

# À la recherche de $\text{Ti}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ . 1. Synthèse et analyse structurale de composés issus des réactions de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ avec $\text{TiCl}_4$ , $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ et $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$ , de $\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$ avec $\text{TiCl}_4$ et de $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ avec $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Hamidi Moulay el Mustapha et Jean-Louis Pascal\*

Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, URA CNRS 79, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, 34095 Montpellier Cédex 5 (France)

(Reçu le 17 mai 1991; accepté le 30 juillet 1991)

## Abstract

By reacting HOTf (OTf =  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) with  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ , and  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$ ;  $\text{NO}_2\text{OTf}$  with  $\text{TiCl}_4$ ; and  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  with  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , the following molecules can be prepared:  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ ,  $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ ,  $\text{TiCl}_{0.75}(\text{OTf})_{3.25}$ ,  $[(\text{NO}_2)_2\text{Ti}(\text{OTf})_6]$  and  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$ . Thermal degradation of some of these products leads to oxo complexes such as  $[(\text{NO}_2)(\text{NO})][\text{TiO}(\text{OTf})_4]$ ,  $[\text{NO}]_{0.75}[\text{TiO}_{0.625}(\text{OTf})_{3.5}]$  and  $\text{TiO}_x(\text{OTf})_y$ .

The IR and Raman spectra for  $\text{TiCl}_x(\text{OTf})_y$  complexes are consistent with previous results. In  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ , the OTf group is tridentate whilst it is bidentate and bridging in the two other chloro complexes.  $\text{TiO}_x(\text{OTf})_y$  and  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$  are polymeric molecules with monodentate and (or) bridging bidentate OTf groups and TiOTi bridges in the oxo complexes.

In the nitril or (and) nitrosyl salts, OTf is monodentate.  $[\text{Ti}(\text{OTf})_6]^{2-}$  is monomeric while the other anions are polymeric with TiOTi bridges.

## Introduction

Parmi les complexes de titane(IV) où l'on ne rencontre que des bases faibles ou très faibles (dures ou très dures selon la systématique de Pearson [1]) comme ligands ne sont bien connus que  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  [2] et  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  [3]. Il semblait intéressant d'isoler  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$  (OTf =  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) dans lequel [OTf], alternative de choix pour  $[\text{ClO}_4]$ , est selon les classifications une base intermédiaire entre  $\text{NO}_3$  et  $\text{ClO}_4$ .

Les premiers triflato complexes de titane(IV) ont été préparés par Nofhle et Cady [4]. Ce travail a été repris par Aubke *et al.* [5] et Schmeisser *et al.* [6]. Aucun de ces auteurs n'a obtenu  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$ , seuls  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ ,  $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$  et  $\text{TiCl}(\text{OTf})_3$  ont été isolés, la dernière stoechiométrie demeurant cependant aléatoire. Alors que notre travail était en cours, Verma *et al.* ont publié la synthèse de  $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_2(\text{OTf})_2$  [7].

Des tentatives pour préparer  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$  sont présentées dans les lignes suivantes. Les réactions de HOTf ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) avec  $\text{TiCl}_4$  ont été reprises, elles conduisent aux mêmes résultats que les précédents auteurs. Sont également décrites les réactions de HOTf avec  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  et  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

ainsi que celles de  $\text{NO}_2\text{OTf}$  avec  $\text{TiCl}_4$  et  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  avec  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ . Une première étude structurale est effectuée à partir des données de la spectroscopie de vibration.

## Partie expérimentale

### *Produits de base*

$\text{HOTf}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  et  $\text{TiCl}_4$  sont des produits commerciaux de pureté > 98% (Merck, Fluka, Aldrich). Ils sont distillés sous pression réduite avant leur utilisation et conservés dans des ampoules munies de robinets, sous vide (1,33 Pa) ou sous azote 'U' (< 5 ppm en  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$ ).  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  est stocké sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

$\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , 97% (Fluka) est utilisé sans purification préalable. Sa grande viscosité ne permet pas de le distiller, il est transvasé dans les réacteurs, en boîte à gant, sous azote 'U'.

$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  est préparé selon Field et Hardy [8] en faisant réagir  $\text{N}_2\text{O}_5$  sur  $\text{TiCl}_4$  dans  $\text{CCl}_4$ .  $\text{N}_2\text{O}_5$  est préparé selon Rousselet [9],  $\text{CCl}_4$  est un produit Merck pour spectroscopie conservé sur tamis moléculaire 4 Å.  $\text{NO}_2\text{OTf}$  est synthétisé par action de  $\text{N}_2\text{O}_5$  sur  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  suivant une méthode décrite pour la préparation de  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$  [9].

$\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  est obtenu par réaction de  $\text{TiCl}_4$  avec  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  [3]. Comme  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  ce produit peut être obtenu parfaitement pur après sublimation.

### *Mode opératoire*

Etant donné l'hygroscopicité des produits de base et des complexes isolés, les expériences sont réalisées sur une rampe à vide déjà décrite [10] et les échantillonnages sont effectués en boîte à gant très sèche.

D'une façon générale on place le produit à faire réagir dans un réacteur. On distille sur ce produit le réactif [ $\text{HOTf}$  ou (et)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ ]. Les proportions de produits, les temps et températures de réaction sont donnés dans le Tableau 1. Les détails relatifs à chaque préparation apparaissent dans la discussion. Périodiquement les gaz issus des réactions sont pompés, ils peuvent être piégés dans une cellule IR afin de suivre et comprendre les réactions [11]. Des pesées successives, des analyses spectroscopiques permettent également de contrôler les synthèses. Certains produits sont obtenus par dégradation thermique des complexes précédents, on opère classiquement sous vide dynamique [10].

### *Méthodes analytiques*

L'analyse chimique des produits a été effectuée en partie par le Service Central d'Analyse du CNRS [12]. Cependant, au laboratoire, il est possible d'analyser l'ion triflate grâce à un titrage acide-base [13] ou une électrode spécifique [14].

Les spectres de vibration sont enregistrés en infrarouge sur un appareil IRTF Bomem Michelson ou un Bomem DA8, en Raman sur un Dilor couplé

TABLEAU 1

Synthèses, caractéristiques et analyse chimique de quelques complexes triflato titane et titanate

Produits de base	Réactifs	Proportions	T(°C)	Temps	Produits obtenus	Caractéristiques	Analyse chimique <sup>b</sup>		
							Ti	OTf	Cl
TiCl <sub>4</sub>	HOTf	2:1	20	10 min	TiCl <sub>3</sub> OTf	solide jaune	15,40 (15,78)	48,82 (49,13)	35,51 (35,07)
TiCl <sub>3</sub> OTf	-	-	73-80	15 h	TiCl <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub>	solide jaune	11,24 (11,48)	72,22 (71,41)	17,30 (17,01)
TiCl <sub>4</sub>	HOTf + AnTf	excès HOTf	20-100	16 h	TiCl <sub>0,75</sub> (OTf) <sub>3,25</sub>	solide jaune vacuolaire	7,45 (8,48)	87,48 (87,12)	5,06 (4,40)
TiCl <sub>4</sub>	HOTf + AnTf	Excès HOTf	100-115	4 jours	TiO <sub>0,875</sub> (OTf) <sub>2,25</sub>	solide jaune	11,30 (12,05)	83,89 (84,41)	
Ti(ClO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	HOTf + AnTf	1:4:1	10-15	15 h	TiO <sub>2</sub> (OTf) <sub>y</sub>	solide blanc		<sup>d</sup>	
Ti(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	HOTf + AnTf <sup>e</sup>	1:8:2	20	4 h	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti(OTf) <sub>6</sub>	solide blanc	4,95 (4,63)	86,42 (86,47)	
TiCl <sub>4</sub>	NO <sub>2</sub> OTf	1:6 (ou 8)	20	4 h	(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti(OTf) <sub>6</sub>	solide blanc		<sup>e</sup>	
(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ti(OTf) <sub>6</sub>	-	-	105	15 h	(NO <sub>2</sub> )(NO)Ti(OTf) <sub>4</sub>	solide blanc	6,73 (6,55)	81,80 (82,79)	
(NO <sub>2</sub> )(NO)Ti(OTf) <sub>4</sub>	-	-	146	15 h	(NO) <sub>0,75</sub> TiO <sub>0,625</sub> (OTf) <sub>3,5</sub>	solide blanc	7,92 (7,95)	86,47 (86,64)	
(NO) <sub>0,75</sub> TiO <sub>0,625</sub> (OTf) <sub>3,5</sub>	-	-	212	15 h	TiO(OTf) <sub>2</sub>	solide blanc	13,99 (13,23)	81,90 (82,95)	
Ti(OEt) <sub>4</sub>	AnTf	1:2	20	2 h <sup>f</sup>	Ti(OEt) <sub>2</sub> (OTf) <sub>2</sub>	solide blanc	10,60 (10,98)	67,19 (68,36)	

<sup>a</sup>Dans CCl<sub>4</sub><sup>b</sup>% massique, les valeurs ( ) sont les valeurs théoriques.<sup>c</sup>La réaction est stoppée dès qu'un précipité blanc apparaît.<sup>d</sup>Les données Raman [cf. spectre 2(c)] confirment la formation d'un oxotriflato complexe. 0,2547 g de Ti(ClO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> donnent 0,2809 g de produit ce qui correspond à TiO<sub>0,65</sub>(OTf)<sub>3</sub> (attendu 0,2874 g).<sup>e</sup>Selon la spectroscopie Raman.<sup>f</sup>HOTf: CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H; AnTf: (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O.

à un analyseur multicanaux Tracor ou à un ordinateur PC; les échantillons sont excités grâce à un laser Spectra Physics à Argon ionisé (raie verte 5145 Å ou raie bleue 4880 Å). Pour l'IR les composés sont pressés entre 2 faces en silicium (clivage 111, épaisseur 1 mm) placées dans un porte échantillon étanche [11]. Pour le Raman les produits sont scellés dans des tubes en pyrex de faible épaisseur de diamètre 4 ou 8 mm.

Lorsque certains composés comme  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$  donnent des phénomènes de fluorescence parasite très intenses sur tout le domaine spectral, en spectroscopie Raman, on utilise un appareillage couplé au spectromètre Bome DA8 signalé plus haut. Les échantillons sont alors excités grâce à un laser YAGCVI qui émet à 10640 Å.

Malgré toutes nos tentatives nous n'avons pu obtenir de spectre de poudre X exploitables en utilisant un goniomètre automatisé permettant, notamment, les accumulations de données [15]; ceci est dû à la très mauvaise cristallinité des complexes isolés.

## Résultats et discussions

### Synthèses

Les principaux résultats sont donnés dans le Tableau 1.

#### Réactions $\text{TiCl}_4 + \text{HOTf}$

Ces réactions sont analogues à celles décrites par les précédents auteurs [4–6]. On aboutit à des résultats similaires ou voisins. Par exemple dans ce travail le taux final de substitution des chlorures est supérieur à celui donné par Schmeisser *et al.* [6]. Si l'on essaye de poursuivre les réactions à des températures supérieures à 100 °C et (ou) en prolongeant les temps de réaction il y a destruction du groupement triflate et formation d'oxotriflate titane.

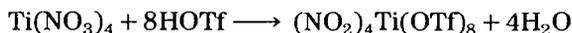
#### Réaction $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4 + \text{HOTf}$

Dans un travail précédent [13] on a montré que le groupement [OTf] pouvait substituer le groupement [ClO<sub>4</sub>] puisque OTf<sup>-</sup> est plus basique que ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (pK<sub>a</sub> respectifs de HClO<sub>4</sub> et HOTf anhydre: -18 [16] -14 [17]). On a pu ainsi préparer facilement les triflates de Ni et Co à partir des complexes perchlorato anhydres correspondant. Lorsqu'on effectue le mélange  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4 + \text{HOTf}$  la réaction est lente, après une nuit d'agitation on a obtenu un précipité blanc qui s'est avéré être un oxotriflatotitane. Ce résultat, bien que décevant, n'est pas surprenant car  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4$  s'est révélé être un oxydant très puissant [3].

#### Réaction $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4 + \text{HOTf}$

Cette réaction tient compte: (i) des résultats précédents acquis lors des réactions  $\text{M}(\text{NO}_3)_n$  avec un agent perchloratant [18]; (ii) de la basicité et du pouvoir oxydant moindre de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> par rapport à ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>; et (iii) du

comportement de  $\text{NO}_3^-$  en milieu acide très fort et sa transformation en  $\text{NO}_2^+$  [19]. Avec  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  la réaction devrait s'écrire:



Pour éviter l'hydratation parasite et destructive, on ajoute dans le milieu  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  en quantité stoechiométrique, cependant, quelle que soit la réaction, on aboutit au maximum à  $(\text{NO}_2)_2\text{Ti}(\text{OTf})_6$ . Une partie des  $\text{NO}_3^-$  n'est pas transformée en  $\text{NO}_2^+$  et donne directement  $\text{HNO}_3$  comme le révèle l'analyse des gaz en IR. Malgré les précautions il se forme aussi  $\text{H}_3\text{OOTf}$  (non réactif comme les hydrates supérieurs dans  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  mais celui-ci peut être chassé par sublimation dès 60 °C.

#### *Réaction $\text{TiCl}_4 + \text{NO}_2\text{OTf}$*

La préparation de  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$  s'effectuant selon la réaction:  $\text{TiCl}_4 + \text{N}_2\text{O}_5$  ( $\text{NO}_2\text{NO}_3$ ) dans  $\text{CCl}_4$ , il semblait logique d'étudier la réaction  $\text{TiCl}_4 + \text{NO}_2\text{OTf}$  dans  $\text{CCl}_4$  en vue de préparer  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$ . Les résultats sont analogues à ceux obtenus lors de la réaction  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4 + \text{HOTf}$ . Cependant si aucune précaution n'est prise on peut avoir d'emblée des phénomènes d'oxydo-réduction parasite avec formation de  $\text{NO}^+$  et synthèse de complexes de type  $[(\text{NO}_2^+)_n(\text{NO}^+)_m][(\text{TiO}_x(\text{OTf})_{6-2x}^{(n+m)-}]$

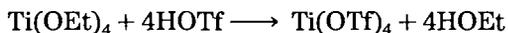
#### *Dégradation thermique de $[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$*

Lors de l'étude des perchlorato métallates de nitrile [18] il a été montré qu'il était possible de chasser  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$  par sublimation à  $T > 80$  °C et obtenir les perchlorato métal correspondants (cas des complexes de Ni et Co).  $\text{NO}_2\text{OTf}$  ayant des propriétés voisines de celles de  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$ , il semblait logique de tenter l'opération de dégradation thermique de  $(\text{NO}_2)_2\text{Ti}(\text{OTf})_6$ . Il est stable jusqu'à 100 °C puis se décompose progressivement. Il y a formation dans un premier stade d'un oxosel de nitrile et de nitrosyle puis d'un oxosel de nitrosyle et finalement à  $T > 200$  °C d'un oxo triflato métal.

Il est donc impossible suivant cette voie d'obtenir  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$ .

#### *Réaction de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ avec $\text{HOTf}$ , $\text{NO}_2\text{OTf}$ et $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$*

$\text{Ti}(\text{OEt})_4$  semblait un bon candidat pour la synthèse de  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$ . On espérait la réaction



l'alcool formé pouvant être éliminé par simple pompage. Cette réaction est cependant nettement plus complexe car  $\text{HOTf}$  réagit avec  $\text{HOEt}$  pour donner  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OTf}$  et des produits résultants de la deshydratation de  $\text{HOEt}$  par  $\text{HOTf}$  comme l'ont montré Gramstad et Haszeldine [20]. Dans notre cas, on obtient des mélanges complexes qu'il est difficile de fractionner étant donné leur viscosité et toute élévation de température  $> 60$  °C entraîne une carbonisation.

La réaction de  $\text{NO}_2\text{OTf}$  sur  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  est extrêmement violente, elle conduit à un produit violet caractéristique de la formation de  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , ces résultats n'ont pu être exploités.

La seule réaction positive a été celle de  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  sur  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ . Bien que très inerte comme  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  [21]  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  s'est révélé, dans ce cas, un bon agent triflatant. Ceci a été confirmé dans une publication récente de Verma *et al.* [7] et lors de la préparation de  $\text{SeO}(\text{OTf})_2$  [31]. La réaction  $\text{Ti}(\text{OEt})_4 + (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$  doit être contrôlée très étroitement et stoppée dès qu'un précipité blanc apparaît; poursuivie au delà, le précipité blanc disparaît et il se forme une huile visqueuse jaunâtre dont la coloration s'assombrit au fil du temps, dénotant ainsi une réaction parasite de HOTf sur les groupements ethyl. Bien qu'une analyse qualitative dénote sans ambiguïté la présence de triflates, ces huiles sont inexploitable. Seul le composé blanc formé initialement a pu être caractérisé:  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$ . Les difficultés pour substituer totalement les groupements [OEt] peuvent s'expliquer par la forme polymère de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  [22].

### *Étude structurale par spectroscopie de vibration*

D'une façon générale, les interprétations sont effectuées sur la base des données de la littérature pour les triflates, les complexes triflato [5, 13, 27, 30, 31c, 32, 35], les perchlorates et les complexes perchlorato [10, 11, 18, 23, 34]. Les raisonnements reposent essentiellement sur les résultats de la spectroscopie Raman. ( $\text{O}_t$  = oxygène terminal non lié;  $\text{O}_p$  = oxygène de pont lié au métal).

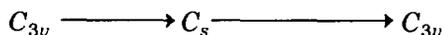
#### *TiCl<sub>3</sub>OTf [Fig. 1(a)]*

L'analyse structurale de ce composé a déjà été effectuée par Aubke *et al.* par spectroscopie de vibration [5]. Cependant nous reviendrons ici sur l'interprétation des spectres afin d'apporter quelques précisions supplémentaires.

La raie à  $1035 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de  $\nu_s(\text{SO})$  dans  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  pourrait laisser présager de l'existence de l'entité ionique  $\text{TiCl}_3^+$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  cela n'est pas possible car: (i) il n'apparaît aucune raie entre  $300$  et  $350 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de  $\nu(\text{CS}) + \delta(\text{CF}_3)$  ( $320 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\rho_r(\text{OTf})$  ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ); et (ii) si  $\text{TiCl}_3^+$  se formait il devrait vraisemblablement être polymère (comme  $\text{HgCl}^+$  dans  $\text{HgClClO}_4$  [23] par exemple) afin que Ti soit dans un environnement octaédrique. La présence de ponts  $\text{TiClTi}$  se traduirait par des raies Raman à des fréquences inférieures à  $390 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{TiCl}_4)$  [24] or les fréquences observées sont supérieures:  $436\text{--}457 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci est caractéristique de l'ajout d'un ligand sur le groupement  $[\text{TiCl}_n]$  et du raccourcissement des liaisons  $\text{TiCl}$  terminales. Ces considérations conduisent à étudier les formes covalentes  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ .

Les raies à  $1035$  et à  $1069 \text{ cm}^{-1}$  peuvent caractériser un groupement OTf bidenté [ $\nu_s, \nu_{as}(\text{SO}_p)$ ]. Ceci implique un environnement 5 autour de Ti peu fréquent mais possible puisqu'il a été trouvé dans des alcoolates de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  [22] dans des complexes de  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  [25] et  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  [26]. Cependant comme on n'observe aucune raie entre  $300$  et  $310 \text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CS}) + \delta(\text{CF}_3)$ ] l'hypothèse d'un groupement OTf bidenté dans  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$  est à rejeter.

Les fréquences des raies à 393 et 1064  $\text{cm}^{-1}$  sont comparables à celles observées pour les complexes de Ni, Co et Cd dans lesquels le groupement OTf est tridenté pontant (un groupement chélatant impliquerait des contraintes géométriques trop importantes [27]). Ceci avec les 3 chlores conduit à un environnement octaédrique, normal, autour de Ti. La raie à 1035  $\text{cm}^{-1}$  peut s'expliquer par l'effet de corrélation:



symétrie de OTf                      symétrie maximale de  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$

Dans la légende de la Fig. 1(a) sont reportées les principales attributions, on y remarquera celles effectuées pour les raies entre 186 et 270  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de valence  $\text{TiO}_n$ . Des structures dimères ou polymères peuvent décrire  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$  [Fig. 6(a) et (b)].

#### *$\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ [Fig. 1(b)]*

Le domaine des vibrations de valence est complexe. Les raies autour de 1036  $\text{cm}^{-1}$  pourraient caractériser  $\nu_s(\text{SO})$  dans  $\text{OTf}^-$ . Ceci implique l'existence de  $\text{TiCl}_2^+$ . Un raisonnement analogue à celui établi plus haut pour  $\text{TiCl}_3^+$  permet de rejeter cette hypothèse.

Les 3 groupes de raies entre 990 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  ne peuvent être attribuées qu'à des groupements OTf bidentés, leur multiplicité peut s'expliquer par: (i) des effets en phase et hors de phase; (ii) un effet de corrélation au sein du cristal (qu'il n'est pas possible d'expliciter en l'absence de données radiocristallographiques; et (iii) l'existence de deux types de groupements bidentés, l'un étant plus fortement lié que l'autre, caractérisés respectivement par les raies à 1051–1096  $\text{cm}^{-1}$  et 993–1036  $\text{cm}^{-1}$ .

Une attribution générale des raies est donnée dans la légende de la Fig. 1(b). Le composé est un polymère avec des groupements OTf pontants [Fig. 2(c)].

#### *$\text{TiCl}_{0,75}(\text{OTf})_{3,25}$ [Fig. 1(c)]*

Bien que de mauvaise qualité, les spectres peuvent être interprétés sur la base d'un complexe polymère comportant à la fois des groupements OTf monodentés et bidentés. Les raies caractéristiques sont, dans le domaine des vibrations de valence ( $\text{cm}^{-1}$ ):

monodenté: 869–931:  $\nu_s(\text{SO}_p)$ ; 1145:  $\nu_s(\text{SO}_i)$ ; 1247:  $\nu_s, \nu_{as}(\text{CF}_3)$ ; 1379:  $\nu_{as}(\text{SO}_i)$   
 bidenté: 990:  $\nu_{as}(\text{SO}_p)$ ; 1072:  $\nu_s(\text{SO}_p)$ ; 1247:  $\nu_s, \nu_{as}(\text{CF}_3)$ ; 1379:  $\nu(\text{SO}_i)$

Les autres attributions sont données dans la légende de la Fig. 1(c).

On note une progression logique des fréquences  $\nu(\text{TiCl})$  lorsque le taux de substitution en [OTf] croit: 446  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ , 457  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ , 464  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{TiCl}_{0,75}(\text{OTf})_{3,25}$  (fréquences moyennes).

#### *$\text{TiO}_{0,875}(\text{OTf})_{2,25}$ , $\text{TiO}(\text{OTf})_2$ et complexe issu de la réaction*

#### *$\text{Ti}(\text{ClO}_2)_4 + \text{HOTf}$ [Fig. 3(a), (b) et (c)]*

Pour les trois complexes apparaissent des raies intenses autour de 700  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des vibrations de valence de ponts  $\text{TiOTi}$  [24, 34a].

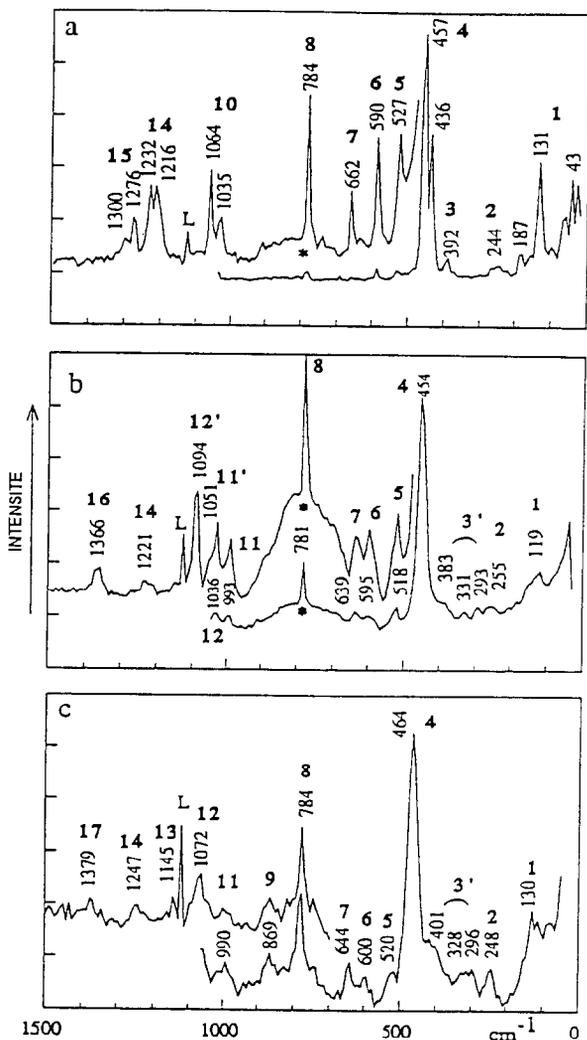


Fig. 1. Spectres Raman de (a)  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$ ; (b)  $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ ; et (c)  $\text{TiCl}_{0.75}(\text{OTf})_{3.25}$ . 1. Réseau +  $\delta(\text{TiO}_n)$ ; 2.  $\nu(\text{TiO}_n) + \rho_t(\text{CF}_3)$ ; 3.  $\nu(\text{CS}) + \rho_w(\text{SO}_3)(t)$ ; 3'.  $\nu(\text{CS}) + \rho_w(\text{SO}_3)$  (b) et (m); 4.  $\nu_s(\text{TiCl})$ ; 5.  $\nu_{as}(\text{TiCl}) + \delta_{as}(\text{CF}_3)$ ; 6.  $\delta_s(\text{SO}_3)$ ; 7.  $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ ; 8.  $\delta_s(\text{CF}_3) + \nu(\text{CS})$ ; 9.  $\nu(\text{SO}_p)$  (m); 10.  $\nu_s(\text{SO}_p)$  (t); 11 et 11'.  $\nu_{as}(\text{SO}_p)$  (b); 12 et 12'.  $\nu_s(\text{SO}_p)$  (b); 13.  $\nu_s(\text{SO}_t)$  (m); 14.  $\nu_s, \nu_{as}(\text{CF}_3)$ ; 15.  $\nu_{as}(\text{SO}_t)$  (t); 16.  $\nu_{as}(\text{SO}_t)$  (b); 17.  $\nu_{as}(\text{SO}_t)$  (m. b) (cf. texte). \*Fluorescence parasite; L: raie parasite du plasma; m: monodenté; b: bidenté; t: tridenté;  $\text{O}_p$ : oxygène pontant lié au métal;  $\text{O}_t$ : oxygène terminal libre.

On relève, en outre, des raies autour de 990 et 1090  $\text{cm}^{-1}$  attribuables à  $\nu_s, \nu_{as}(\text{SO}_p)$  d'un groupement bidenté pontant. Pour le complexe obtenu à partir de  $\text{Ti}(\text{ClO}_4)_4 : \text{TiO}_{0.5}(\text{OTf})_3$  et avec  $\text{TiO}_{0.875}(\text{OTf})_{2.25}$  existent également des groupements OTf monodentés [928  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_s(\text{SO}_p)$ ; 1101, 1142  $\text{cm}^{-1}$ :  $\nu_s(\text{SO}_t)$ ]. Des modèles simples d'arrangement structuraux sont donnés sur

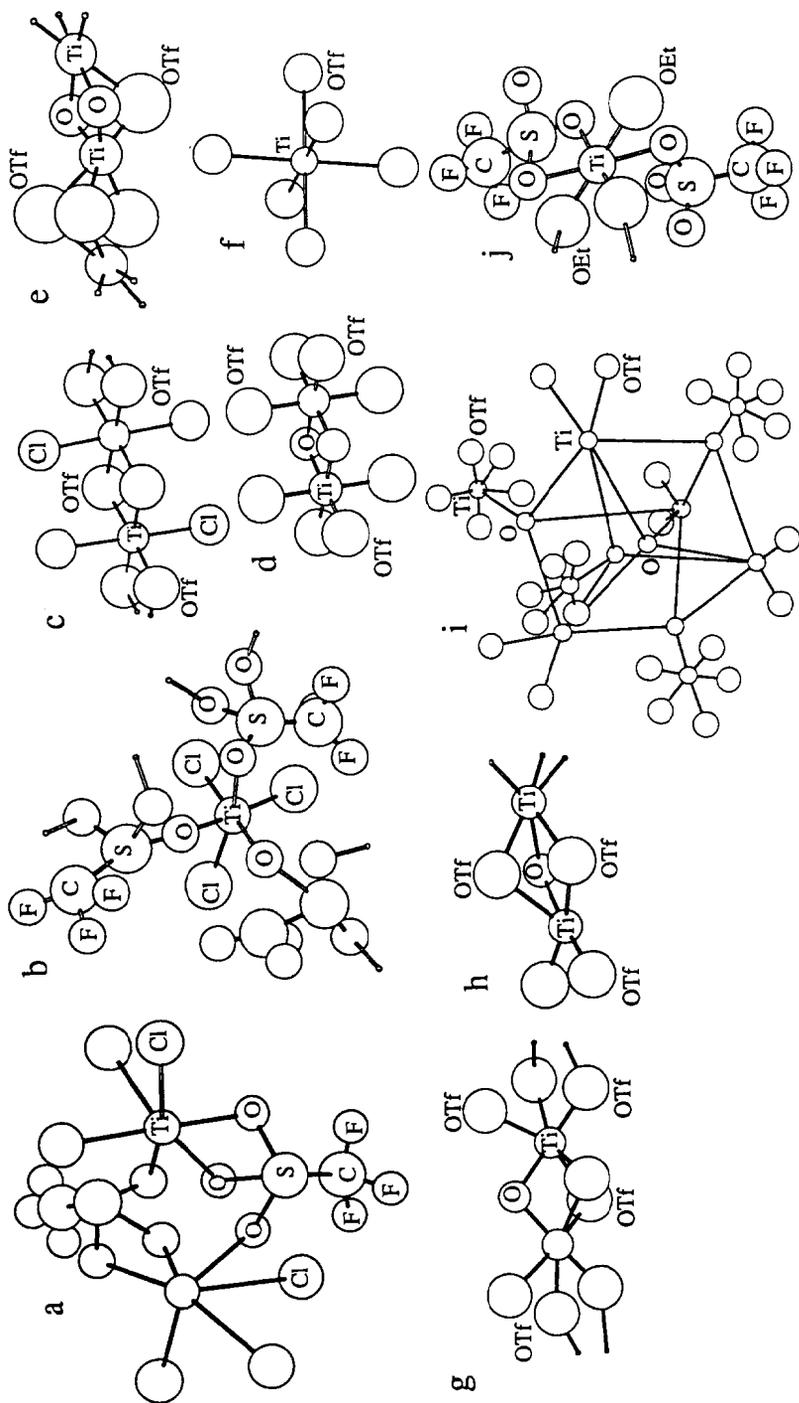


Fig. 2. Structures possibles de quelques complexes triflatotitane et titanates: (a)  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$  dimère; (b)  $\text{TiCl}_3\text{OTf}$  polymère; (c)  $\text{TiCl}_2(\text{OTf})_2$ ; (d)  $[\text{TiO}(\text{OTf})_2]^-$ ; (e)  $\text{TiO}(\text{OTf})_2$ ; (f)  $[\text{Ti}(\text{OTf})_6]^{2-}$ ; (g)  $\text{TiO}_5(\text{OTf})_3$ ; (h)  $\text{TiO}_5(\text{OTf})_3$ ; (i)  $[\text{TiO}_{0.625}(\text{OTf})_{2.25}]^{0.75}$ ; (j)  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$ .

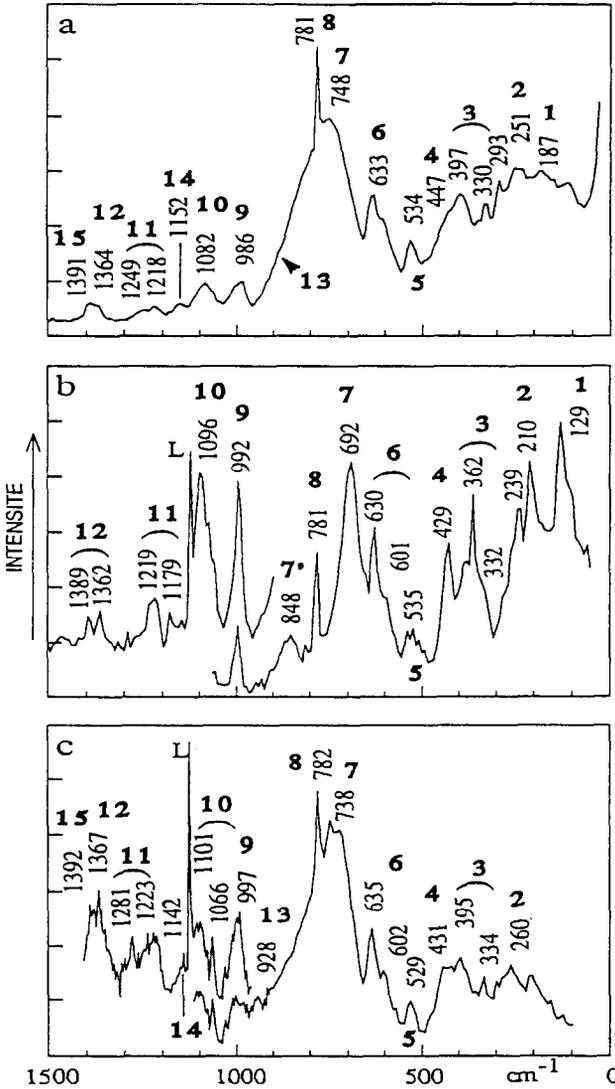


Fig. 3. Spectres Raman de (a)  $\text{TiO}_{0.875}(\text{OTf})_{2.25}$ ; (b)  $\text{TiO}(\text{OTf})_2$ ; et (c)  $\text{TiO}_{0.5}(\text{OTf})_3$ . 1. Réseau +  $\delta(\text{TiO}_6)$ ; 2.  $\nu(\text{TiO}_6)$  +  $\rho_t(\text{CF}_3)$ ; 3.  $\nu(\text{TiO}_6)$  +  $\nu(\text{CS})$  +  $\rho_w(\text{SO}_3)$ ; 4.  $\rho_t(\text{SO}_3)$  (b); 5.  $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 6.  $\delta$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ ; 7 et 7'.  $\nu(\text{TiOTi})$ ; 8.  $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$  +  $\nu(\text{CS})$ ; 9 et 10.  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_p)$  (b); 11.  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$  (m, b); 12.  $\nu(\text{SO}_2)$  (b); 13.  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_p)$  (m); 14.  $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$  (m); 15.  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  (m).

la Fig. 2. On pourrait aussi considérer des molécules plus complexes comportant un squelette de base de type rutile (comme celui rencontré dans la famille  $\text{Ti}_6\text{O}_4\text{Cl}_x(\text{ClO}_4)_{16-x}$  [34] sur lequel viennent se greffer des groupements OTf. L'existence simultanée de groupements OTf monodentés et bidentés est concevable car cela a été observé dans des complexes parents obtenus avec des perchlorates tels ceux cités plus haut ou dans  $\text{Sn}_3\text{O}_2\text{Cl}_4(\text{ClO}_4)_4$  [26].

$[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$  [Figs. 4(a) et 5(a)]

Sur les spectres on note: (i) des raies et bandes relatives à  $\text{NO}_2^+$ :  $1407 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ),  $2378 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{as}$ ) et  $3748 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s + \nu_{as}$ ); (ii) des raies autour de  $940$ ,  $1152$  et  $1374 \text{ cm}^{-1}$  caractéristiques d'un groupement OTf monodenté fortement lié à Ti; et (iii) l'absence de raies intenses entre  $1000$ – $1100 \text{ cm}^{-1}$

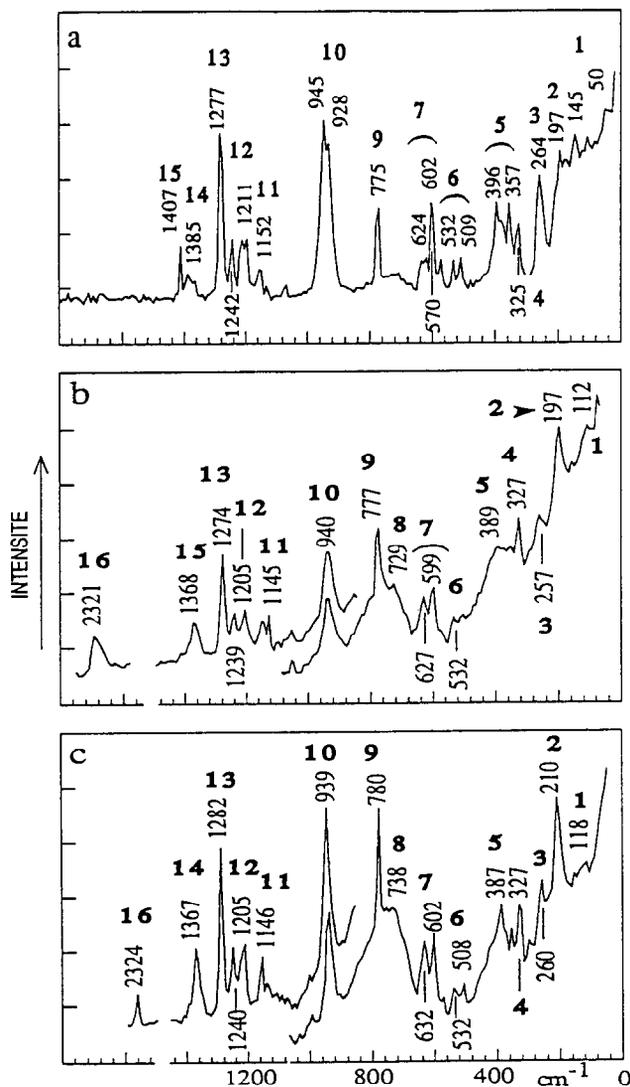


Fig. 4. Spectres Raman de (a)  $[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$ ; (b)  $[(\text{NO}_2)(\text{NO})][\text{TiO}(\text{OTf})_4]$ ; et (c)  $[(\text{NO})_{0.75}][\text{TiO}_{0.625}(\text{OTf})_{3.5}]$ . 1. Réseau +  $\delta(\text{TiO}_6)$ ; 2.  $\nu_s(\text{TiO}_6) + \rho_t(\text{CF}_3)$ ; 3.  $\rho_t(\text{OTf})$ ; 4.  $\nu(\text{CS}) + \delta_s(\text{CF}_3)$ ; 5.  $\rho_w(\text{CF}_3) + \rho_t(\text{SO}_{2t}) + \nu_{as}(\text{TiO}_6)$ ; 6.  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ ; 7.  $\delta(\text{SO}_{2t}) + \rho(\text{SO}_{2t})$ ; 8.  $\nu(\text{TiOTf})$ ; 9.  $\delta_s(\text{CF}_3) + \nu(\text{CS})$ ; 10.  $\nu(\text{SO}_p)$ ; 11.  $\nu_s(\text{SO}_2)$ ; 12.  $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ ; 13.  $\nu_s(\text{CF}_3)$ ; 14.  $\nu_{as}(\text{SO}_2)$ ; 15.  $\nu_s(\text{NO}_2^+)$ ; 16.  $\nu(\text{NO}^+)$ .

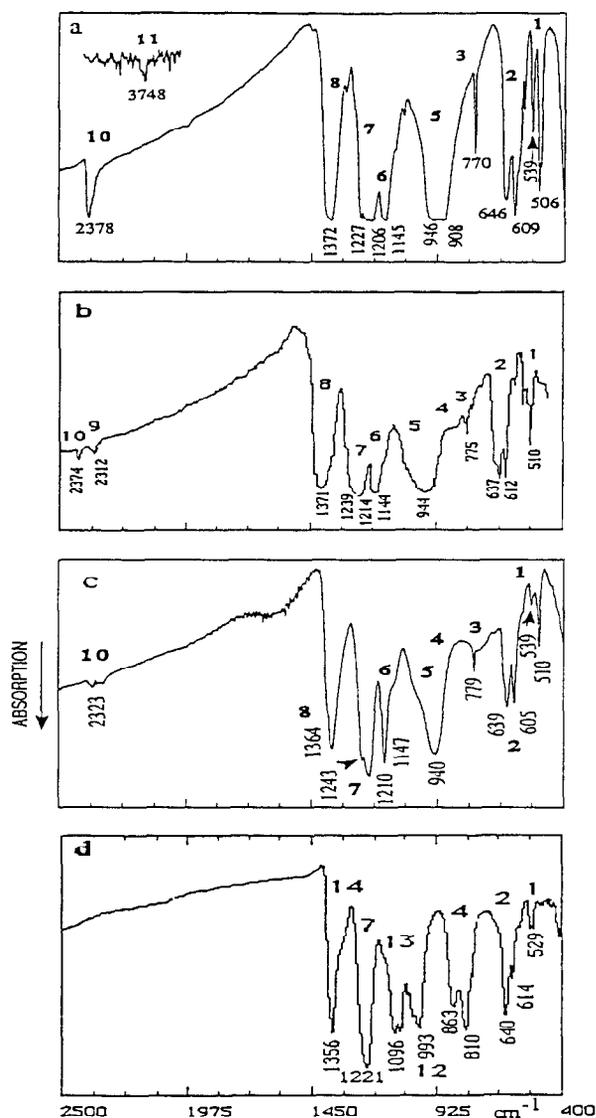


Fig. 5. Evolution de  $[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$ , sous vide dynamique, en fonction de la température. Spectres IR de (a)  $[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$ ; (b)  $[(\text{NO}_2)(\text{NO})][\text{TiO}(\text{OTf})_4]$ ; (c)  $[(\text{NO})_{0,75}][\text{TiO}_{0,625}(\text{OTf})_{3,5}]$ ; et (d)  $\text{TiO}(\text{OTf})_2$ . 1.  $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 2.  $\delta(\text{SO}_2)$  (m, b); 3.  $\nu(\text{CS}) + \delta_s(\text{CF}_3)$ ; 4.  $\nu_{\text{as}}(\text{TiO})$ ; 5.  $\nu(\text{SO}_p)$ ; 6.  $\nu_s(\text{SO}_2)$  (m); 7.  $\nu_s, \nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ; 8.  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$  (m); 9.  $\nu(\text{NO}^+)$ ; 10.  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^+)$ ; 11.  $\nu_s + \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^+)$ ; 12.  $\nu_s(\text{SO}_p)$  (b); 13.  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_p)$  (b); 14.  $\nu(\text{SO}_2)$  (b).

pouvant décrire les vibrations de valence symétrique  $\nu(\text{SO})$  de groupements OTf ionique ou bidenté.

Le composé isolé est donc un sel parfaitement défini: l'hexatriplatotitanate de nitryle et non le mélange  $\text{M}(\text{OTf})_n, x(\text{NO}_2\text{OTf})$  comme cela a été obtenu jusqu'à présent lorsqu'on a essayé de préparer des sels [28]. Bien que

constituant un handicap pour l'obtention de  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$  ce résultat n'en est pas moins intéressant car il est rare de trouver ce type d'engagement dans des solides où seul le ligand OTf est présent. OTf monodenté est parfaitement caractérisé dans HOTf anhydre et son anhydride [13, 29], existe dans  $\text{B}(\text{OTf})_3$  en solution dans  $\text{CCl}_4$  [30], et dans de nombreux composés comportant simultanément des bases organiques ligands [31]. Dans  $\text{SeO}(\text{OTf})_2$  [32] c'est un monodenté pseudo bidenté.

L'ion  $\text{Ti}(\text{OTf})_6^{2-}$  est une entité isolée où Ti est dans un environnement octaédrique [Fig. 2(d)] sa symétrie maximum pourrait être  $C_{2h}$  mais les dédoublements observés ne sont pas en faveur d'une telle symétrie maximum puisque les règles de sélection déduites d'une corrélation  $C_{3v} \rightarrow C_s \rightarrow C_{2h}$  ne les prévoient pas.

La multiplicité des raies peut également provenir de la symétrie du cristal mais en l'absence de données radiocristallographiques il est impossible d'effectuer des propositions.

La complexité du domaine  $326\text{--}396\text{ cm}^{-1}$  s'explique par la présence simultanée des vibrations du squelette  $\text{TiO}_6$  et des vibrations  $\nu(\text{CS})$  et de déformations OTf.

Une attribution générale est donnée dans la légende de la Fig. 4.

*[ $(\text{NO}_2)(\text{NO})$ ]/ $[\text{TiO}(\text{OTf})_4]$  et  $(\text{NO})_{0.75}\text{TiO}_{0.625}(\text{OTf})_{3.5}$  [Figs. 4(b), 4(c), 5(b) et 5(c)]*

Le composé préparé lors de la 1ère étape de la dégradation thermique de  $(\text{NO}_2)_2\text{Ti}(\text{OTf})_6$  est un sel mixte de nitryle et de nitrosyle comme l'indiquent la raie à  $2321\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{NO}^+)$ ] et les bandes IR à  $2374\text{ cm}^{-1}$  et  $2312\text{ cm}^{-1}$  [respectivement  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2^+)$  et  $\nu(\text{NO}^+)$ ] si la dégradation thermique se poursuit  $\text{NO}_2^+$  disparaît totalement au profit de  $\text{NO}^+$ .

Dans les deux composés le groupement OTf est monodenté et a une force d'engagement analogue à celle notée dans  $(\text{NO}_2)_2\text{Ti}(\text{OTf})_6$ .

Les raies autour de  $730\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de valence  $\text{TiOTi}$ . Une interprétation complète du spectre apparaît dans la légende de la Fig. 4.

Des structures possibles sont données sur la Fig. 2. Ce ne sont que des hypothèses conformes aux données de la spectroscopie de vibration. D'autres arrangements sur la base d'un squelette rutile pourraient être envisagés.

*$\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$  [Fig. 6(b)]*

La présence de deux ligands comportant des vibrations dans un même domaine  $900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , rend l'interprétation du spectre délicate. Cependant les acquis précédents pour les triflates et les données de la littérature pour les alcoolates [24, 33] conduisent aux raisonnements suivants.

Les raies à  $939$ ,  $1122\text{--}1157$  et  $1340\text{--}1451\text{ cm}^{-1}$  peuvent caractériser un groupement monodenté dans la molécule. Cependant certaines d'entre elles sont également attribuables aux vibrations du groupement OEt:  $939\text{ cm}^{-1}$ :  $\rho_t(\text{CH}_3)$ ;  $1157\text{ cm}^{-1}$ :  $\nu(\text{CC})$ ; et  $1451\text{ cm}^{-1}$ :  $\delta(\text{CH}_3)$ . Bien que le spectre de  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  [Fig. 6(a)] présente une raie intense à  $1078\text{ cm}^{-1}$  attribuée à

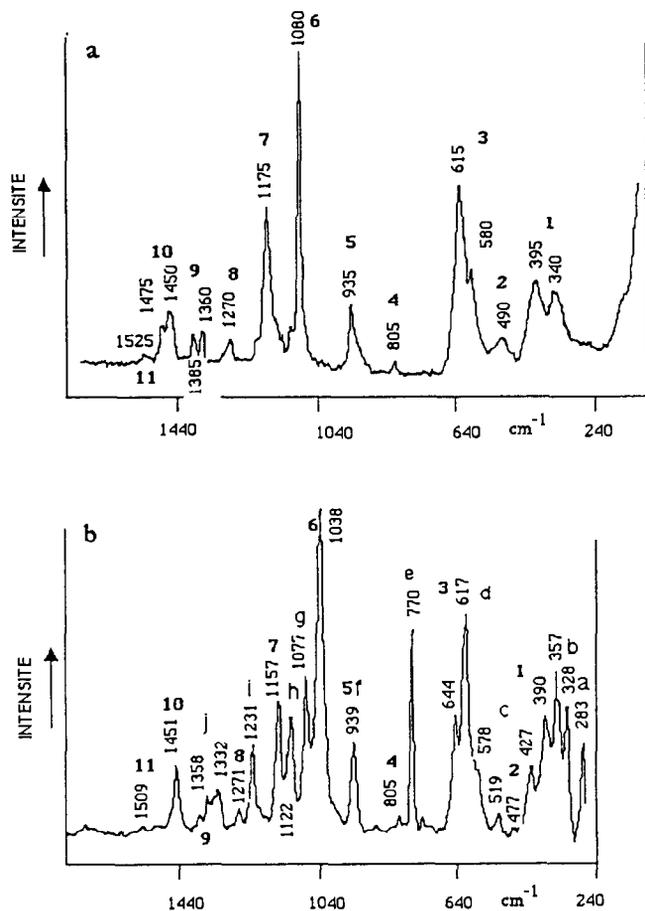


Fig. 6. Spectres Raman de (a)  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  et (b)  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$ . 1,  $\delta_s, \delta_{as}(\text{TiO}_n)$ ; 2.  $\delta(\text{CCO})$ ; 3.  $\nu_s, \nu_{as}(\text{TiO})$ ; 4.  $\rho_r(\text{CH}_2)$ ; 5.  $\rho_r(\text{CH}_3)$ ; 6.  $\nu(\text{CO})$ ; 7.  $\nu(\text{CC})$ ; 8.  $\rho_w(\text{CH}_2)$ ; 9.  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ ; 10.  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ; 11.  $\delta(\text{CH}_2)$ ; (a)  $\rho(\text{OTf})$  (m); (b)  $\nu(\text{CS})$  (m, b); (c)  $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ ; (d)  $\delta(\text{SO}_2)$  (m, b); (e)  $\delta_s(\text{CF}_3) + \nu(\text{CS})$ ; (f)  $\nu(\text{SO}_p)$  (m); (g)  $\nu(\text{SO}_p)$  (b); (h)  $\nu_s(\text{SO}_2)$  (m); (i)  $\nu_s, \nu_{as}(\text{CF}_3)$ ; (j)  $\nu(\text{SO}_2)$  (m, b).

$\nu(\text{CO})$ , il semble que pour  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$  cette raie decrive  $\nu(\text{SO}_p)$  d'un groupement OTf bidenté,  $\nu(\text{CO})$  du groupement OEt étant alors localisée à  $1038 \text{ cm}^{-1}$ . L'abaissement de fréquence correspond à un allongement de la liaison C–O, il peut être expliqué par un effet de masse ou de répulsion électronique créé par le ligand OTf. Un déplacement analogue est noté pour  $\nu(\text{CC})$  qui passe de  $1175 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  à  $1157 \text{ cm}^{-1}$  dans  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$ ; ces considérations effectuées, on peut attribuer l'ensemble des raies observées comme proposé sur la légende de la Fig. 6.

L'existence simultanée de groupements OTf monodenté et bidenté permet de tracer un modèle polymère dans lequel Ti est dans un environnement octaédrique [Fig. 2j].

## Conclusion

Bien que la synthèse de  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$  n'ait pu être réalisée ce travail a permis de: (i) préparer quelques nouveaux complexes triflato dont pour la première fois, à notre connaissance, le sel complexe défini:  $[(\text{NO}_2)_2][\text{Ti}(\text{OTf})_6]$ ; et (ii) de préciser la structure moléculaire de la plupart des complexes isolés sur la base des données de la spectroscopie de vibration.

L'échec de la préparation de  $\text{Ti}(\text{OTf})_4$  ne pourrait s'expliquer que par l'encombrement stérique du groupement OTf. Il n'a, semble-t-il, aucun fondement chimique. Cela incite à poursuivre les investigations en choisissant de nouveaux ligands à substituer autour de Ti et en cherchant de nouveaux agents triflatants plus efficaces.

## Remerciements

HMM remercie le gouvernement Marocain pour l'octroi d'une bourse d'études. Les auteurs apprécient les conditions matérielles et financières offertes par le CNRS. Ils remercient Mme J. Potier pour des discussions fructueuses, Mrs J. Roziere, B. Mula et F. Favier pour leur aide dans l'utilisation des logiciels graphiques et Mr B. Bonnet pour l'enregistrement du spectre Raman de  $\text{Ti}(\text{OEt})_2(\text{OTf})_2$  sur Bomen DA8.

## Bibliographie

- 1 R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, 100 (1990) 403, et références citées.
- 2 C. D. Gardner et S. C. Walwork, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1496.
- 3 M. Fourati, M. Chaabouni, C. H. Belin, M. Charbonnel, J. L. Pascal et J. Potier, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1386.
- 4 R. E. Nofle et G. H. Cady, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2182.
- 5 J. R. Dalziel, R. D. Klett, P. A. Yeats et F. Aubke, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 231.
- 6 M. Schmeisser, P. Sartori et B. Lippsmeir, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 868.
- 7 D. G. Niyogi, S. Singh, S. Gill et R. D. Verma, *J. Fluorine Chem.*, 48 (1990) 421.
- 8 B. O. Field et C. J. Hardy, *J. Chem. Soc.*, (1963) 5278.
- 9 D. Rousselet, *Thèse*, Faculté des Sciences de Montpellier, Montpellier, 1978.
- 10 J. L. Pascal, J. Potier et C. S. Zhang, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, (1985) 297.
- 11 J. L. Pascal, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1978.
- 12 Service Central d'Analyse du CNRS, BP 22, 69390 Vernaison (France).
- 13 K. Boumizane, *Thèse*, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier 1989, et références citées.
- 14 F. Favier et J. L. Pascal, *Analyst (London)*, 116 (1991) 479.
- 15 F. Favier et J. L. Pascal, *C.R. Acad. Sci., Ser. II*, 311 (1990) 1487.
- 16 J. Potier et A. Potier, résultats non publiés.
- 17 G. A. Olah, G. K. Surya-Prahash et J. Sommer, dans G. A. Olah, G. K. Surya-Prahash et J. Sommer (eds.), *Superacids*, Wiley, New York, 1986, et les références citées.
- 18 C. S. Zhang, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1984.
- 19 R. N. Kust et F. R. Duke, *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3338.

- 20 T. Gramstad et R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.*, (1957) 4069.
- 21 A. C. Pavia, *Rev. Chim. Miner.*, 7 (1970) 471.
- 22 (a) D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 15 (1972) 259;  
(b) C. Sanchez et J. Livage, *New J. Chem.*, 14 (1990) 513, et références citées.
- 23 M. Fourati, M. Chaabouni, J. L. Pascal et J. Potier, *Can. J. Chem.*, 65 (1987) 2783.
- 24 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin, 1966.
- 25 R. J. Gillespie et I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, 1990.
- 26 C. Belin, M. Chaabouni, J. L. Pascal, J. Rozière et J. Potier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1980) 105.
- 27 K. Boumizane, M. H. Herzog, D. J. Jones, J. L. Pascal, J. Potier et J. Rozière, *Polyhedron*, sous presse.
- 28 H. M. El Mustapha et J. L. Pascal, résultats non publiés.
- 29 G. A. Olah, O. Farooq, S. M. F. Farnia et J. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2560.
- 30 E. L. Varetti, *Spectrochim. Acta*, 44 (1988) 2145.
- 31 (a) G. R. Fravenhoff, S. R. Wilson et J. R. Shapley, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 78;  
(b) J. Feldman et J. C. Calabresse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 134;  
(c) F. Benetollo, G. Bombieri, K. K. Fonda, A. Polo, J. R. Quagliano et L. M. Vallarino, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1345.
- 32 R. Kapoor, P. Wadhawan, P. Kapoor et J. F. Sawyer, *Can. J. Chem.*, 66 (1988) 2367.
- 33 Y. Euzet, *Thèse*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1979.
- 34 (a) M. Fourati, M. Chaabouni, J. L. Pascal et J. Potier, *J. Mol. Struct.*, 143 (1986) 147;  
(b) M. Fourati, *Thèse*, Faculté des Sciences de Tunis, Sfax, 1989.
- 35 (a) H. Bürger, K. Burczyk et A. Blaschette, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 102;  
(b) Y. Katsuhara, R. Hammaker et D. D. Desmarteau, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 607;  
(c) H. Sutcliffe et A. Thornton, *J. Fluorine Chem.*, 28 (1985) 171.