperature and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified over a silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane 50:50) to give **2'** as a white powder (606 mg, 82%). Crystals were obtained by slow diffusion of n-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **2'**.

**Empirical formula :** C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** 149-150 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 7.63 (s, 4 H, PhH), 6.76 (d, J = 2.1 Hz, 4 H, PhH), 6.47 (t, J = 2.1 Hz, 2 H, PhH), 3.85 (s, 12 H, OMe)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 161.5, 143.1, 140.7, 127.8, 105.6, 99.7, 55.8

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 2947, 2836, 1608, 1583, 1462, 1332, 1228, 1201, 1162, 1037, 1014, 940, 826, 689

**ESI-MS :** [M + Na]<sup>+</sup> Calculated : 373.142 ; Found : 373.141

**Elemental analysis :** C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (350.15) Calculated : C 75.41 H 6.33 ; Found : C 74.31 H 6.32

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.0066(5) Å	α = 90°
	b = 8.3251(3) Å	β = 106.143(2)°
	c = 8.5054(3) Å	γ = 90°
Volume	884.66(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.63 to 29.99°.	

Reflections collected	21371
Independent reflections	2550 [R(int) = 0.0253]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2550 / 0 / 120
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1384



*3,3'',5,5''-Tetrahydroxy-1,1':4',1''-terphenyl (2)*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. At -78 °C, to a solution of **2'** (475 mg, 1.36 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 6.51 mL). The resulting reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then, a small amount of water was carefully added (10 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 200 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH. The solid was recovered by filtration and dried under reduced pressure to afford **2** as a brownish powder (370 mg, 93%). Crystals were obtained by slow evaporation of a solution of **2** in ethyl acetate.

**Empirical formula** : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point** : > 300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 7.57 (s, 4H, PhH), 6.57 (d, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH), 6.26 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 160.1, 144.3, 141.7, 128.3, 106.7, 102.9

**Infrared (cm<sup>-1</sup>)** : 3280, 1595, 1487, 1345, 1151, 1001, 867, 818, 678

**MALDI-TOF** : [M]<sup>+</sup> Calculated : 294.09 ; Found : 294.20

**Elemental analysis** : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294.09).2H<sub>2</sub>O Calculated : C 65.45 H 5.49 ; Found : C 65.96 H 5.25

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 15.0657(3) Å	α = 90°
	b = 9.2696(2) Å	β = 91.7970(10)°
	c = 28.1087(6) Å	γ = 90°
Volume	3923.53(14) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.11 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.95 to 28.34°.	
Reflections collected	35365	
Independent reflections	9643 [R(int) = 0.0435]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	9643 / 11 / 480
Goodness-of-fit on $F^2$	1.050
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1176, wR2 = 0.3579

*3,3''',5,5'''-Tetramethoxy-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (3')*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. A degassed aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 60 mL) was transferred by cannula to a degassed solution of 1-bromo-3,5-dimethoxybenzene (1.375 g, 6.33 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.120 g) in toluene (60 mL). After the cannulation of a solution of biphenyl-4,4'-diboronic acid bis(neopentyl glycol) ester (1 g, 2.64 mmol) in MeOH (60 mL), the reaction mixture was refluxed during four days. The mixture was allowed to reach room temperature and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified over a silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane 50:50) to give **3'** as a white powder (1.012 g, 90%). Crystals were obtained by slow diffusion of n-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **3'**.

**Empirical formula** : C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point** : 163 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 7.72 (dd, J = 8.8 Hz, J = 4.6 Hz, 8 H, PhH), 6.81 (d, J = 2.3 Hz, 4 H, PhH), 6.49 (t, J = 2.3 Hz, 2 H, PhH), 3.86 (s, 12 H, OMe)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 160.1, 144.3, 141.7, 128.3, 106.7, 102.9

**Infrared (cm<sup>-1</sup>)** : 3002, 2945, 2833, 1586, 1460, 1332, 1220, 1202, 1163, 1082, 1040, 1030, 821, 688

**ESI-MS** : [M + H]<sup>+</sup> Calculated : 427.191 ; Found : 427.181

**Elemental analysis** : C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (426.18) Calculated : C 78.85 H 6.14 ; Found : C 76.42 H 6.30

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 15.6242(12) Å	α = 90°
	b = 8.1550(6) Å	β = 96.557(2)°
	c = 8.4742(6) Å	γ = 90°
Volume	1072.68(14) Å <sup>3</sup>	
Z	2	

Crystal size	0.09 x 0.06 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.62 to 28.28°.
Reflections collected	6060
Independent reflections	2637 [R(int) = 0.0252]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2637 / 0 / 147
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1320

***3,3''',5,5'''-Tetrahydroxy-1,1':4',1'':4'',1'''-quaterphenyl (3)***

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. At -78 °C, to a solution of **3'** (700 mg, 1.64 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (45 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 7.88 mL). The resulting reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then, a small amount of water was carefully added (10 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 400 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH. The water phase was extracted three times with diethyl ether and the organic layers were combined and concentrated under reduced pressure to afford **3** as a brownish powder (580 mg, 95%).

**Empirical formula :** C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** > 300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 7.70 (complex, 8 H, PhH), 6.60 (d, J = 2.1 Hz, 4 H PhH), 6.27 (t, J = 2.1 Hz, 2 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 102.5, 108.4, 127.2, 139.7, 142.7, 158.8

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3260, 2914, 2830, 1592, 1481, 1344, 1168, 1151, 998, 812, 681

**MALDI-TOF :** [M]<sup>+</sup> Calculated : 370.121 ; Found : 370.20

*3,3',5,5''-tetramethoxy-1,1':3',1''-terphenyl (4')*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. A degassed aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 64 mL) was transferred by cannula to a degassed solution of 1,3-dibromobenzene (1.89 g, 8 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.45 g) in toluene (64 mL). After the cannulation of a solution of 3,5-dimethoxyphenylboronic acid (3.40 g, 18.7 mmol) in MeOH (62 mL), the reaction mixture was refluxed overnight. Then the mixture was allowed to reach room temperature and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified over a silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane 50:50) to give **4'** as a white powder (2.47 g, 88%). Crystals were obtained by slow diffusion of n-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **4'**.

**Empirical formula :** C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** 87 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 7.77 (t, J = 1.8 Hz, 1 H, PhH), 7.58 (t, J = 1.8 Hz, 1 H, PhH), 7.51 (m, 2 H, PhH), 6.78 (d, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH), 6.49 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, PhH), 3.86 (s, 12 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 161.1, 143.4, 141.8, 129.1, 126.5, 126.2, 105.6, 99.5, 55.5

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3000, 1591, 1461, 1421, 1388, 1345, 1295, 1295, 1201, 1154, 1065, 923, 842, 824, 794, 697

**ESI-MS :** [M + Na]<sup>+</sup> Calculated : 373.14 ; Found : 373.14

**Elemental analysis :** C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (350.15) Calculated : C 75.41 H 6.33 ; Found : C 75.37 H 6.37

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.8893(2) Å	α = 74.7250(10)°
	b = 9.9296(2) Å	β = 81.3570(10)°
	c = 11.9272(3) Å	γ = 83.1840(10)°
Volume	888.04(4) Å <sup>3</sup>	
Z	2	

Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.78 to 30.11°.
Reflections collected	12010
Independent reflections	4728 [R(int) = 0.0184]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4728 / 0 / 239
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.1159

*1,1':3',1''-terphenyl]-3,3'',5,5''-tetraol (4)*

The reaction was conducted under nitrogen. At -78 °C, to a solution of **4'** (0.670 g, 1.9 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 9.2 mL). The resulting reaction mixture was allowed to reach room temperature and stirred overnight. Then, a small amount of water was carefully added (10 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 20 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH. The precipitate formed was filtered, washed with an excess of water and dried under reduced pressure to afford **4** as a white solid (560 mg, quantitative).

**Empirical formula :** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

**Melting point :** 202 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 7.67 (t, J = 1.7 Hz, 1 H, PhH), 7.48 (t, J = 2 Hz, 1 H, PhH), 7.43 (m, 2 H, PhH), 6.57 (d, J = 2 Hz, 4 H, PhH), 6.27 (t, J = 2.2 Hz, 2 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 159.9, 144.5, 143.0, 129.9, 126.8, 126.3, 106.6, 102.6

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3340, 3180, 1606, 1597, 1511, 1472, 1332, 1306, 1210, 1155, 1007, 824, 773, 708, 677

**ESI-MS :** [M + Na]<sup>+</sup> Calculated : 317.08 ; Found : 317.08

**Elemental analysis :** C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (294.09) 2 H<sub>2</sub>O Calculated : C 65.45 H 5.49 ; Found : C 64.97 H 5.56



*5'-(3,5-Dimethoxyphenyl)-3,3'',5,5''-tetramethoxy-1,1':3',1''-terphenyl (5')*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. A degassed aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 64 mL) was transferred by cannula to a degassed solution of 1,3,5-tribromobenzene (1 g, 3.17 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.18 g) in toluene (64 mL). After the cannulation of a solution of 3,5-dimethoxyphenylboronic acid (2.07 g, 11.4 mmol) in MeOH (62 mL), the reaction mixture was refluxed overnight. The mixture was allowed to reach room temperature and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified over a silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane 50:50) to give **5'** as a white powder (1.387 g, 90%). Crystals were obtained by slow diffusion of n-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **5'**.

**Empirical formula** : C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>

**Melting point** : 204 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 7.78 (s, 3 H, PhH), 6.84 (d, J = 2.4 Hz, 6 H, PhH), 6.51 (t, J = 2.2 Hz, 3 H, PhH), 3.86 (s, 18 H, OMe)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 159.6, 141.5, 140.6, 123.8, 103.9, 97.9, 53.9

**Infrared (cm<sup>-1</sup>)** : 3000, 2940, 1588, 1463, 1424, 1399, 1325, 1258, 1194, 1150, 1060, 830, 698, 675

**ESI-MS** : [M + H]<sup>+</sup> Calculated : 487.212 ; Found : 487.199

**Elemental analysis** : C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (486.20) Calculated : C 74.06 H 6.21 ; Found : C 73.44 H 6.24

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.6996(4) Å	α = 84.070(2)°
	b = 10.8140(4) Å	β = 89.396(2)°
	c = 11.0347(4) Å	γ = 87.954(2)°
Volume	1269.10(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.09 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.89 to 28.00°.	

Reflections collected	22207
Independent reflections	5896 [R(int) = 0.0387]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5896 / 0 / 331
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1377

*5'-(3,5-Dihydroxyphenyl)-3,3'',5,5''-tetrahydroxy-1,1':3',1''-terphenyl (5)*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. At -78 °C, to a solution of **5'** (1 g, 2.21 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 14.8 mL). The resulting reaction mixture was stirred overnight at room temperature. Then, a small amount of water was carefully added (40 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 250 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH. The precipitate formed was filtered, washed with an excess of water and dried under reduced pressure to afford **5** as a grayish solid (826 mg, quantitative). Crystals were obtained by slow diffusion of chloroform into an acetone solution of **5**.

**Empirical formula** : C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>

**Melting point** : > 300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 7.62 (s, 3 H, PhH), 6.61 (d, J = 2.2 Hz, 6 H, PhH), 6.29 (t, J = 2.2 Hz, 3 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 160.2, 144.8, 144.7, 125.8, 106.9, 103.0

**Infrared (cm<sup>-1</sup>)** : 3282, 1610, 1592, 1512, 1490, 1428, 1335, 1195, 1156, 1002, 825, 686

**ESI-MS** : [M + H]<sup>+</sup> Calculated : 403.118 ; Found : 403.117

**Elemental analysis** : C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (402.11) 4 H<sub>2</sub>O Calculated : C 60.76 H 5.52 ; Found : C 60.67 H 5.42

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.0986(4) Å	α = 90°
	b = 20.2849(5) Å	β = 98.4490(10)°
	c = 11.2091(3) Å	γ = 90°
Volume	2721.07(13) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.98 to 29.08°.	
Reflections collected	22721	
Independent reflections	6951 [R(int) = 0.0335]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	

Data / restraints / parameters	6951 / 3 / 368
Goodness-of-fit on $F^2$	1.001
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1236

*Tetrakis(3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methane (6')*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. A degassed aqueous solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2 M, 60 mL) was transferred by cannula to a degassed solution of tetrakis(4-bromophenyl)methane (1.26 g, 1.98 mmol) and Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (113 mg) in toluene (60 mL). After the cannulation of a solution of 3,5-dimethoxyphenylboronic acid (1.43 g, 7.92 mmol) in MeOH (60 mL), the reaction mixture was refluxed for 4 days. The mixture was allowed to reach room temperature and extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. The crude product was purified over a silica gel chromatography (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-pentane, 50/50) to give **6'** as a white solid (1.347 g, 80%). Crystals were obtained by slow diffusion of toluene into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution of **6'**.

**Empirical formula :** C<sub>57</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub>

**Melting point :** 270 °C

**<sup>1</sup>H NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, PhH), 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, PhH), 6.75 (d, J = 2.2 Hz, 8 H, PhH), 6.45 (t, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (chloroform-d<sub>1</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 161.6, 146.6, 143.0, 139.1, 131.7, 126.8, 105.5, 99.7, 64.7, 55.8

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 2910, 1693, 1591, 1454, 1330, 1146, 1153, 1058, 1014, 814, 668

**ESI-MS :** [M + Na]<sup>+</sup> Calculated : 887.355 ; Found : 887.334

**Elemental analysis :** C<sub>57</sub>H<sub>52</sub>O<sub>8</sub> (864.37) Calculated : C 79.14 H 6.06 ; Found : C 77.99 H 6.24

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 27.539(2) Å	α = 90°
	b = 7.4754(4) Å	β = 90°
	c = 25.6914(19) Å	γ = 90°
Volume	5289.0(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.48 to 28.36°	

Reflections collected	38147
Independent reflections	6409 [R(int) = 0.1237]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6409 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.002
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1819

*Tetrakis(3',5'-dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methane (6)*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. At -78 °C, to a solution of **6'** (900 mg, 1.04 mmol) in freshly distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) was added dropwise a solution of BBr<sub>3</sub> (1 M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 10 mL). The resulting reaction mixture was stirred two days at room temperature. Then, a small amount of water was carefully added (40 mL). The mixture was washed with an aqueous Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution (2 M, 100 mL) and then acidified with HCl 37% until acid pH was reached. The solid was recovered by filtration and dried under reduced pressure to afford **6** as a brownish powder (750 mg, 95%). Crystals were obtained by slow diffusion of toluene into an ethyl acetate solution of **6**.

**Empirical formula** : C<sub>49</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>

**Melting point** : > 300 °C

**<sup>1</sup>H NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 7.47 (d, J = 8.4 Hz, 8 H, PhH), 7.34 (d, J = 8.5 Hz, 8 H, PhH), 6.56 (d, J = 2.2 Hz, 8 H, PhH), 6.24 (t, J = 2.2 Hz, 4 H, PhH)

**<sup>13</sup>C NMR (methanol-d<sub>4</sub>, 75 MHz, 25 °C, δ ppm)** : 160.4, 147.7, 144.5, 140.8, 132.9, 127.5, 107.0, 103.1, 65.9

**Infrared (cm<sup>-1</sup>)** : 3334, 1714, 1596, 1487, 1337, 1197, 1148, 998, 814, 669

**MALDI-TOF** : [M]<sup>+</sup> Calculated : 752.241 ; Found : 752.500

**Elemental analysis** : C<sub>49</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub> (752.24) 5 H<sub>2</sub>O Calculated : C 69.82 H 5.50 ; Found : C 69.29 H 4.98

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 32.8482(13) Å	α = 90°
	b = 7.0555(2) Å	β = 128.8150(10)°
	c = 25.7963(18) Å	γ = 90°
Volume	4658.3(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Crystal size	0.07 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.59 to 28.29°.	
Reflections collected	21732	
Independent reflections	5685 [R(int) = 0.0343]	

Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	5685 / 0 / 262
Goodness-of-fit on $F^2$	1.052
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0609, wR2 = 0.1757



### *5-bromo-2-methoxybenzaldehyde*

To a stirred solution of 2-methoxybenzaldehyde (5 g) in acetic acid (100 mL) was added dropwise 20.2 mL of bromine (1.2 eq.). The reaction mixture was kept under agitation during one hour. Then the mixture was poured into a concentrated aqueous solution of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 mL) and the precipitate was filtered, washed with water and dried under vacuum to afford 5-bromo-2-methoxybenzaldehyde as a yellowish solid (6.8 g, 86%).

(*J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 1385)

### *2-methoxy-5-(pyridin-4-yl)benzaldehyde*

The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. To a stirred solution of 5-bromo-2-methoxybenzaldehyde (500 mg), pyridin-4-ylboronic acid (343 mg) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (300 mg) in DME/H<sub>2</sub>O (15 mL, 3:1 v:v) was added Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> (5% mol, 85 mg). The reaction mixture was refluxed during three hours. Back to room temperature, the mixture was extracted three times with ethyl acetate and the residue obtained was purified by chromatography over a silica gel (ethyl acetate) to afford the desired product as brownish oil (412 mg, 83%).

(*Tetrahedron Letters*, 2010, **51**, 709)



The reaction was conducted under a nitrogen atmosphere. To a stirred solution of tert-butylacetic acid (1.95 ml, 15 mmol) in CH<sub>3</sub>CN (5 ml) was added dropwise Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> (0.46 ml, 1.60 mmol). The mixture was stirred gently during 5 min at room temperature, and introduced in a 10 ml Teflon liner. The Teflon liner was then put into a metallic PARR digestion bomb at 100 °C during three days. Back to room temperature, the mixture was immediately transferred into a large glass vial closed with a polyethylene cap and then set aside to crystallize. After one day, large colorless crystals suitable for X-ray Diffraction were recovered by filtration, washed several times with CH<sub>3</sub>CN and then dried under air at room temperature to afford Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OOCCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>16</sub> as a crystalline solid (480 mg, 96%).

**Empirical formula :** C<sub>96</sub>H<sub>176</sub>O<sub>40</sub>Ti<sub>8</sub>

**<sup>1</sup>H NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 1.03 (s, 72 H, OOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>), 1.04 (s, 72 H, OOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>), 1.05 (s, 9 H, HOOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>), 2.15 (s, 16 H, OOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>), 2.23 (s, 2 H, HOOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>), 2.25 (s, 16 H, OOCCH<sub>2</sub>C(Me)<sub>3</sub>)

**ESI-MS :** [M + Na]<sup>+</sup> Calculated : 2375.75 ; Found : 2375.75

**Elemental analysis :** C<sub>49</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub> (752.24) 5 H<sub>2</sub>O Calculated : C 69.82 H 5.50 ; Found : C 69.29 H 4.98

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Pn	
Unit cell dimensions	a = 17.2829(10) Å	α = 90°
	b = 12.5964(7) Å	β = 96.258(2)°
	c = 31.950(2) Å	γ = 90°
Volume	6914.0(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.00 to 28.28°.	
Reflections collected	65106	
Independent reflections	31164 [R(int) = 0.0714]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	31164 / 48 / 1311	

Goodness-of-fit on  $F^2$  1.256  
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.1033$ ,  $wR_2 = 0.2565$

*Ti<sub>2</sub>(cat)<sub>4</sub>(DMA)<sub>2</sub>*

In a small glass vial, a solution of  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3)_{16}$  (30 mg, 0.013 mmol) in ethanol (1.5 ml) was added to a solution of catechol (44 mg, 0.416 mmol) in dimethylacetamide (1.5 ml) resulting in an immediate dark red coloration of the medium. The vial was closed with a screw cap and heated at 100 °C overnight. Small dark red crystals were recovered by filtration, washed with dimethylacetamide and dried under reduced pressure to afford  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{DMA})_2$  as a microcrystalline red solid (22 mg, 66%).

**Empirical formula :**  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ti}_2$

**<sup>13</sup>C CP-MAS NMR (75.5 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 18.55, 37.48, 38.78, 109.43, 111.92, 113.27, 118.81, 122.26, 122.83, 154.14, 154.99, 158.77, 161.37, 174.09

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 1610, 1483, 1478, 1465, 1407, 1245, 1205, 875, 811, 758, 741, 642, 629, 615

**Elemental analysis :**  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{Ti}_2$  (702.12) Calculated : C 54.72 H 4.88 N 3.99 ; Found : C 54.51 H 5.13 N 3.99

***Ti<sub>2</sub>(cat)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub>***

A similar method as the one described for the synthesis of Ti<sub>2</sub>(cat)<sub>4</sub>(DMA)<sub>2</sub> was used to obtain Ti<sub>2</sub>(cat)<sub>4</sub>(DMF)<sub>2</sub> as a crystalline red solid by replacing the mixture dimethylacetamide/ethanol (1/1) with dimethylformamide/tetrahydrofuran (1/1) (24 mg, 70%).

**Empirical formula :** C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>

**<sup>13</sup>C CP-MAS NMR (75.5 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 33.75, 38.61, 110-116, 119.49, 121.30, 124.13, 155.61, 157.98, 161.03, 164.42

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 1654, 1475, 1468, 1462, 1428, 1357, 1243, 1203, 875, 808, 755, 745, 709, 645, 629, 604

**Elemental analysis :** C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> (674.30) Calculated : C 53.44 H 4.48 N 4.15 ; Found : C 52.88 H 4.81 N 4.73

*Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pyr)<sub>8</sub>*

The reaction was conducted under air. In a 10 mm O.D. glass tube was suspended Ti<sub>2</sub>(cat)<sub>4</sub>(DMA)<sub>2</sub> (100 mg, 0.14 mmol) in pyridine (7.5 ml). The tube was sealed under vacuum and heated at 100 °C for one week. Back to room temperature, small dark red crystals were isolated by filtration and dried under reduced pressure to afford Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pyr)<sub>8</sub> (53%).

**Empirical formula :** C<sub>88</sub>H<sub>72</sub>O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub>

**<sup>1</sup>H NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 500 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 8.42 (Pyr-*H*, broad s), 7.54 (Pyr-*H*, broad s), 7.18 (Cat-*H*, dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 4 H), 7.12 (Pyr-*H*, broad s), 6.60 (Cat-*H*, complex, 8 H), 6.50 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.39 (Cat-*H*, complex, 12 H), 5.98 (Cat-*H*, dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 4 H)

**<sup>13</sup>C NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 125 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 159.1, 157.2, 155.5, 153.7, 148.9, 136.5, 123.7, 120.7, 120.0, 119.9, 119.7, 119.4, 117.5, 115.0, 112.1

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 1604, 1475, 1442, 1437, 1291, 1254, 1212, 1149, 1102, 1069, 1040, 1012, 905, 880, 820, 770, 742, 696, 669, 649, 624, 602

**Elemental analysis :** C<sub>88</sub>H<sub>72</sub>O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub> (2168.24) 2 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N Calculated : C 50.59 H 3.55 N 6.02 ; Found : C 50.60 H 3.76 N 6.21

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I-4	
Unit cell dimensions	a = 18.8962(3) Å	α = 90°
	b = 18.8962(3) Å	β = 90°
	c = 16.0089(6) Å	γ = 90°
Volume	5716.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.09 x 0.08 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.16 to 29.08°.	
Reflections collected	39869	
Independent reflections	7313 [R(int) = 0.0417]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7313 / 0 / 385	

Goodness-of-fit on  $F^2$  1.035  
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]  $R_1 = 0.0388$ ,  $wR_2 = 0.0646$

***Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(phpyr)<sub>8</sub>***

The reaction was conducted under air. In a small glass vial, to a solution of Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pyr)<sub>8</sub> (5 mg, 0.0023 mmol) dissolved in 0.750 mL of CHCl<sub>3</sub> was added a slight excess of 4-phenylpyridine (phpyr, 3 mg, 0.019 mmol) in 0.250 mL of CHCl<sub>3</sub>. The reaction mixture was agitated during few seconds and the set aside to crystallize by slow vapor diffusion of diethyl ether. Small dark red crystals were recovered by filtration and dried under vacuum during one night to afford Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(phpyr)<sub>8</sub> in quantitative yield (6 mg).

**Empirical formula :** C<sub>136</sub>H<sub>104</sub> O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub>

**<sup>1</sup>H NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 500 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 8.40 (phpyr-*H*, broad s), 7.30 (phpyr-*H*, broad s), 7.22 (phpyr-*H*, broad s), 7.10 (Cat-*H*, broad , 4 H), 6.66 (Cat-*H*, complex, 8 H), 6.58 (Cat-*H*, broad, 8 H), 6.45 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.34 (Cat-*H*, complex, 4 H), 5.97 (Cat-*H*, complex, 4 H)

**<sup>13</sup>C NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 125 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 159.5, 157.7, 156.1, 154.2, 150.1, 149.1, 137.6, 129.9, 129.4, 127.3, 121.8, 121.3, 120.9, 120.4, 120.1, 119.9, 118.0, 115.5, 112.5

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 1614, 1477, 1255, 1212, 1100, 1018, 881, 744, 698, 628, 504, 440

**Elemental analysis :** C<sub>136</sub>H<sub>104</sub> O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub> (2777.03) 1 CHCl<sub>3</sub> Calculated : C 56.81 H 3.65 N 3.87 ; Found : C 56.37 H 4.05 N 4.00

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4(1)/a	
Unit cell dimensions	a = 29.1802(10) Å	α = 90°
	b = 29.1802(10) Å	β = 90°
	c = 16.1450(6) Å	γ = 90°
Volume	13747.2(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Crystal size	0.06 x 0.03 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.40 to 30.05°.	
Reflections collected	51412	
Independent reflections	9678 [R(int) = 0.0991]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	



Data / restraints / parameters	9678 / 0 / 447
Goodness-of-fit on $F^2$	1.005
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0829, wR2 = 0.1402

*Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(aldpyr)<sub>8</sub>*

A similar procedure as the one described for the synthesis of  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(phpyr)_8$  was used by replacing 4-phenylpyridine with 2-methoxy-5-(pyridin-4-yl)benzaldehyde (aldpyr). Small dark red crystals (7 mg) were recovered in quantitative yield by filtration and dried under vacuum.

**Empirical formula :**  $C_{152}H_{120}O_{44}N_8Ti_{10}$

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 2950, 1734, 1681, 1604, 1579, 1475, 1426, 1389, 1273, 1251, 1212, 1177, 1124, 1100, 1069, 1053, 1012, 906, 810, 744, 673, 502, 473, 428

**Elemental analysis :**  $C_{152}H_{120}O_{44}N_8Ti_{10}$  (3241.31) 3  $CHCl_3$  Calculated : C 51.72 H 3.44 N 3.11 ; Found : C 51.68 H 3.57 N 3.19

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4(1)/a	
Unit cell dimensions	a = 31.272(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 31.272(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.6882(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	15342(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.61 to 27.55°.	
Reflections collected	33930	
Independent reflections	8798 [R(int) = 0.0699]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8798 / 0 / 521	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.1172, wR2 = 0.2389	

***Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pico)<sub>8</sub>***

A similar procedure as the one described just above was used by replacing 2-methoxy-5-(pyridin-4-yl)benzaldehyde with 4-picoline (pico). Small dark red crystals (5 mg) were quantitatively recovered by filtration and dried under vacuum.

**Empirical formula :** C<sub>96</sub>H<sub>88</sub>O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub>

**<sup>1</sup>H NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 500 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 8.11 (Pico-*H*, broad s), 7.13 (Cat-*H*, dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 4 H), 6.63 (Cat-*H*, complex, 8 H), 6.51 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.46 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.41 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.34 (Cat-*H*, complex, 4 H), 6.17 (Pico-*H*, broad s), 5.94 (Cat-*H*, dd, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.1 Hz, 4 H)

**<sup>13</sup>C NMR (dichloromethane-d<sub>2</sub>, 125 MHz, 25 °C, δ ppm) :** 159.4, 157.5, 155.9, 154.1, 149.9, 148.2, 124.5, 120.3, 120.2, 120.1, 120.0, 119.8, 117.9, 115.4, 112.3, 21.0

**Infrared (cm<sup>-1</sup>) :** 3065, 1618, 1575, 1473, 1438, 1291, 1253, 1212, 1100, 1018, 900, 818, 773, 740, 675, 663, 624, 589, 540, 514, 489, 430

**Elemental analysis :** C<sub>96</sub>H<sub>88</sub>O<sub>28</sub>N<sub>8</sub>Ti<sub>10</sub> (2280.46) 1 CHCl<sub>3</sub> Calculated : C 48.55 H 3.74 N 4.67 ; Found : C 48.50 H 3.85 N 4.66

**Crystal data :**

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 15.6659(9) Å	α = 100.258(2)°
	b = 18.9579(11) Å	β = 103.693(2)°
	c = 23.2236(13) Å	γ = 106.655(2)°
Volume	6191.9(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.16 to 27.21°.	
Reflections collected	26308	
Independent reflections	26308 [R(int) = 0.0541]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	26308 / 0 / 1431	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0720, wR2 = 0.1603	

*General procedure for the synthesis of  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_x(\text{bpy})_y]_{\infty}$  polymers*

To a stirred solution of  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  (50 mg) in  $\text{CHCl}_3$  (7 mL) was added dropwise under agitation the appropriate amount of 4,4'-bipyridine dissolved in  $\text{CHCl}_3$  (3 mL). The precipitate was filtered, washed several times with  $\text{CHCl}_3$  and then dried under vacuum during one night before analysis.

*General procedure for the synthesis of P4VPTiXX% polymers*

To a stirred solution of P4VP (60 mg) in  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) was added dropwise under agitation the appropriate amount of  $\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8$  dissolved in  $\text{CHCl}_3$  (3 mL). The precipitate was filtered, washed several times with  $\text{CHCl}_3$  and then dried under vacuum during one night before analysis. When no precipitate was formed, the solvent was removed by evaporation under vacuum and the residue was dried before analysis.





---

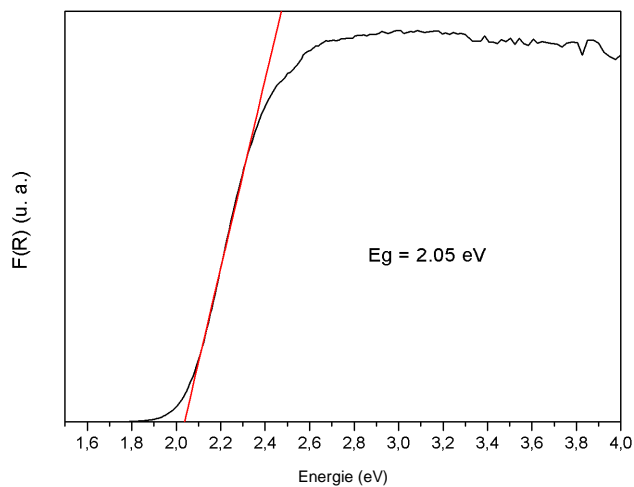
# ANNEXES

---

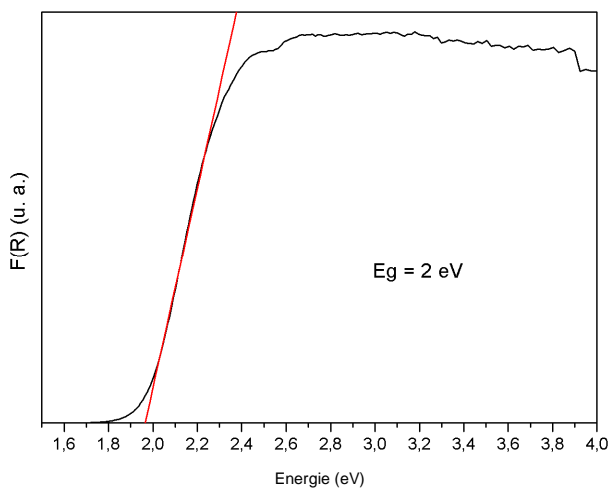




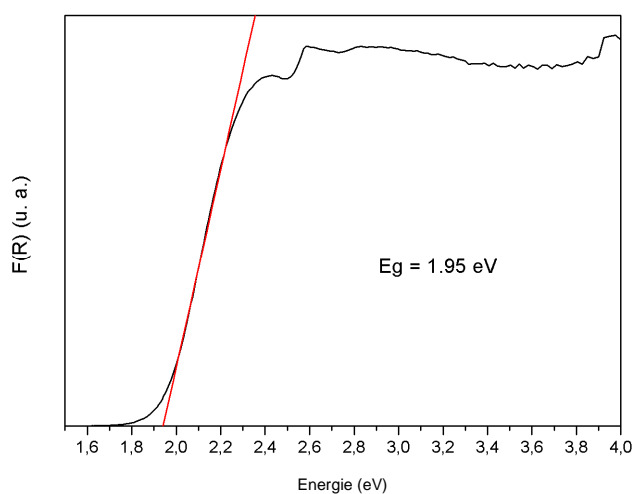
## ANNEXE 1



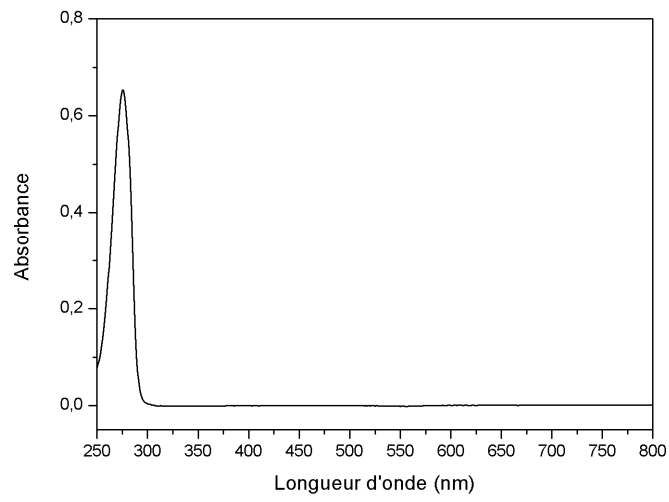
Détermination du seuil d'absorption du polymère hybride P4VPTi20% par analyse graphique.



Détermination du seuil d'absorption du polymère hybride P4VPTi33% par analyse graphique.



Détermination du seuil d'absorption du polymère hybride P4VPTi50% par analyse graphique.

**ANNEXE 2**

Spectre UV-visible du catéchol enregistré dans l'eau ( $C = 10^{-5}$  M).





---

# **ABBREVIATIONS**

---



---

Å : angström	<sup>i</sup> PrOH : isopropanol
ATG : analyse thermogravimétrique	IR : infrarouge
bpy : 4,4'-bipyridine	λ : longueur d'onde
°C : degré Celsius	L, mL : litre, millilitre
cat : catecholato	M : molarité
CHCl <sub>3</sub> : chloroforme	MeOH : méthanol
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> : dichlorométhane	MHz : mégahertz
CH <sub>3</sub> CN : acétonitrile	min : minute
CSD : Cambridge Structural Database	mol, mmol : mole, millimole
DFT : Density Functional Theory	m/z : rapport masse sur charge
DMA : diméthylacétamide	nm : nanomètre
DMF : diméthylformamide	NBB : nanobuilding block
DMSO : diméthylsulfoxyde	P4VP : poly(4-vinylpyridine)
DOSY : diffusion ordered spectroscopy	pico : picoline
DRX : diffraction des rayons X	pyr : pyridine
DSC : calorimétrie différentielle à balayage	pyrald : 2-méthoxy-5-(pyridine-4-yl)benzaldéhyde
éq. : équivalent	RMN : résonance magnétique nucléaire
EtOH : éthanol	s : seconde
eV : électron-volt	THF : tétrahydrofurane
fig. : figure	u.a. : unite arbitraire
g, mg : gramme, milligramme	UV-vis : ultraviolet-visible
h : heure	









---

# COMMUNICATIONS

---



## **Communication par affiche**

« Vers la conception de matériaux hybrides colorés à base de titane(IV) »

C. Chaumont, E. Huen, C. Huguenard, P. Mobian et M. Henry

GECOM CONCOORD, 2012, Métabief, France.

## **Communication orale**

« Step-by-step synthesis of new titanium-based hybrid materials with visible light absorption properties »

C. Chaumont, P. Mobian et M. Henry

GECOM CONCOORD, 2014, Saint-Cirq Lapopie, France.









---

# **PUBLICATIONS**

---



**« Synthesis, topology and energy analysis of crystalline resorcinol-based oligophenylene molecules with various symmetries »**

C. Chaumont, P. Mobian, N. Kyritsakas et M. Henry, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 6845-6862.

**« Toward colored reticular titanium-based hybrid networks: evaluation of the reactivity of the  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCCH}_2\text{Bu}^t)_{16}]$  wheel with phenol, resorcinol and catechol »**

C. Chaumont, E. Huen, C. Huguenard, P. Mobian et M. Henry, *Polyhedron*, 2013, **57**, 70-76.

**« Structural investigation of pyridinecarboxylato titanium(IV) complexes: an uncommon monomeric octacoordinated complex vs a hexaprismatic architecture »**

J. L. Fenton, A. Laaroussi, P. Mobian, C. Chaumont, G. Khalil, C. Huguenard et M. Henry, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 357-363.

**« An unprecedented high nuclearity catecholato-based Ti(IV)-architecture bearing labile pyridine ligands »**

C. Chaumont, P. Mobian et M. Henry, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 3416-3419.

**« Titanium oxo-clusters derivatized from the  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_{12}(\text{cat})_8(\text{pyr})_8]$  complex: structural investigation and spectroscopic studies of light absorption »**

C. Chaumont, A. Chaumont, N. Kyritsakas, G. Rogez, P. Mobian et M. Henry, *en préparation*

**« Thermal behavior of 1D NH•••O hydrogen-bonded cocrystals based on bisresorcinol units viewed through topological, energetic and Hirshfeld surface analysis »**

C. Chaumont, G. Khalil, P. Mobian, N. Kyritsakas et M. Henry, *en préparation*







# Vers la conception de matériaux hybrides colorés à base de titane(IV)

## Résumé

Le domaine de la science des matériaux et plus particulièrement celui des matériaux hybrides suscite un intérêt croissant en raison de leurs nombreuses applications. Dans ce travail, deux stratégies synthétiques ont été considérées pour la synthèse de matériaux hybrides.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à une approche de synthèse directe en faisant réagir des ligands organiques de type oligophénylène avec de l'isopropoxyde de titane. Malheureusement, ces réactions ont conduit à la précipitation de solides amorphes ne permettant pas la caractérisation de ces produits.

Dans une seconde partie, une approche de synthèse séquentielle qui consiste à synthétiser un objet précondensé pouvant s'auto-assembler dans un second temps avec des ligands organiques a été proposée. Cette approche nous a conduits à synthétiser une nouvelle brique de formule  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  et de trois dérivés de formules analogues  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr')_8$  ( $pyr'$  = pyridines substituées) obtenus par échange de ligands. Ces complexes, qui présentent des propriétés d'absorption dans le visible, ont été étudiés par spectroscopie d'absorption UV-vis et grâce à des calculs théoriques. Puis nous avons utilisé le motif  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8]$  pour générer des matériaux hybrides *via* des substitutions de ligands par des molécules polytopiques comme la 4,4'-bipyridine et la poly(4-vinylpyridine).

## Mots clés

Matériaux hybrides, approche séquentielle, oligophénylène, alcoxyde de titane,  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ , absorption dans le visible, gap HOMO-LUMO, oxo-cluster, poly(4-vinylpyridine).

## Résumé en anglais

In the field of materials science, hybrid materials are of crucial importance due to their numerous applications. In this work, two strategies were considered to synthesize such hybrid materials.

In a first part, we have tackled a one step synthetic approach by reacting resorcinol-based oligophenylene organic ligands with titanium isopropoxide. Unfortunately, these reactions led to amorphous solids and no further structural information concerning these precipitates was obtained.

In a second part, we have described a sequential approach which first concerns the preparation of pre-ordered systems that are, in a second step, self-assembled with organic linkers. Thus, our approach deals with the preparation of a new building block formulated as  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$  and three derivatives formulated as  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr')_8$  ( $pyr'$  = substituted pyridine) obtained by ligands exchange. These complexes exhibit visible light absorption properties that were studied through UV-vis absorption spectroscopy and theoretical calculations. Then, the  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8]$  motif was used to generate hybrid materials *via* ligands substitutions with polytopic ligands such as 4,4'-bipyridine and poly(4-vinylpyridine).

## Mots clés

Hybrid materials, sequential approach, oligophenylene, titanium alkoxide,  $Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8$ , visible light absorption, HOMO-LUMO gap, oxo-cluster, poly(4-vinylpyridine).