

50376
1989
167

50376
1989
167

N° d'ordre : 776

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Monique RIGOLE-GUILBERT



**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RMN ^{13}C DE L'ADSORPTION DE
DIENES CONJUGUES SUR DES CATALYSEURS $\text{Cu} / \text{Al}_2\text{O}_3$**

EFFET DU CUIVRE ET INFLUENCE DE LA TEXTURE DU SUPPORT

Soutenue le 23 juin 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :	J. P. BONNELLE	Président et Rapporteur
	F. TRIFIRO	Rapporteur
	J. B. NAGY	Rapporteur
	M. GUELTON	Rapporteur
	M. DELHAYE	Examineur
	J. Cl. ROUSSEL	Examineur
	S. PIETRZYK	Examineur

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S. D04020, de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois.

Je remercie Monsieur le Professeur J. P. BONNELLE, Directeur de ce laboratoire, de m'avoir permis de mener à bien ce travail dans l'équipe des Résonances Magnétiques dirigée par Monsieur M. GUELTON et d'avoir bien voulu en être le rapporteur. Je lui exprime ma profonde gratitude pour avoir accepté la présidence de ce jury.

Monsieur F. TRIFIRO, Professeur à l'Université de Bologne (Italie) a bien voulu examiner de façon approfondie ce travail et en être le rapporteur. Je suis très sensible à l'honneur qu'il me fait en participant au jury et tiens à lui exprimer mes sentiments de profonde reconnaissance.

Monsieur J. B. NAGY, Professeur aux Facultés Notre-Dame de la Paix à Namur (Belgique) a accepté de juger ce travail et d'en être le rapporteur. Je le remercie très sincèrement de l'attention qu'il a portée à ce mémoire, des informations complémentaires qu'il m'a fournies ainsi que des conseils qu'il m'a prodigués.

Cette thèse a été dirigé par Monsieur M. GUELTON, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée et les nombreuses discussions qui m'ont permis de mener ce travail à son terme. Je lui suis particulièrement reconnaissante d'avoir réussi à me faire partager son enthousiasme pour la recherche en général et la R.M.N. en particulier. Je le remercie également pour sa grande disponibilité ainsi que pour le climat chaleureux qu'il a su créer au sein de l'équipe.

Je suis très honorée de la présence, dans ce jury, de Monsieur M. DELHAYE, Directeur d'Institut au CNRS et le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur J. C. ROUSSEL, Ingénieur de Recherche à l'Institut Français du Pétrole, qui a accepté d'analyser et de juger ce mémoire en participant au jury.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur S. PIETRZYK, Maîtres de Conférences à l'ENSC de Lille pour l'aide qu'il m'a apportée dans la partie relative à la texture des solides. Sa grande culture scientifique et son intérêt pour ce travail ont permis une collaboration fructueuse et toujours très agréable que j'ai beaucoup appréciée.

Je voudrais tout particulièrement, remercier Madame G. WROBEL qui m'a apporté tout au long de ce travail un soutien et une aide très précieuse en ce qui concerne la spectroscopie Infra-Rouge. J'ai pu apprécier sa constante disponibilité. Les nombreuses discussions que nous avons eues ont abouti à une valorisation de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je remercie également Monsieur P. LEGRAND, Professeur à l' E.U.D.I.L. avec lequel une collaboration fructueuse a pu s'établir. Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur C. DEPECKER pour la réalisation des spectres Infra-Rouge de nos systèmes catalytiques.

Je tiens à remercier Monsieur B. MOUCHEL Ingénieur d'Etudes à l'U.S.T.L.F.A. qui m'a permis de travailler dans les meilleures conditions expérimentales possibles en R.M.N. grâce à sa grande compétence et à son efficacité. Mes remerciements vont également à Monsieur P. WATKIN qui lui a succédé.

Madame C. GUELTON a contribué à la préparation des catalyseurs ainsi qu'à la détermination des aires spécifiques et des isothermes d'adsorption. Je la remercie de sa collaboration importante à ce travail dans la partie texture des solides.

Je n'oublie pas de remercier Madame C. CHOAIN qui a réalisé la mise au point d'un programme permettant une exploitation correcte des spectres R.M.N. Je lui souhaite la continuation d'une retraite heureuse et que je suppose bien occupée.

M. P. VANDERHEYDEN, D. CLAYES, M. CLEMENT, L. GENGEMBRE et J. C. MARCHAL ont, chacun à leur manière, contribué à la réalisation de ce travail d'un point de vue technique et je les en remercie très sincèrement. J'associe à ces remerciements Monsieur G. MAILLE qui m'a aidée dans le travail du verre.

Je terminerai en remerciant toutes les personnes qui ont travaillé à la dactylographie de cette thèse : Madame N. BREMARD qui m'a fait le grand plaisir de taper l'essentiel du mémoire, Madame C. DESBONNET qui a eu le privilège de réaliser les annexes et Madame M. SENA pour sa collaboration efficace.

Enfin, c'est avec grand plaisir que je remercie Madame L. SAINLEGER qui, avec sa bonne humeur habituelle, m'a aidée à la reproduction et à la finition de ce mémoire.

Il m'est particulièrement agréable d'associer à ces remerciements l'ensemble du laboratoire; que tous trouvent ici l'expression de ma sympathie.

TABLE DES MATIERES

- = 0 0 0 0 0 0 0 = -

	Page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
BIBLIOGRAPHIE.....	5
<u>PREMIERE PARTIE</u> : MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET LIE AU CUIVRE LORS DE L'ADSORPTION DE DIENES CONJUGUES. CORRELATION AVEC LA SELECTIVITE DES CATA- LYSEURS.....	9
INTRODUCTION.....	11
<u>CHAPITRE I</u> : ETUDE DES LARGEURS DE RAIES DES DIENES ADSORBES SUR $Al_2O_3\gamma$ ET $Cu/Al_2O_3\gamma$ EN SPECTROS- COPE R.M.N. ^{13}C	15
I.1. INTRODUCTION.....	15
I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	16
I.2.1. Adsorption de l'isoprène.....	16
I.2.2. Adsorption du pentadiène-1,3 trans.....	35
I.3. DISCUSSION.....	39
I.3.1. Nature de l'adsorption.....	39
I.3.2. Effet du cuivre.....	41
I.4. CONCLUSION.....	48

CHAPITRE II : ETUDE DES GLISSEMENTS CHIMIQUES DE FREQUENCE	
DES DIFFERENTS CARBONES DANS LES DIENES	
ADSORBES SUR $Al_2O_3\gamma$ ET SUR $Cu/Al_2O_3\gamma$.....	51
II.1. INTRODUCTION.....	51
II.2. RESULTATS DES MESURES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES.....	53
II.2.1. Adsorption de l'isoprène.....	53
II.2.2. Adsorption de pentadiène-1,3 trans.....	56
II.2.3. Conclusion.....	57
II.3. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS - CONFRONTATION AVEC	
LES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES.....	57
II.3.1. Choix de l'état de référence.....	58
II.3.2. Nature de l'adsorption.....	61
II.3.3. Effets stériques à l'état adsorbé.....	61
II.3.4. Effets électroniques dans la molécule de pentadiène-1,3 trans	62
II.4. CONCLUSION.....	64
CHAPITRE III : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS EN R.M.N.	
^{13}C ET R.D.I.R.T.F.	
MODELISATION DE L'ADSORPTION D'ISOPRENE.....	67
III.1. INTRODUCTION.....	67
III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ETUDES PAR R.D.I.R.T.F.....	69
III.2.1. Conditions de traitement des échantillons.....	69
III.2.2. Etude infra-rouge de l'isoprène.....	69
III.2.3. Adsorption de l'isoprène sur $Al_2O_3\gamma$ Merck.....	72
III.2.4. Adsorption de l'isoprène sur $Cu/Al_2O_3\gamma$ Merck.....	72
III.3. MODELISATION DE LA PHYSISORPTION D'ISOPRENE SUR $Al_2O_3\gamma$	
MERCK PAR COMPARAISON DES RESULTATS DE R.M.N. ^{13}C	
ET R.D.I.R.T.F.....	74
III.3.1. Apport de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C en vue de la mo-	
délisation de l'adsorption d'isoprène sur $Al_2O_3\gamma$ Merck.....	76
III.3.2. Apport de la spectroscopie R.D.I.R.T.F.. Confrontation avec	
les résultats de R.M.N. ^{13}C.....	77

III.4. MODELISATION DE L'ADSORPTION D'ISOPRENE SUR Cu/Al ₂ O ₃ γ	82
III.4.1. Attribution de la bande d'absorption à 1510-1515 cm ⁻¹ ..	82
III.4.2. Données bibliographiques sur les complexes π formés lors de l'adsorption d'oléfines sur différents oxydes.....	84
III.4.3. Modèles d'adsorption de l'isoprène sur Cu/Al ₂ O ₃ γ Merck.	86
III.5. CONCLUSION.....	88

<u>CHAÎTRE IV</u> : CORRELATION DES RESULTATS OBTENUS PAR R.M.N. ¹³ C ET R.D.I.R.T.F. AVEC LA SELECTIVITE OBSERVEE DANS L'HYDROGENATION DES DIENES	93
IV.1. INTRODUCTION.....	93
IV.2. ACTIVITE ET SELECTIVITE DU CATALYSEUR Cu/Al ₂ O ₃ γ DANS L'HYDROGENATION DE L'ISOPRENE.....	96
IV.2.1. Remarque 1 = Produits d'hydrogénation.....	98
IV.2.2. Remarque 2 = Le Cu/Al ₂ O ₃ γ à l'état réduit se comporte- t-il comme un réservoir d'hydrogène ?.....	98
IV.3. CORRELATION DES RESULTATS R.M.N. ¹³ C et R.D.I.R.T.F. AVEC LA SELECTIVITE EN HYDROGENATION DES DIENES....	101
IV.3.1. Cas du pentadiène-1,3 trans.....	101
IV.3.2. Cas de l'isoprène.....	105
IV.4. CONCLUSION.....	111
CONCLUSION.....	115

DEUXIEME PARTIE : INFLUENCE DE LA TEXTURE DU SUPPORT SUR LA
MOBILITE DES ESPECES PHSISORBEES..... 117

INTRODUCTION.....	119
-------------------	-----

<u>CHAÎTRE I</u> : MISE EN EVIDENCE PAR R.M.N. ¹³ C DE DIENES ADSORBES D'UN EFFET LIE A LA POROSITE DE L'ALUMINE	123
---	-----

I.1. INTRODUCTION.....	123
I.2. ETUDE TEXTURALE DES ALUMINES.γ	126

I.2.1. Etude comparative des isothermes d'adsorption.....	126
I.2.2. Etude de la porosité de l'alumine γ Merck.....	131
I.2.3. Etude texturale de l'alumine γ GFS.....	135
I.2.4. Etude comparative des alumines par microscopie électronique...	135
I.3. APPLICATION DU MODELE B.E.T.....	135
I.3.1. Discussion relative à l'aire moyenne occupée par une molécule de diène dans la monocouche.....	138
I.3.2. Discussion relative à la "constante B.E.T.".....	141
I.4. DISCUSSION DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE R.M.N. ^{13}C EN RELATION AVEC LA POROSITE DES ALUMINES γ	145
I.4.1. Données de la littérature.....	145
I.4.2. Corrélation entre les résultats de spectroscopie R.M.N. ^{13}C des diènes adsorbés sur les alumines et la porosité de ces solides	147
I.4.3. Cas du pentadiène-1,3 trans.....	150
I.5. CONCLUSION.....	150
 <u>CHAPITRE II : ETUDE DE LA PHASE ADSORBEE A LA SURFACE DES SUPPORTS ALUMINE γ - COMPARAISON AVEC LES CA- TALYSEURS $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$</u>	
II.1. INTRODUCTION.....	157
II.2. ISOTHERMES HARKINS-JURA.....	158
II.2.1. Théorie.....	158
II.2.2. Application à l'étude des diènes adsorbés sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$	160
II.3. DISCUSSION RELATIVE A L'ORGANISATION DE LA PHASE ADSORBEE SUR $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ ET $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$	167
II.3.1. Cas de l'isoprène.....	167
II.3.2. Cas du pentadiène-1,3 trans.....	172
II.4. CONCLUSION.....	173
CONCLUSION.....	177
CONCLUSION GENERALE.....	181

<u>ANNEXE I</u> : PARTIE EXPERIMENTALE	1
<u>ANNEXE II</u> : MISE AU POINT CONCERNANT L'ETAT DU CUIVRE DANS LES CATALYSEURS Cu/Al ₂ O ₃ γ AVANT ET APRES REDUCTION.....	13
<u>ANNEXE III</u> : BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A LA R.M.N. ¹³ C DE MOLECULES ADSORBEES.....	21
<u>ANNEXE I.1.</u> : PHENOMENES DE RELAXATION EN R.M.N.....	57
<u>ANNEXE I.2.</u> : TEMPS DE CORRELATION.....	67
<u>ANNEXE I.3.</u> : GLISSEMENTS CHIMIQUES DE FREQUENCE.....	71
<u>ANNEXE I.4.</u> : EFFETS D'ECHANGE.....	77
<u>ANNEXE II.1.</u> : ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	85
<u>ANNEXE II.2.</u> : DETERMINATION DE LA REPARTITION EN TAILLE DE PORES.....	91
<u>ANNEXE II.3.</u> : ETABLISSEMENT DE L'EQUATION HARKINS-JURA...	97

INTRODUCTION GENERALE

Depuis longtemps, les catalyseurs à base de **cuivre** présentent un grand intérêt du fait de leur **remarquable sélectivité** dans un nombre important de **réactions d'hydrogénation**. Citons, par exemple, leur utilisation dans l'hydrogénation partielle des alcynes en alcènes [1,2,3], du cyclopentadiène en cyclopentène [4,5], ainsi que dans l'hydrogénation sélective des groupements carbonyles des aldéhydes et cétones insaturés [6,7]. Le cuivre est également présent dans beaucoup de catalyseurs employés dans la synthèse du méthanol [8,9,10,11], mais aussi dans l'hydrogénation de substrats polyinsaturés pour la fabrication industrielle d'huiles alimentaires [12,13] et de parfums [14]. Toutefois, l'activité des catalyseurs à base de cuivre s'avère assez souvent médiocre et, afin de l'améliorer, le cuivre est soit **dispersé sur différents supports** : Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ..., soit **associé à d'autres cations métalliques** tels que Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ...

Au laboratoire, les travaux entrepris sur le catalyseur chromite de cuivre "Cu-Cr-O" ont permis la mise au point d'un solide de **structure spinelle** présentant une très bonne activité ainsi qu'une remarquable sélectivité dans l'**hydrogénation de diènes conjugués** tels que l'**isoprène** et le **pentadiène-1,3 trans** [15,16,17,18]. Cette étude a été étendue à des catalyseurs "Cu-Al-O" [19,20] et montre une généralisation possible à d'autres systèmes à base de cuivre.

Outre une meilleure connaissance des solides à l'état précurseur oxyde et à l'état réduit, l'ensemble des résultats obtenus a permis de définir le **site actif** et de **proposer des mécanismes réactionnels** pouvant expliquer la sélectivité observée dans l'hydrogénation de ces diènes. Or, les effets prépondérants dans ces mécanismes diffèrent suivant le diène étudié [17] : pour l'**isoprène**, c'est l'**effet stérique** lié à la place du groupement méthyle dans cette molécule qui favoriserait la formation quasi-exclusive de M2B1 (méthyl-2 butène-1), par contre, dans l'hydrogénation du **pentadiène-1,3 trans**, c'est un **effet électronique**

dominant qui influencerait sur la sélectivité. Dans ces conditions, l'approche du site actif par la molécule doit probablement être différente suivant le diène utilisé.

Pour apprécier les phénomènes dynamiques qui se déroulent à l'interface gaz/solide, deux techniques spectroscopiques : la R.M.N. d'une part [21] et l'I.R. d'autre part [22] se sont révélées très intéressantes et bien souvent complémentaires. La spectroscopie R.M.N. ^{13}C haute résolution s'applique particulièrement bien à l'étude de molécules organiques physisorbées ou faiblement chimisorbées sur les solides [23,24] et fournit de nombreuses informations sur l'état des molécules adsorbées [25], leur mobilité [21,26,27], les sites actifs de surface [25,28], la constante d'adsorption des molécules sur ces sites [29], le déroulement d'une réaction catalytique [29,30,31]. De plus, cette technique est également susceptible de mettre en évidence des effets électroniques et des effets stériques intervenant lors de l'adsorption [23,24,25,28].

En R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées, ce sont les oléfines qui ont, sans conteste, fait l'objet du plus grand nombre de publications [23,24] ; l'isoprène et le pentadiène-1,3 trans n'ont jamais, à notre connaissance, été étudié de cette manière. Leur adsorption sur des catalyseurs à base de cuivre suivie par R.M.N. ^{13}C est cependant susceptible de fournir des informations intéressantes sur leur approche des sites actifs et par conséquent, sur le mécanisme réactionnel. Il faut, cependant, préciser que, dans ce travail, les solides choisis sont des catalyseurs au cuivre supportés sur alumine γ (support de structure spinelle).

Le mémoire se divise en deux parties :

- La première partie est consacrée à l'étude comparative de l'adsorption de chaque diène sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ d'une part et sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ d'autre part, au moyen de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C . La technique de réflexion diffuse associée à la spectroscopie I.R.T.F. est utilisée en complément de la R.M.N. ^{13}C . Une modélisation de l'adsorption de l'isoprène est proposée, ainsi qu'une corrélation avec le mécanisme catalytique en hydrogénation sélective.

- La deuxième partie traite de l'adsorption physique des diènes sur les supports aluminés γ en relation d'une part avec les résultats de spectroscopie R.M.N. ^{13}C et, d'autre part, avec les modèles d'adsorption proposés dans la première partie.

Différentes annexes regroupent :

- la partie expérimentale
- une mise au point relative à l'état du cuivre dans les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ à l'état précurseur oxyde et à l'état réduit
- une bibliographie relative à la R.M.N.¹³C haute résolution de molécules adsorbées consacrée plus particulièrement aux largeurs de raies et à l'étude de la dynamique moléculaire.

--oooOOOooo--

BIBLIOGRAPHIE - INTRODUCTION GENERALE

--oooOooo--oooOooo--

- [1] J. SHERIDAN
J. Chem. Soc. 470 (1945).
- [2] M.B. TAGHAVI, G. PAJONK, S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, 302 (1978).
- [3] J.J. PHILLIPSON, P.B. WELLS, D.W. GRAY
"Proceedings 3rd Intern. Cong. on Catalysis" Amsterdam, 1964, North-
Holland, Amsterdam (1965), p. 1250.
- [4] M.B. TAGHAVI, G. PAJONK, S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, 285 (1978).
- [5] M.B. TAGHAVI, G. PAJONK, S.J. TEICHNER
J. Coll. Interf. Sci. 71, 451 (1979).
- [6] J. JENK, J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 133 (1980).
- [7] J. JENK, J.E. GERMAIN
J. Catal. 65, 141 (1980).
- [8] H.H. KUNG
Cat. Rev. Sci. Eng. 22, 235 (1980).
- [9] H. KLIER
"Advances in Catalysis", 31, 243 (1982).
- [10] S.P.S. ANDREW
"Post-Congress Symposium 7th International Congress on Catalysis", Osaka
(1980).

- [11] W.R.A.M. ROBINSON, J.C. MOL
Appl. Catal. 44, 165 (1988).
- [12] T.L. MOUNTS, H.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 44, 67 (1967).
- [13] S. KORITALA, E. SELKE, H.J. DUTTON
J. Amer. Oil. Chem. Soc. 50, 310 (1973).
- [14] A.M. PAK, D.V. SOKOL'SKII, S.R. KONUSPAEV
Kinet. Catal. 21, 670 (1980).
- [15] A. D'HUYSSER
Thèse d'Etat n° 534, Lille (1982).
- [16] G. WROBEL
Thèse d'Etat n° 570, Lille (1983).
- [17] M. DAAGE
Thèse d'Etat n° 573, Lille (1983).
- [18] C.F. AISSI
Thèse d'Etat n° 592, Lille (1983).
- [19] L. JALOWIECKI
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1984).
- [20] R. BECHARA
Thèse d'Etat n° 688, Lille (1986).
- [21] J. TABONY
"Progress in NMR Spectroscopy" 14, 1 (1980).
- [22] L.H. LITTLE
"Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New-York (1966).
- [23] H. PFEIFER, W. MEILER, D. DEININGER
"Annual Reports on NMR Spectroscopy", Vol. 15, 291 (1983).
- [24] J.B. NAGY, G. ENGELHARDT, D. MICHEL
Adv. Coll. Interf. Sci. 23, 67 (1985).
- [25] J.B. NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
"Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science", J. Fraissard, H.A. Resing eds., D. Reidel-Dordrecht p. 583 (1980).

- [26] H. PFEIFER
"NMR - Basic Principles and Progress", Vol. 7, 53 (1972).
- [27] H. PFEIFER
Physics Reports (section C), 26, 293 (1976).
- [28] I.D. GAY, S. LIANG
J. Catal. 44, 306 (1976).
- [29] J.B. NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
J. Catal. 55, 43 (1978).
- [30] J.B. NAGY, A. ABOU-KAIS, M. GUELTON, J. HARMEL, E.G. DEROUANE
J. Catal. 73, 1 (1982).
- [31] E.G. DEROUANE, J.B. NAGY, P. DEJAIFVE, J.H.C. VAN HOOF, B.P.
SPEKMAN, J.C. VEDRINE, C. NACCACHE
J. Catal. 53, 40 (1978).

PREMIERE PARTIE

Mise en évidence d'un effet lié au cuivre lors de l'adsorption de diènes conjugués. Correlation avec la sélectivité des catalyseurs.

INTRODUCTION

--o o o O o o o--

Un ensemble important de travaux réalisés au laboratoire sur les catalyseurs de type spinelle "Cu-Cr-O" [1-7] et "Cu-Al-O" [5a,6a] ont permis de relier les informations concernant la **structure** de ces solides au **mécanisme** intervenant dans l'**hydrogénation sélective des diènes**. Les résultats obtenus peuvent se résumer ainsi :

- après **réduction sous hydrogène à 150°C**, les chromites de cuivre "Cu-Cr-O" sont biphasiques, constitués de cristallites de cuivre métallique supportés sur un spinelle lacunaire de symétrie cubique (pour les systèmes "Cu-Al-O", la température de réduction est de 300°C). Avant réduction, les ions Cu^{2+} se répartissent entre les sites tétraédriques (A) et les **sites octaédriques (B)** de la seule phase spinelle. Lors de la réduction, une partie des ions Cu_A^{2+} passe à l'état de Cu^0 en migrant en surface tandis qu'une partie des ions Cu_B^{2+} se transforme en Cu_B^+ dans le réseau spinelle. Dans les systèmes "Cu-Cr-O", les ions Cr^{3+} semblent jouer le rôle de stabilisateur de la phase spinelle lacunaire, dans "Cu-Al-O", ce sont les ions Al^{3+} .
- les catalyseurs à l'état réduit contiennent des espèces hydrogène H^* capables de réagir avec les diènes en l'absence d'hydrogène gazeux. Ces solides fonctionnent comme des **"réservoirs d'hydrogène"**.
- l'activité de ces catalyseurs est directement proportionnelle aux concentrations des espèces H^* et Cu_B^+ et ne dépend pas du cuivre métallique. Le **site actif** est un **"hydrure" de cuivre** ($[\text{Cu}_{\text{octa}}^+, \text{H}^-]$) stabilisé en site octaédrique.

- la **sélectivité** dans l'hydrogénation des diènes s'expliquerait par l'existence **d'intermédiaires du type carbanion π allylique** ; l'étude mécanistique de l'hydrogénation met en évidence l'importance des effets **stériques** et **électroniques** suivant le diène conjugué considéré.

Cependant, en catalyse hétérogène, la proposition d'un mécanisme réactionnel nécessite une connaissance aussi approfondie que possible de **l'interface solide-adsorbat**, en particulier une bonne appréhension de la nature des sites actifs ainsi que des intermédiaires réactionnels.

Or, la spectroscopie R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées est une technique susceptible de mieux visualiser **l'approche de la surface par les molécules** [8,9,10, 11,12] et semble donc appropriée à une meilleure connaissance des espèces adsorbées à la surface des catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O". Malheureusement, aucun de ces systèmes ne peut être étudié par R.M.N. car le premier contient **des ions paramagnétiques Cr^{3+}** et le second présente une **aire spécifique** beaucoup trop faible (5 à 10 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Nous avons donc choisi de travailler sur des catalyseurs **au cuivre supportés sur des aluminés γ** de plus grande aire spécifique qui, présentent en effet beaucoup **d'analogie** avec les systèmes "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" = analogie du point de vue **structural** (structure spinelle lacunaire) et analogie du point de vue **réactionnel** (sélectivité dans l'hydrogénation des diènes conjugués).

Dans cette étude de diènes adsorbés, les paramètres R.M.N. ^{13}C accessibles expérimentalement sont les largeurs de raies relatives aux différents carbones ainsi que les déplacements chimiques correspondants ; les temps de relaxation T_1 et T_2 ne peuvent être déterminés directement. Néanmoins, la mesure des largeurs de raies constitue une bonne estimation de T_2 et permet une approche de la **dynamique moléculaire**.

Les variations de ces deux paramètres mesurables, en particulier les largeurs de raies, en fonction du diène adsorbé, de l'adsorbant et surtout du recouvrement de la surface peuvent être corrélées avec les résultats obtenus en catalyse dans les réactions d'hydrogénation de ces diènes (sélectivité).

BIBLIOGRAPHIE

- = o o o O o o o = -

- [1] a) A. D'HUYSSER
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1982).
b) A. D'HUYSSER, G. WROBEL, J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 6 (9), 437 (1982).
- [2] a) G. WROBEL
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
b) G. WROBEL, A. D'HUYSSER, J.P. BONNELLE
Nouv. J. Chim. 8 (5), 291 (1984).
- [3] a) M. DAAGE
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
b) M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 355 (1985).
- [4] a) C.F. AISSI
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1983).
b) C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON, J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187 (1982).
c) C.F. AISSI, M. DAAGE, M. GUELTON, J.P. BONNELLE, J.B. NAGY,
E.G. DEROUANE
J. Catal. 76, 231 (1982).
- [5] a) R. BECHARA
Thèse de Doctorat d'Etat, Lille (1986).
b) R. BECHARA, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 15 (1985).

- [6] a) L. JALOWIECKI
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1984).
- b) L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, A.H. TCHEN
Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- [7] L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNEILLE
J. Catal. 107, 375 (1987).
- [8] H. PFEIFER
Phys. Rep. 260, 293 (1976).
- [9] J.B. NAGY, G. ENGELHARDT, D. MICHEL
Adv. Coll. Interf. Sci. 23, 67 (1985).
- [10] H. PFEIFER, W. MEILER, D. DEININGER
"Annual Reports on NMR", Vol. 15, 291 (1983).
- [11] V.B. KAZANSKY, V. YU BOROVKOV
Coll. Surf. 12, 443 (1984).
- [12] V.M. MASTIKHIN, K.I. ZAMARAEV
"Proceedings of the IV Int. Symp. on Magnetic Resonance in Coll. and Interf. Science", Münster (1986), p. 317.

CHAPITRE I

- = o o o O o o o = -

ETUDE DES LARGEURS DE RAIES DES DIENES ADSORBES SUR $Al_2O_3\gamma$ ET $Cu/Al_2O_3\gamma$ EN SPECTROSCOPIE R.M.N. ^{13}C

I.1. INTRODUCTION

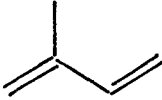
L'ensemble des résultats bibliographiques portant sur les études de largeurs de raies de molécules adsorbées en R.M.N. ^{13}C est résumé dans l'annexe III et il est important d'en rappeler brièvement les principales conclusions.

Ainsi, l'examen des variations des largeurs de raies en fonctions de divers paramètres (température - recouvrement de la surface - nature de l'adsorbat - nature du solide....., etc...) permet d'obtenir des informations sur :

- la mobilité des espèces adsorbées et par conséquent la nature de l'adsorption (physisorption ou chimisorption)
- le mode d'interaction adsorbat-surface par la mise en évidence d'interactions préférentielles avec tel ou tel atome de la molécule adsorbée
- la nature du site d'adsorption
- l'accessibilité des sites d'adsorption résultant soit de l'hétérogénéité de la surface du solide, soit de la géométrie de la molécule.

Cependant, l'obtention de ces informations est souvent rendue difficile par l'existence de trop nombreux paramètres rentrant en jeu. Aussi, est-il nécessaire d'en fixer une grande quantité et de choisir judicieusement la molécule sonde. Il est également important de bien connaître les solides sur lesquels l'adsorption

sera étudiée si l'on veut pouvoir dégager l'influence des facteurs intervenant dans le domaine de la catalyse.

Ainsi, la molécule d'isoprène (méthyl-2, butadiène 1,3)  se révèle être une molécule sonde idéale grâce à la place occupée par le groupement méthyle.

Par ailleurs, la comparaison entre les spectres R.M.N. ^{13}C de cette molécule sonde adsorbée sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ d'une part et sur le support seul d'autre part va permettre de mettre en évidence le rôle du cuivre.

I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.2.1. Adsorption de l'isoprène

* Comparaison entre les spectres obtenus sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS et le support seul :

Les spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS sont rassemblés sur la figure 1 et ceux sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS sur la figure 2. Les courbes (figures 3 et 4) montrent les variations des largeurs de raies en fonction du recouvrement de la surface (n en $\mu\text{mol.m}^{-2}$) pour l'alumine γ GFS et le catalyseur au cuivre.

La comparaison de ces courbes fait nettement apparaître une mobilité restreinte de l'isoprène en présence du cuivre puisque toutes les raies sans exception s'élargissent (l'élargissement résultant de la présence possible d'espèces paramagnétiques telles que les ions Cu^{2+} sera discuté au paragraphe I.3.2.). Le tableau (I) rassemble carbone par carbone et à différents recouvrements de la surface, les variations observées permettant ainsi de mieux visualiser les atomes les plus concernés. A côté des raies des carbones 2 et 5 qui sont toujours relativement étroites et d'égale largeur aussi bien sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ que sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ les autres raies doublent, triplent, voire quintuplent leurs largeurs sur les catalyseurs supportés.

Il faut remarquer que :

- à faible recouvrement ($n = 2,5 \mu\text{mole}/\text{m}^2$), c'est le carbone 4 qui a la raie la plus élargie en présence de cuivre, puis viennent les carbones 3 et 1. Par contre, les carbones 2 et 5 conservent des raies très fines (30 Hz) même en présence de cuivre. Sur l'alumine GFS, les largeurs des raies des cinq carbones sont pratiquement égales à 22 Hz montrant ainsi une très grande mobilité de l'ensemble de la molécule,
- au recouvrement intermédiaire correspondant à la monocouche déterminée par la méthode B.E.T., c'est toujours la raie correspondant au carbone 4

Largeurs de raies (Hz) Recouvrement ($\mu\text{mole.m}^{-2}$)		C1	C2	C3	C4	C5
		2,5	$\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	23	24	21,5
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	53		30	58	82	31
Variation $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$	+30		+6	+36,5	+60	+8
7	$\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	26	30	18	18	20
	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	58	43	76	109	46
	Variation $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$	+32	+13	+58	+91	+26
15	$\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	19	20	19	19	22
	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	68	40	59	56	40
	Variation $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$	+49	+20	+40	+37	+18

TABLEAU I : Ecart $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$ en Hz entre les largeurs de raies de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ GFS et $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ GFS à différents recouvrements de la surface.

Largeurs de raies (Hz) Recouvrement ($\mu\text{mole.m}^{-2}$)		C1	C2	C3	C4	C5
		5 $\mu\text{mole.m}^{-2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	49	55	38
$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	55		38	48	61	36
Variation $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$	+6		-17	+10	+20	+4
9,6 $\mu\text{mole.m}^{-2}$	$\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	46	54	47	47	46
	$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$	76	46	41	47	39
	Variation $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$	+30	+8	-6	0	-5

TABLEAU II : Ecart $\Delta(\Delta H)_{\frac{1}{2}}$ en Hz entre les largeurs de raies de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ Merck et $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ Merck à différents recouvrements de la surface.

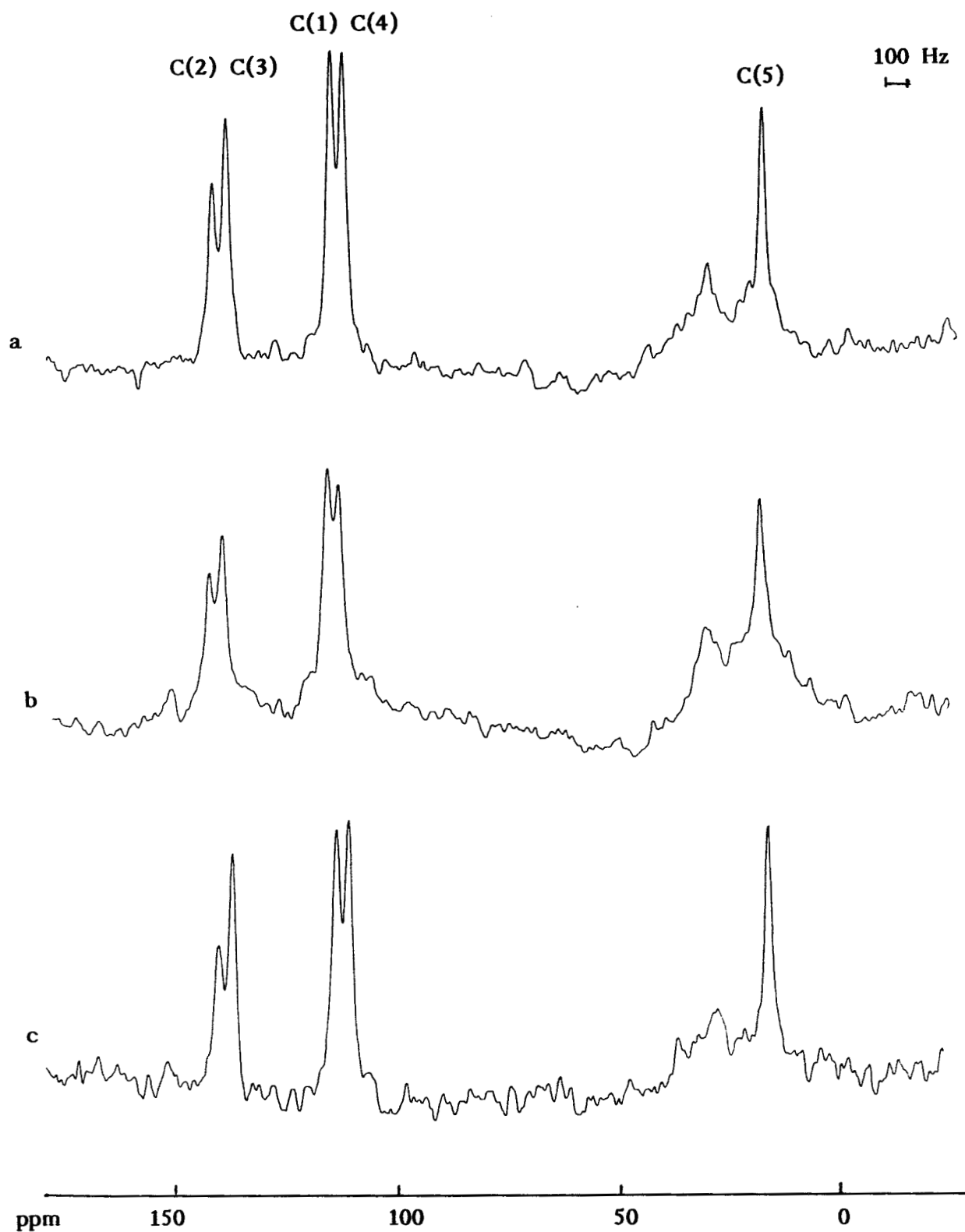


Figure 1 : Spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS à différents recouvrements :

(a) $n = 2,6 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(b) $n = 5,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(c) $n = 6,1 \mu\text{mole.m}^{-2}$

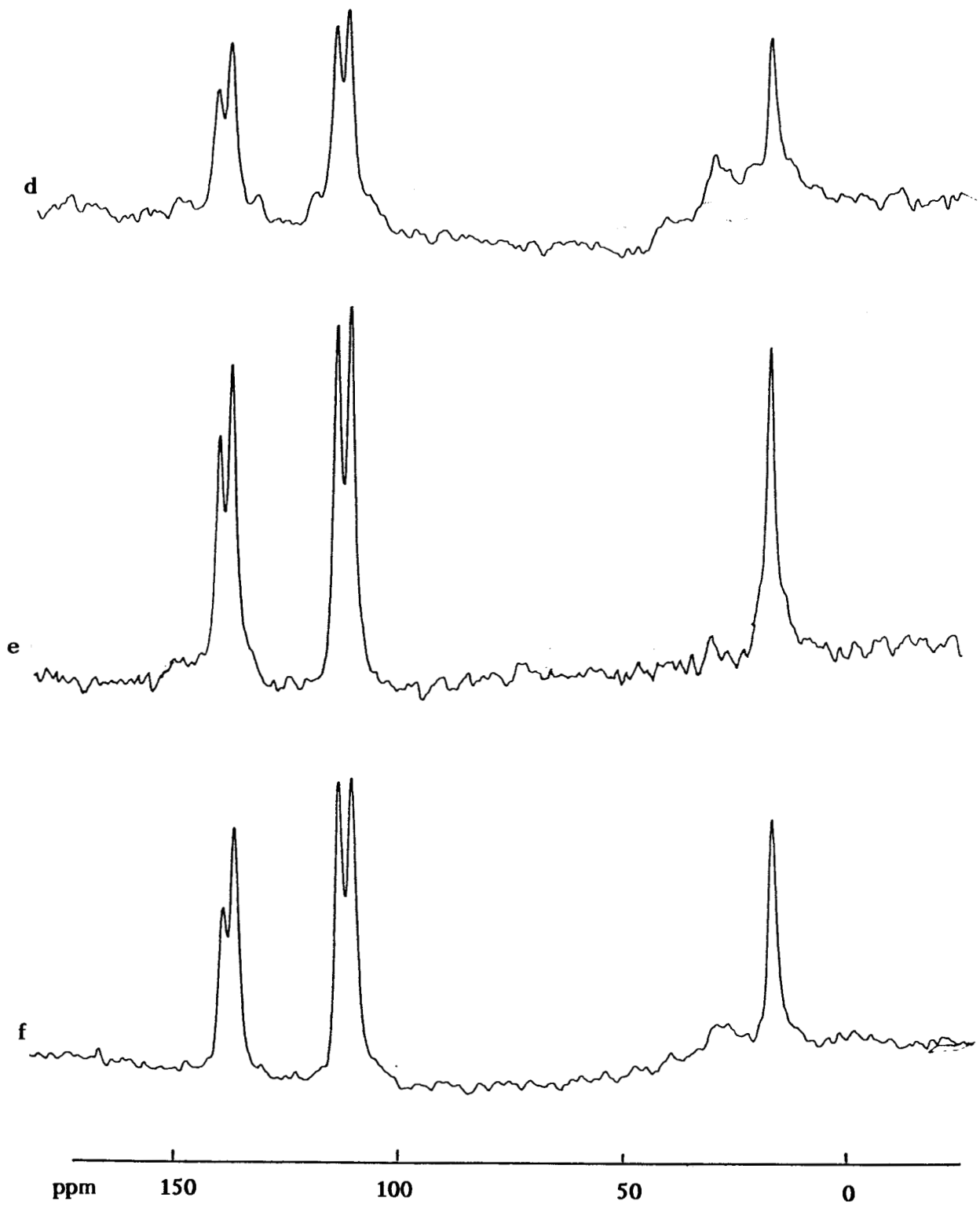


Figure 1 (suite) : (d) $n = 9,1 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (e) $n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$
(f) $n = 16 \mu\text{mole.m}^{-2}$

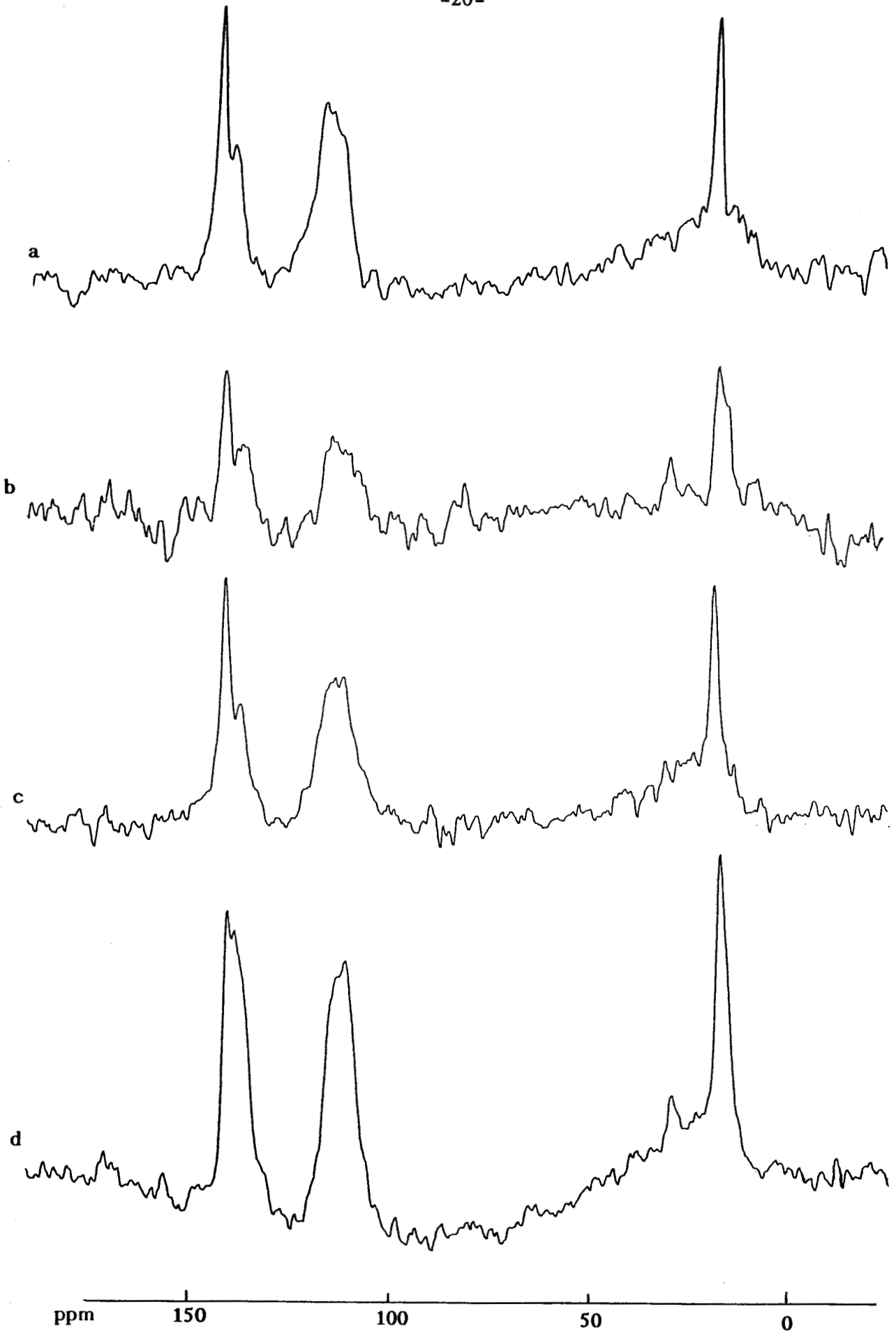


Figure 2 : Spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ GFS à différents recouvrement:
(a) $n = 2,6 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (b) $n = 7,1 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (c) $n = 12,1 \mu\text{mole.m}^{-2}$
(d) $n = 18 \mu\text{mole.m}^{-2}$

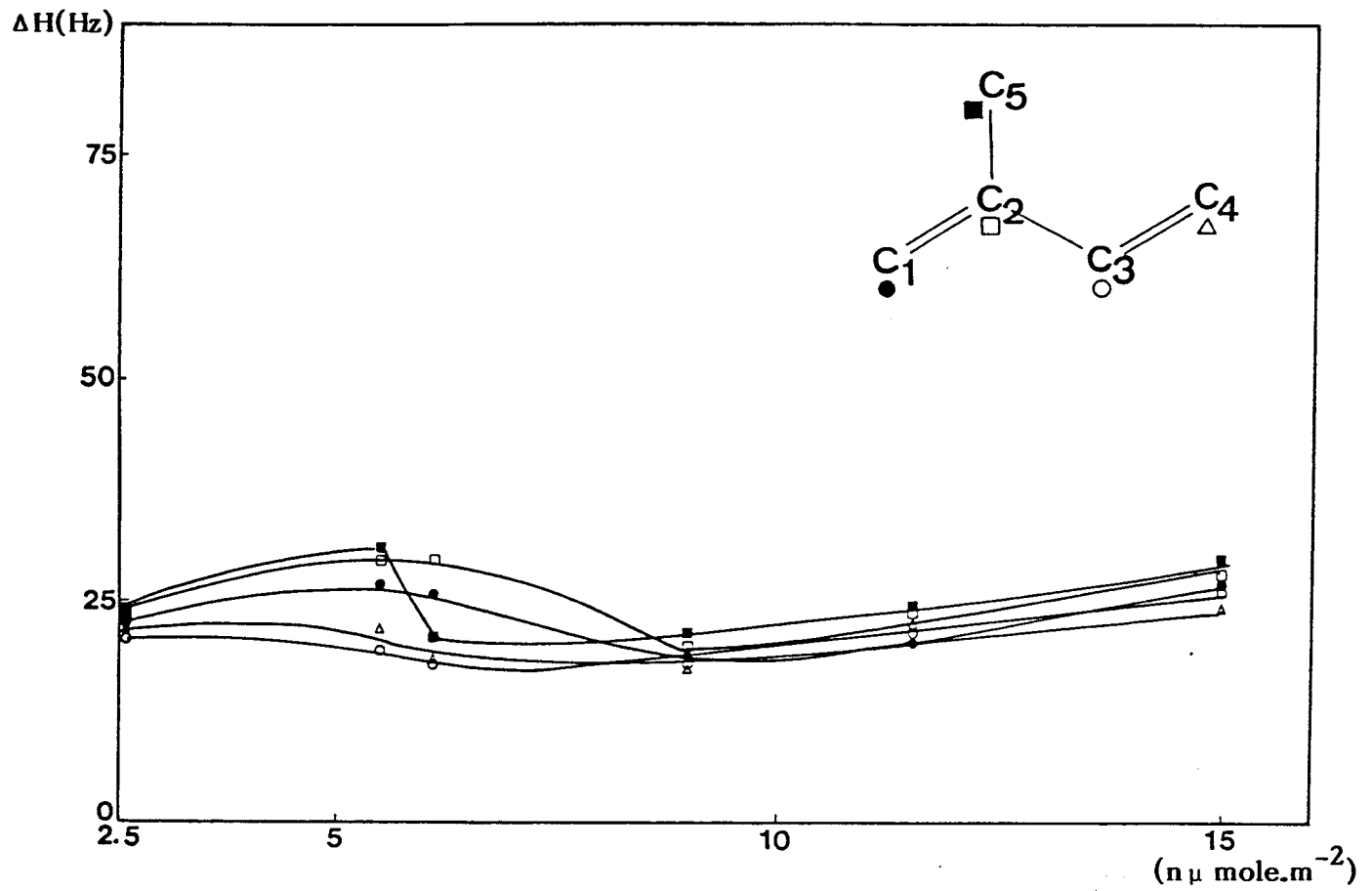


Figure 3 : Variations des largeurs de raies R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma\text{GFS}$ en fonction du recouvrement.

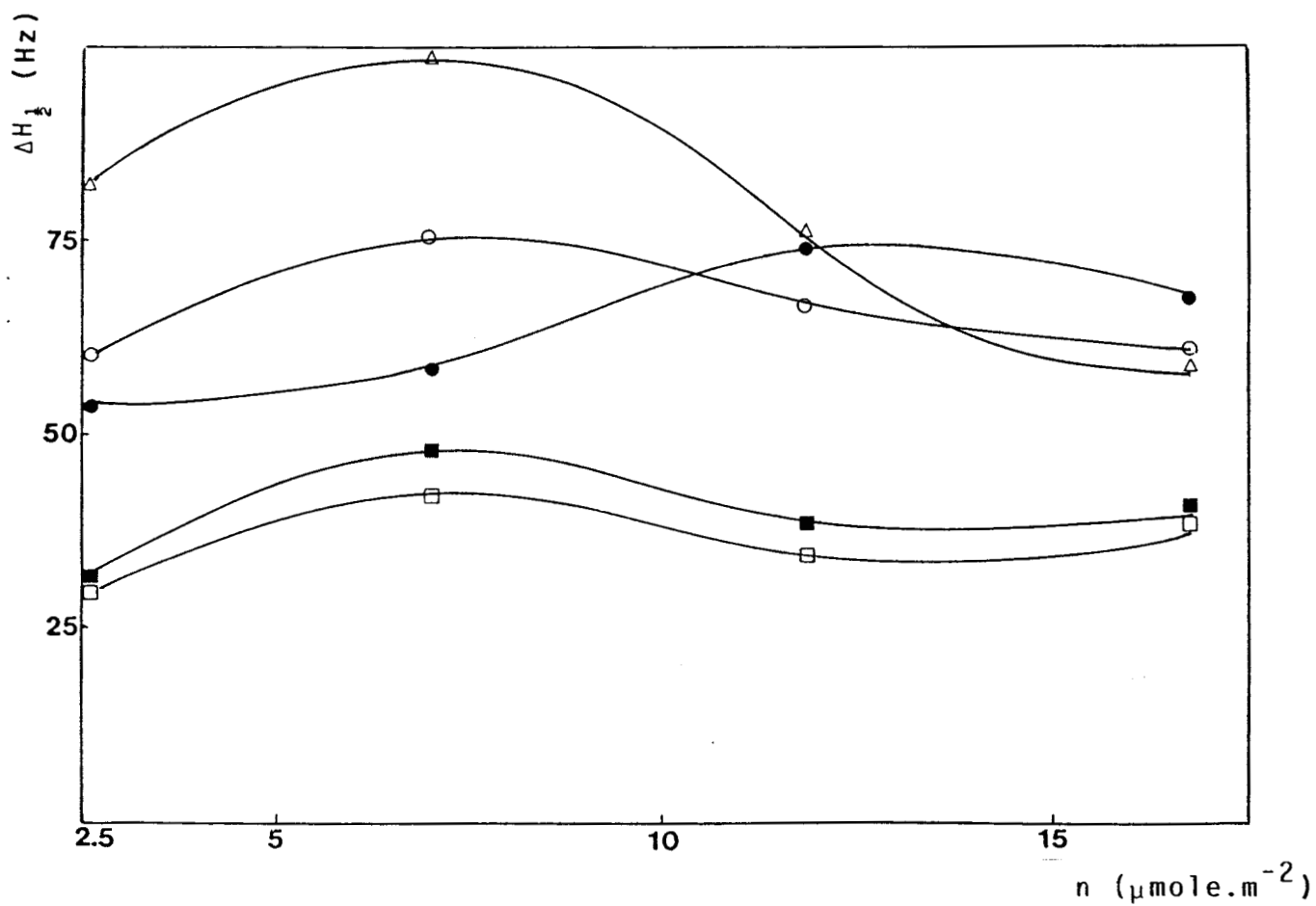


Figure 4

Largeurs de raies RMN ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma\text{GFS}$ en fonction du recouvrement.

qui est la plus large, suivie des raies des carbones 3 et 1, mais cette fois les raies des carbones 2 et 5 sont élargies par rapport au support seul,

- à fort recouvrement, alors que sur l'alumine seule, toutes les raies retrouvent des largeurs identiques (~ 25 Hz), il n'en est plus de même en présence de cuivre où les largeurs des raies des carbones 1, 3 et 4 tendent vers une même valeur mais nettement supérieure à celles des carbones 2 et 5 (60 Hz).

* Comparaison entre les spectres obtenus sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck et sur le support seul :

Les figures (5) et (6) présentent les spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur ces deux solides. Les courbes $\Delta H_{1/2}$ (Hz) = f(n en $\mu\text{mole.m}^{-2}$) ont été tracées pour l'alumine γ Merck d'une part (fig. 7) et pour le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ d'autre part (fig. 8). On peut constater une grande dissemblance entre ces deux courbes. Mais, contrairement à ce qui a été observé précédemment sur l' $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS, des variations notables de largeurs de raies apparaissent sur le support seul quand le recouvrement de la surface augmente (ces résultats seront discutés dans la 2ème partie de ce mémoire). Par conséquent, les effets liés à la présence de cuivre sont moins apparents. Néanmoins, ces effets existent et pour les discerner, il est nécessaire de comparer attentivement à différents recouvrements les largeurs observées sur le solide avec et sans cuivre (Tableau II).

On constate que :

- à faible recouvrement en isoprène (ici $n = 5 \mu\text{mole.m}^{-2}$ car pour des quantités plus faibles, le rapport signal/bruit est nettement dégradé et ne permet plus une déconvolution correcte), la présence de cuivre sur l'alumine Merck provoque un élargissement notable des raies des carbones 3 et 4 mais relativement moins important que celui mesuré sur l'alumine GFS ; les largeurs des raies des carbones 1 et 5 varient peu (variations de l'ordre de l'incertitude des mesures). A noter également que la raie du carbone 2 qui est le seul à ne porter aucun hydrogène devient plus fine en présence de cuivre, alors qu'elle était la plus large sur le support seul.

- au voisinage de la monocouche ($n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$) (cf. Partie II, Chap II) la raie du carbone 1 est considérablement élargie en présence de cuivre, les autres raies semblant peu affectées.

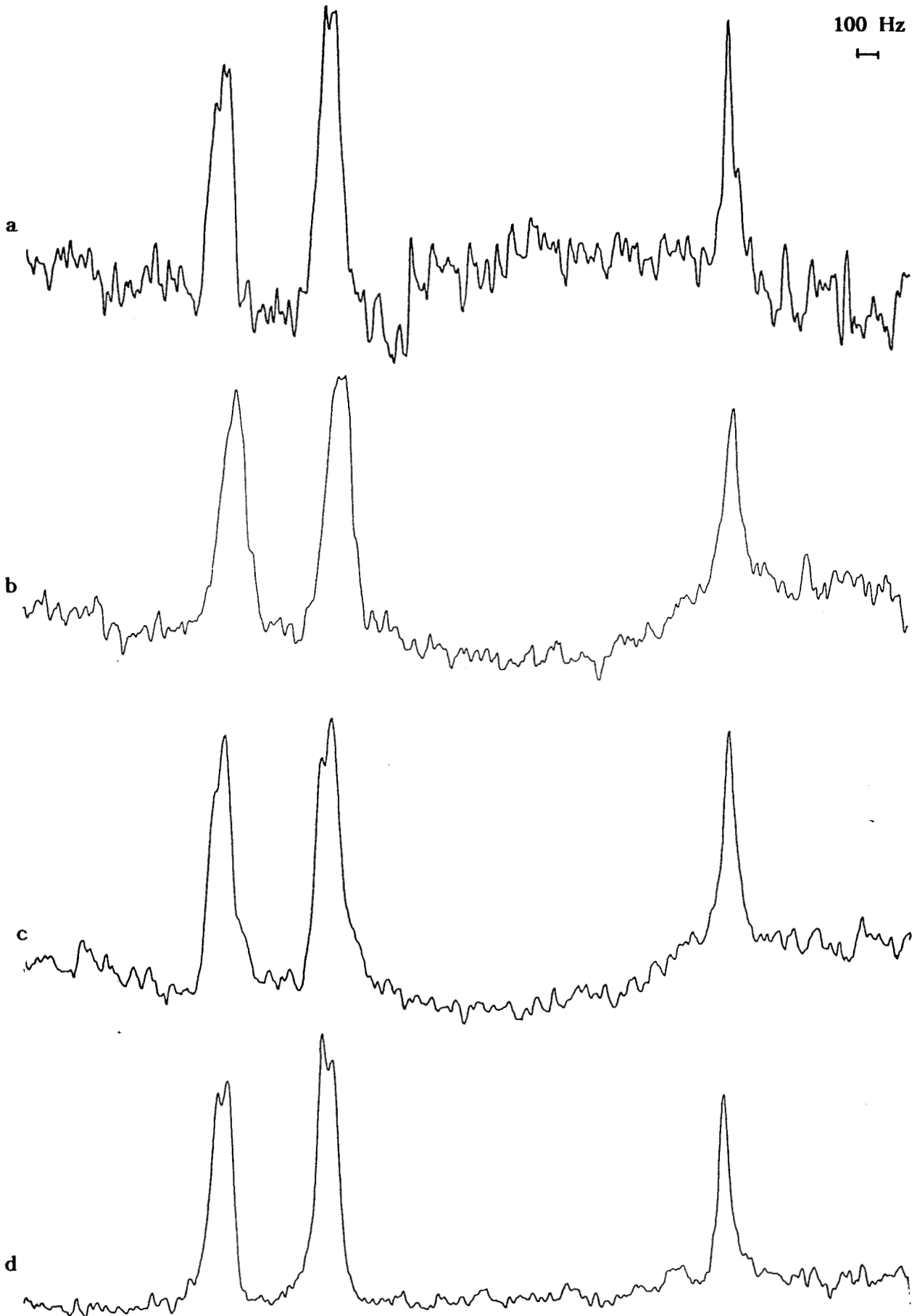


Figure 5

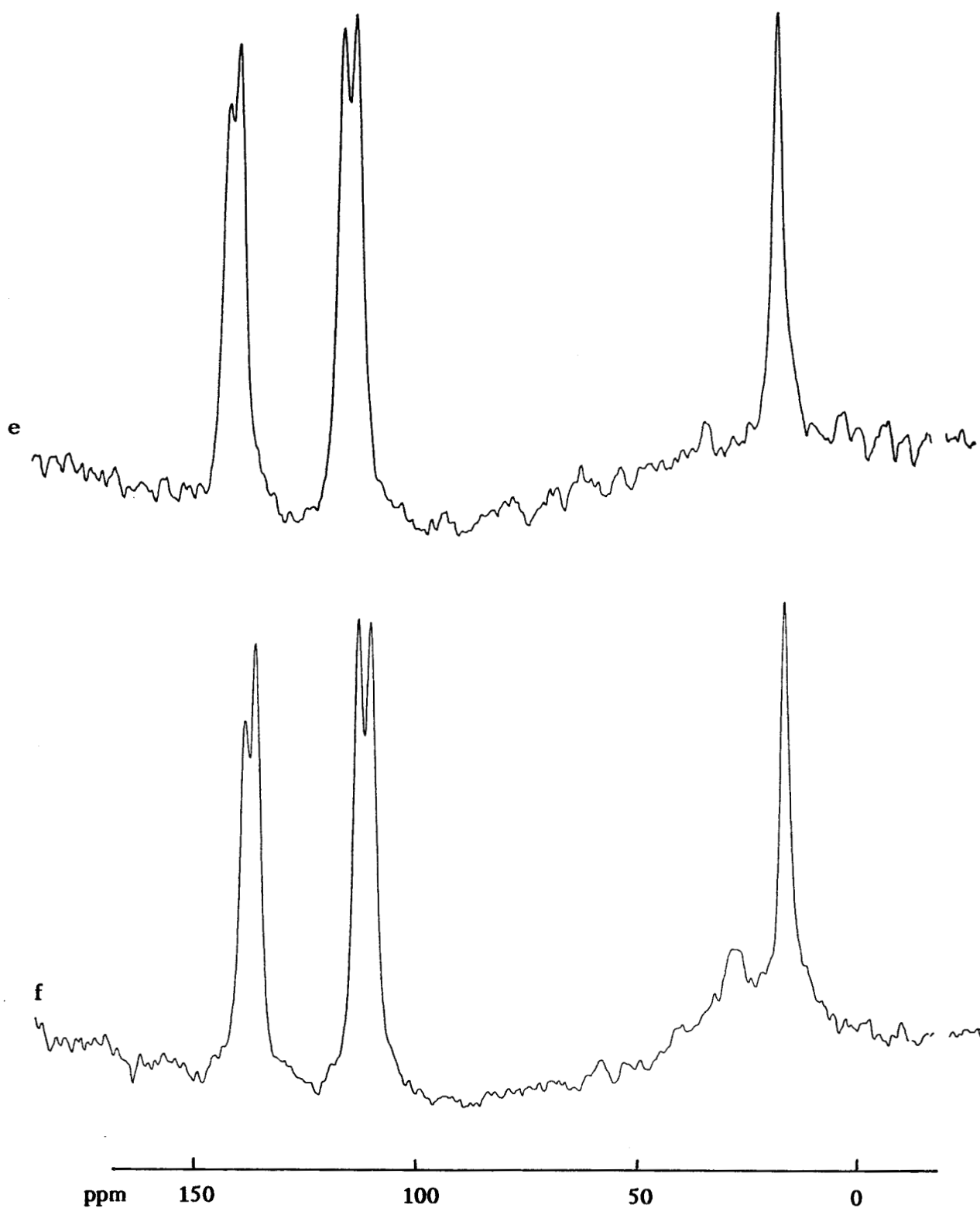


Figure 5 : Spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck à différents recouvrements.

(a) $n = 5 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (b) $n = 8 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (c) $n = 9,7 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(d) $n = 10,2 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (e) $n = 10,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (f) $n = 15,3 \mu\text{mole.m}^{-2}$

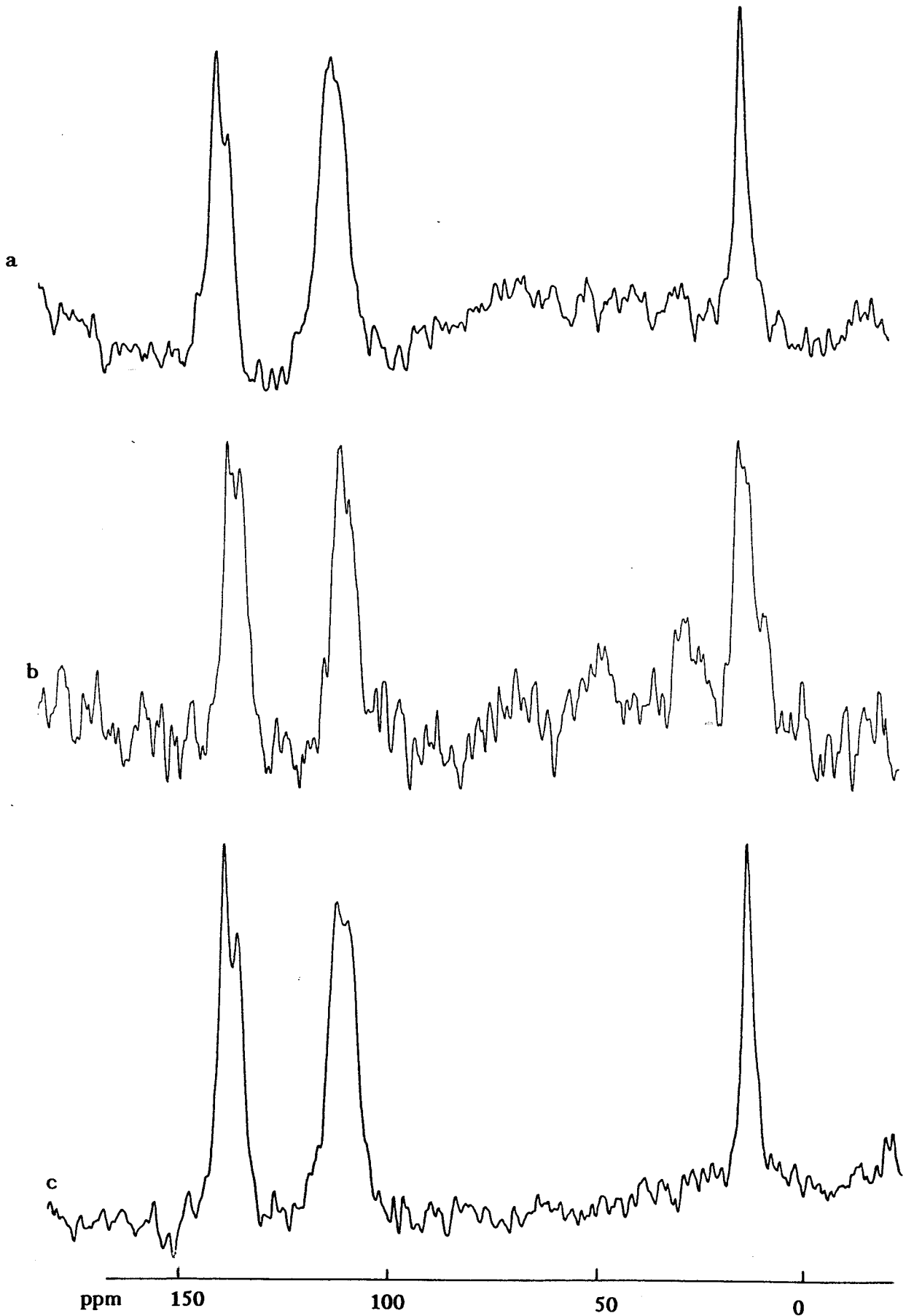


Figure 6 : Spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck à différents recouvrements

(a) $n = 5 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(b) $n = 6 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(c) $n = 7 \mu\text{mole.m}^{-2}$

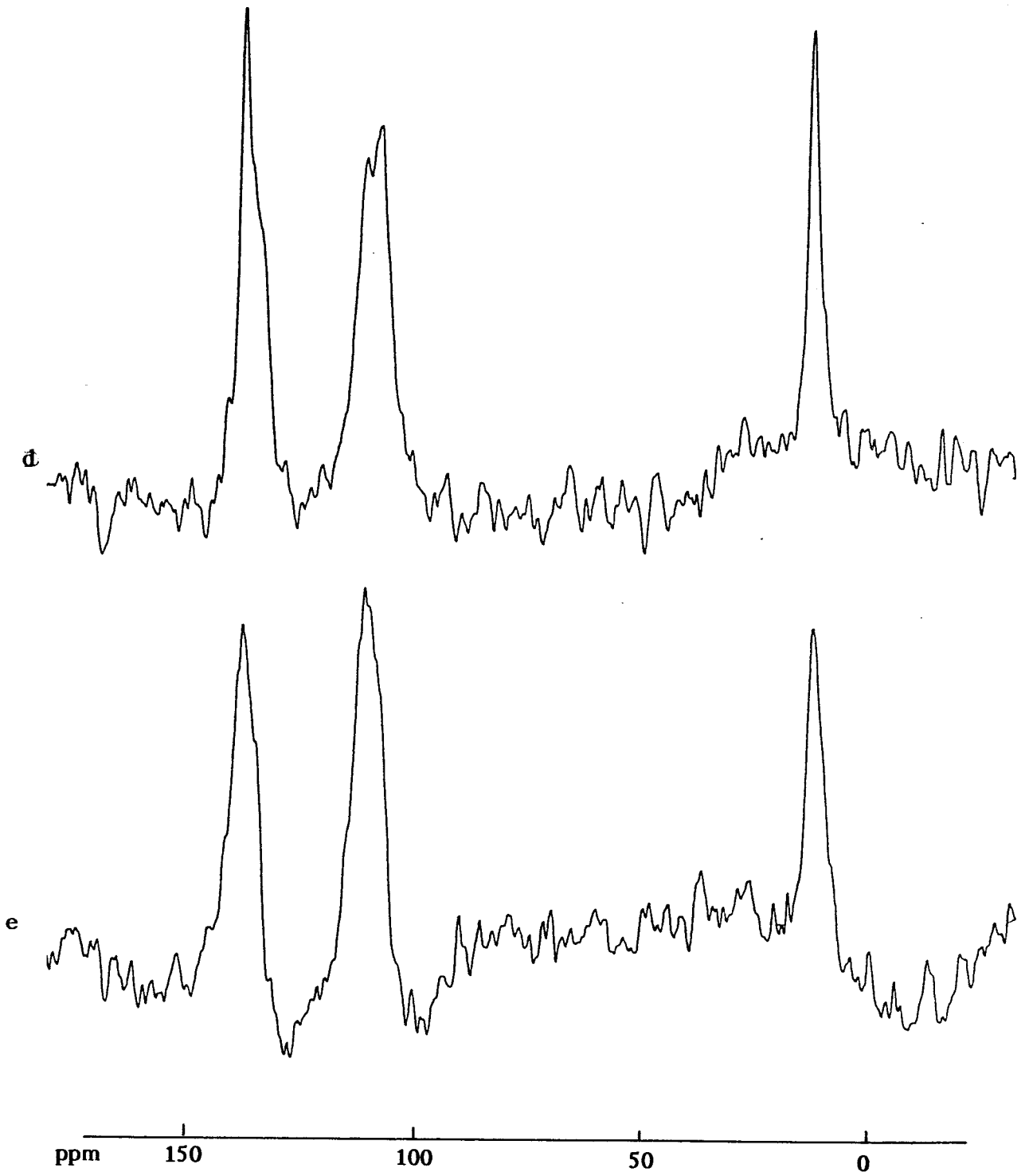


Figure 6 : (suite) *es* P.M.

(d) $n = 9,6 \mu\text{mole.m}^{-2}$

(e) $n = 13 \mu\text{mole.m}^{-2}$

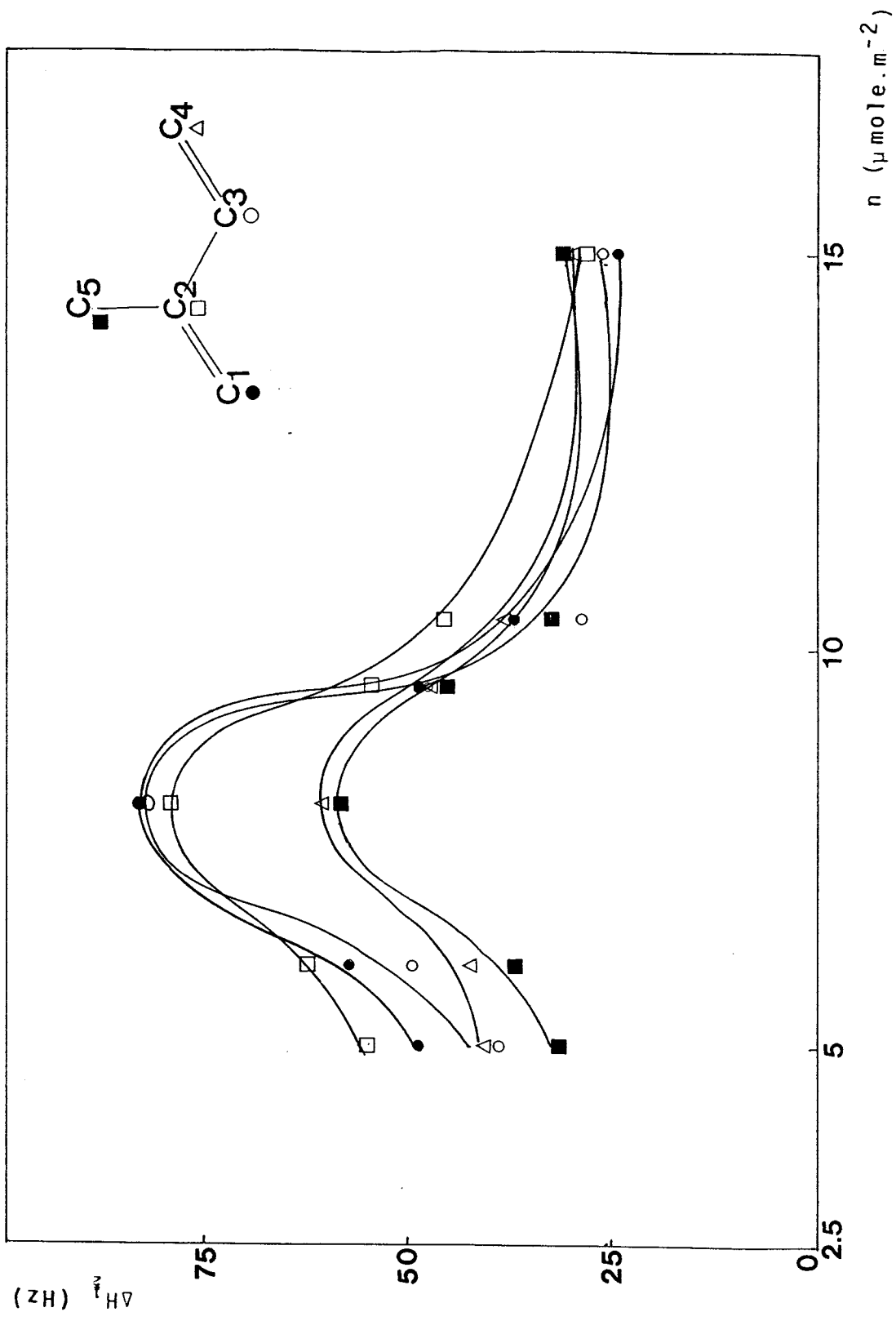


Figure 7
 Largeurs de raies RMN ¹³C de l'isoprène adsorbé
 sur Al₂O₃γ Merck en fonction du recouvrement.

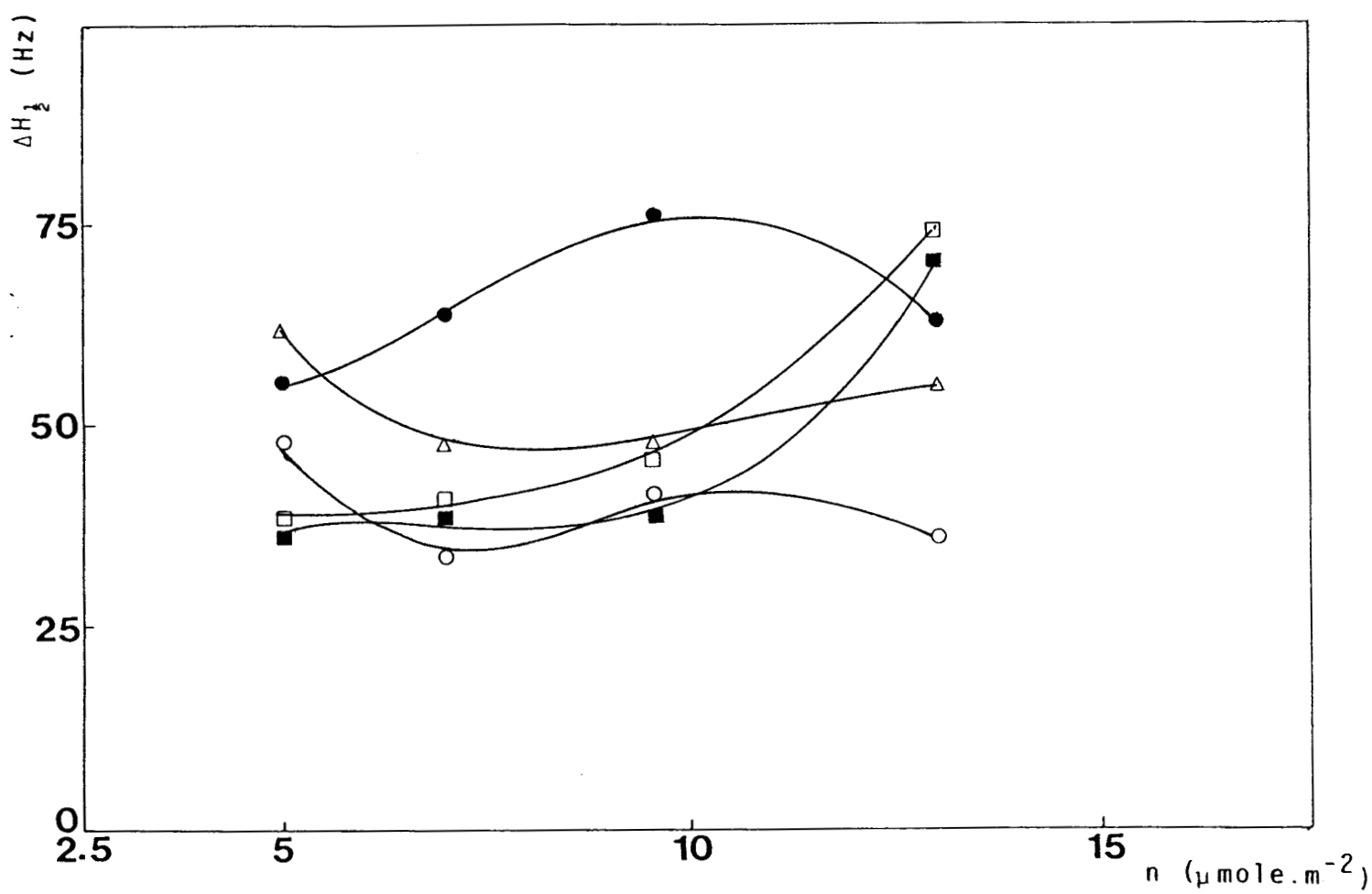
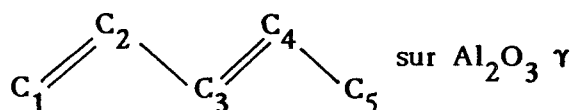


Figure 8

Largeurs de raies RMN ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck en fonction du recouvrement.

- à très fort recouvrement et toujours sur le catalyseur Cu/Al₂O₃γ Merck, les raies des carbones 2 et 5 s'élargissent fortement jusqu'à dépasser les largeurs des autres raies. Or, à un tel recouvrement (n = 15 μmole.m⁻²) et sur l'alumine γ Merck, toutes les raies sont d'égale largeur et d'ailleurs strictement identiques à celles observées sur l'alumine GFS.

I.2.2. Adsorption du pentadiène-1,3 trans
Merck et Cu/Al₂O₃γ Merck



Les spectres R.M.N. ¹³C du diène adsorbé sur ces deux solides sont présentés sur les figures (9) et (10). La comparaison des courbes ΔH_{1/2} (Hz) = f(n) sur Al₂O₃γ (Merck) (fig. 11) et Cu/Al₂O₃γ (Merck) (fig. 12) montre que la présence de cuivre affecte peu les largeurs de raies des différents carbones.

Le tableau (III) rassemble à recouvrement égal les largeurs de raies sur alumine et sur cuivre-alumine. Les écarts observés sont de l'ordre de l'incertitude sur les mesures sauf pour le C₁ à fort recouvrement.

Largeurs de raies (Hz)		Recouvrement (μmole.m ⁻²)				
		C1	C2	C3	C4	C5
5	Al ₂ O ₃ γ	40	48	39	39	31
	Cu/Al ₂ O ₃ γ	43	43	37	33	39
	Variation Δ(ΔH) _{1/2}	+3	-5	-2	-6	+8
8	Al ₂ O ₃ γ	60	45	46	58	42
	Cu/Al ₂ O ₃ γ	46	40	34	58	26
	Variation Δ(ΔH) _{1/2}	-14	-5	-12	0	-16
10,6	Al ₂ O ₃ γ	42	41	30	45	37
	Cu/Al ₂ O ₃ γ	56	36	35	37	32
	Variation Δ(ΔH) _{1/2}	+14	-5	+5	-8	-5

TABLEAU III

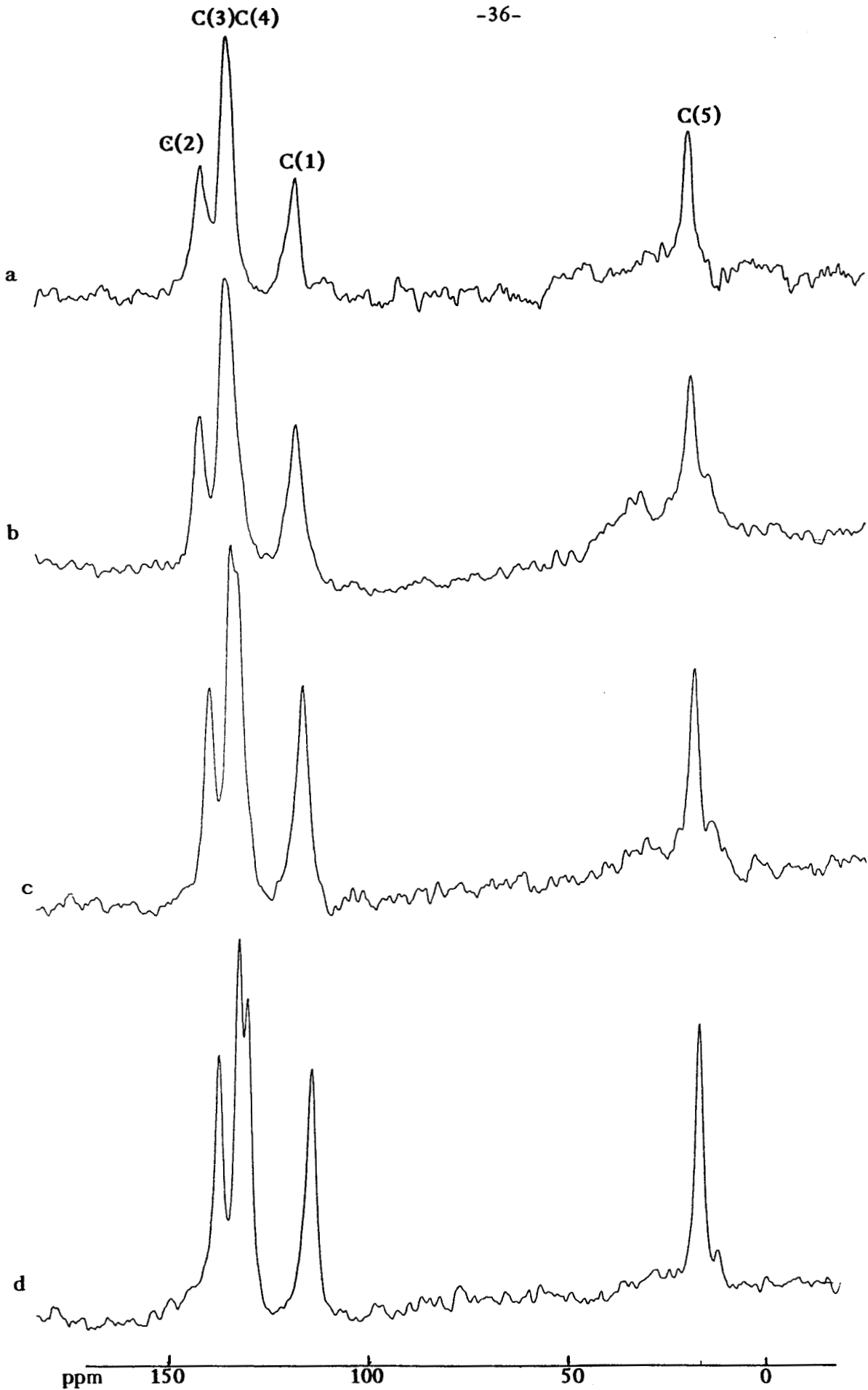


Figure 9 : Spectres R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck à différents recouvrements
(a) $n = 5,1 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (b) $n = 8 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (c) $n = 10,7 \mu\text{mole.m}^{-2}$
(d) $n = 12,9 \mu\text{mole.m}^{-2}$

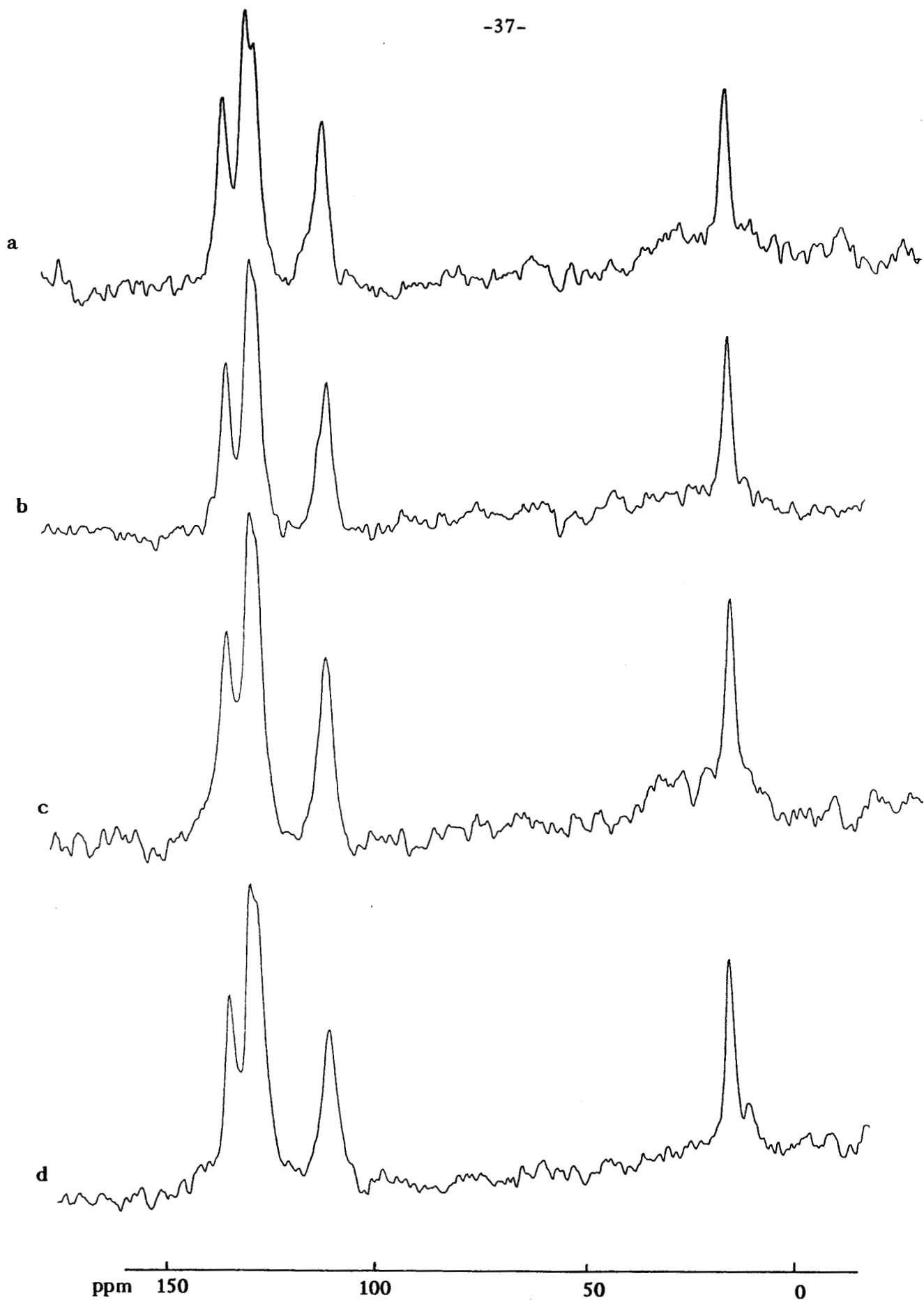


Figure 10 : Spectres R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ Merck à différents recouvrements

- (a) $n = 5,3 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (b) $n = 7,7 \mu\text{mole.m}^{-2}$ (c) $n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$
(d) $n = 10,6 \mu\text{mole.m}^{-2}$

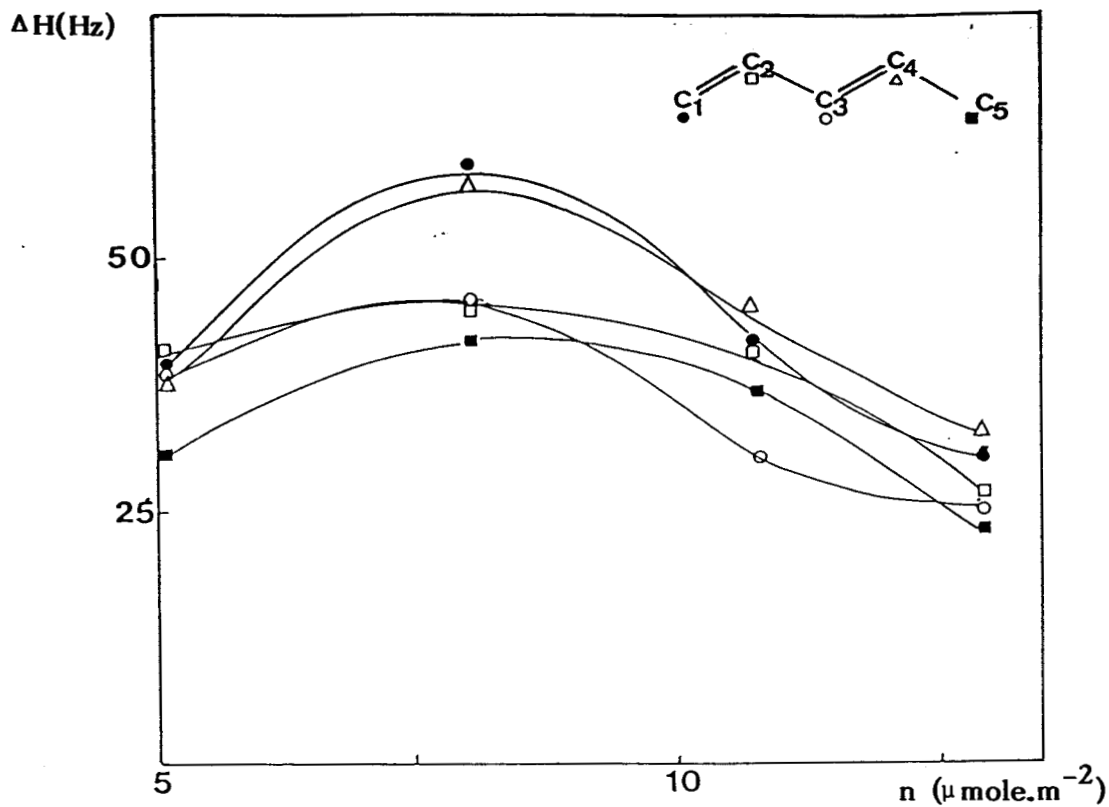


Figure 11 : Variations des largeurs de raies R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck en fonction du recouvrement.

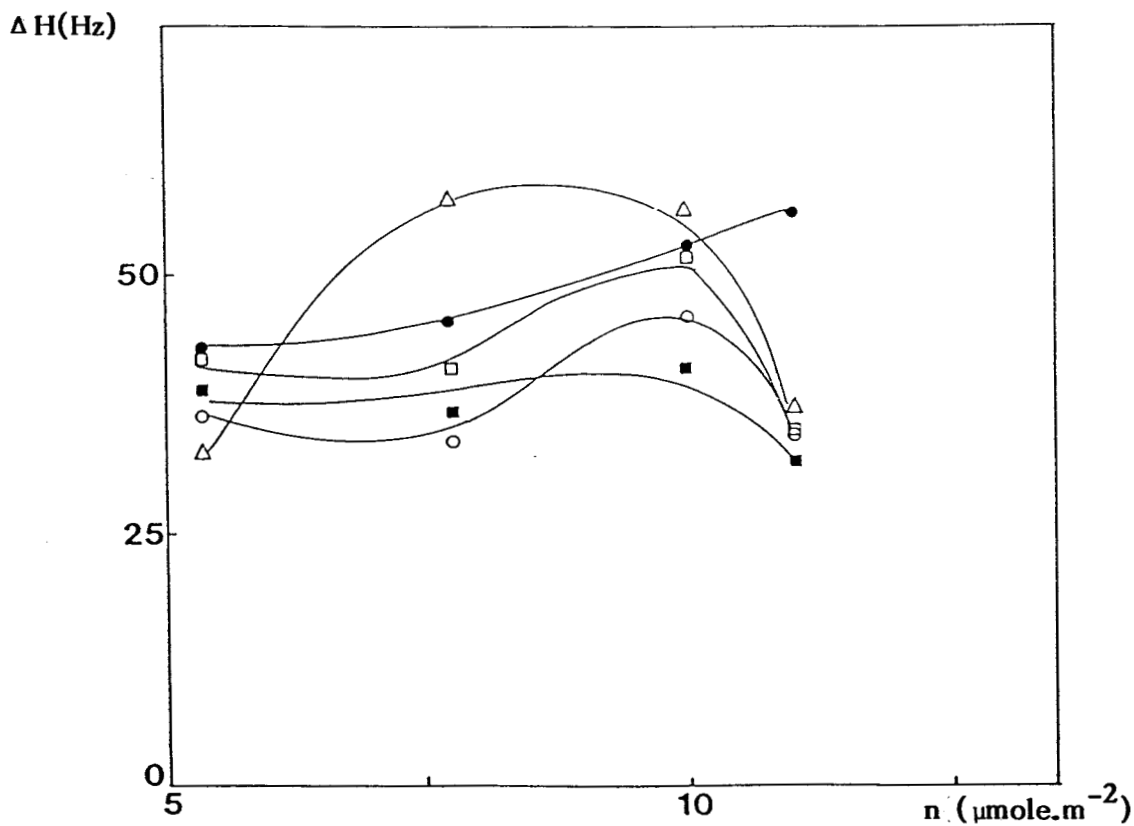


Figure 12 : Variations des largeurs de raies R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck en fonction du recouvrement.

Il semble donc que le cuivre n'accroisse pas la force des liaisons solide-adsorbat lors de l'adsorption du pentadiène-1,3 trans contrairement à ce qui a été observé pour l'isoprène. De plus, aucun des atomes de la molécule ne semble jouir d'une relation privilégiée avec la surface. L'élargissement de la raie du carbone 1 à fort recouvrement est probablement le résultat d'interactions intermoléculaires ressenties plus fortement sur les C terminaux de la chaîne.

Bien qu'une étude systématique en fonction du recouvrement n'ait pas été menée dans ce cas avec l'autre alumine GFS, le spectre obtenu à un recouvrement de $8,2 \mu\text{moles/m}^2$ (fig. 13) sur alumine présente des raies très fines comme celles observées avec l'isoprène (≈ 20 Hz en moyenne, 15 Hz pour le C_5).

1.3. DISCUSSION

1.3.1. Nature de l'adsorption

Pour tous les solides étudiés et quel que soit l'adsorbat, les largeurs des raies observées ($\Delta H_{1/2}$) mesurées à mi-hauteur sont comprises entre 20 et 110 Hz. De telles largeurs ne peuvent s'expliquer que par l'existence de molécules en mouvement relativement rapide à la surface, c'est-à-dire des molécules physisorbées [1,2,3].

Néanmoins, il ne faut pas oublier qu'un spectre R.M.N. de molécules adsorbées correspond à une observation "moyennée" de molécules ayant très probablement des mobilités différentes car se trouvant dans des régions différentes ou des sites différents à cause de l'hétérogénéité de la surface. Dans ce cas, la plupart du temps, un échange intervient entre les molécules adsorbées dans ces différentes régions et si la vitesse d'échange est rapide, une raie unique et relativement étroite apparaîtra dans le spectre [cf Annexe ,effets d'échange] mais à une fréquence de résonance intermédiaire entre celle des molécules physisorbées et celle des molécules chimisorbées. Or, les valeurs très faibles des déplacements chimiques observés ($\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}} - \delta_{\text{liq}}$ variant le plus souvent entre 0 et 3 ppm suivant les C considérés) sont en faveur d'interactions faibles adsorbat-surface reflétant bien un phénomène de physisorption nettement majoritaire. De plus, les spectres I.R. de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ et sur $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3\gamma$ confirment bien cette hypothèse (Chapitre III de cette première partie).

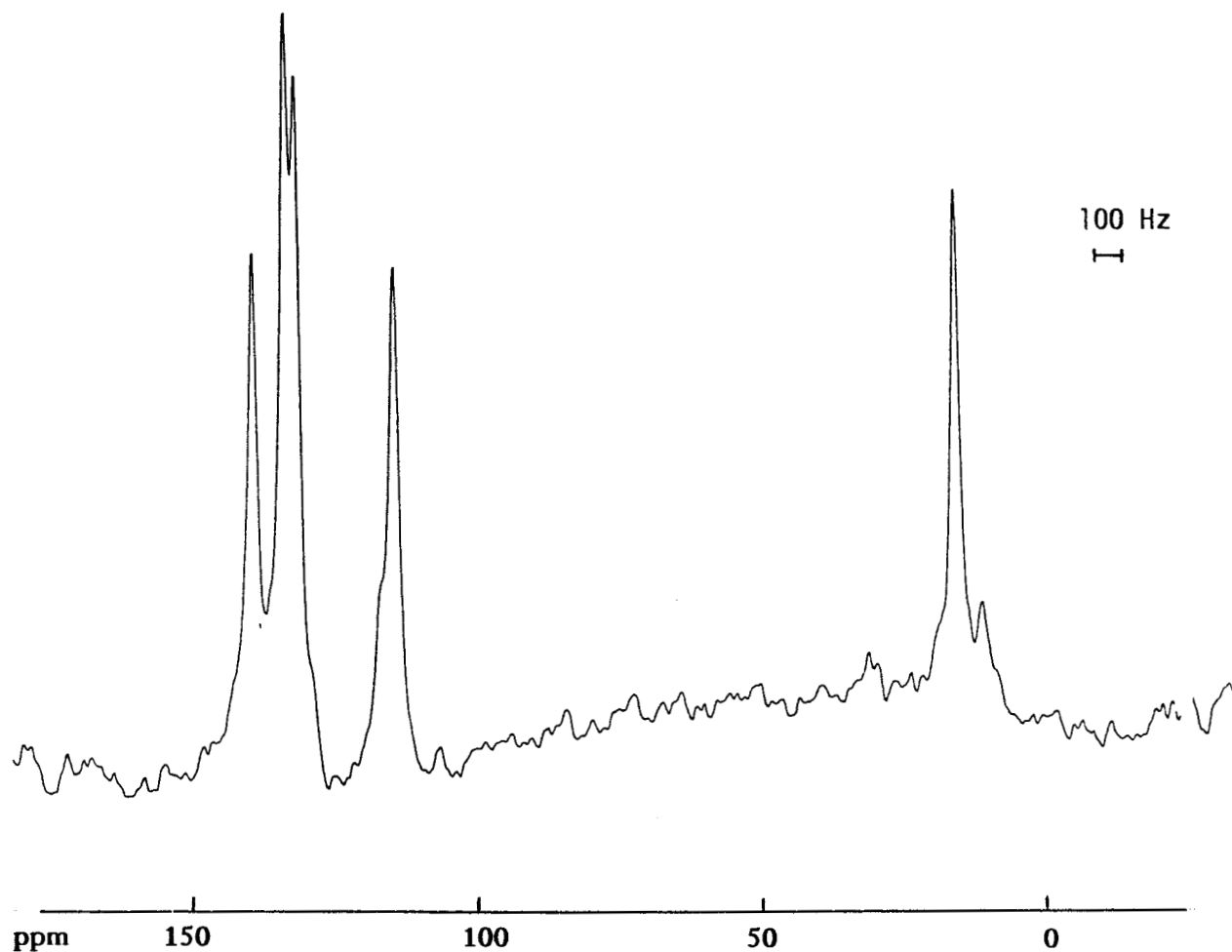


Figure 13 : Spectre R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur Al_2O_3 γ GFS à un recouvrement de $8,2 \mu\text{mole.m}^{-2}$.

De surcroît, le spectre de l'isoprène adsorbé sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck enregistré à 210 K (fig. 14) ne présente pas d'élargissement notable des raies, ni de déplacements chimiques plus marqués qu'à température ambiante. Les molécules adsorbées restent donc en mouvement très rapide à la surface. Si un phénomène d'échange intervient, il se fait à une vitesse très grande puisque, à un recouvrement donné, la largeur de raie ne dépend pas de la température [4].

I.3.2. Effet du cuivre

L'ensemble des résultats précédents fait apparaître un effet du cuivre déposé sur alumine lors de l'adsorption d'isoprène. Pour discuter de cet effet, deux points doivent être examinés :

- tout d'abord, est-ce bien le cuivre qui est responsable des augmentations importantes des largeurs de raies de l'isoprène adsorbé ? et si oui, est-il possible de préciser la nature des espèces cuivre incriminées ?
- ensuite, comment s'adsorbe la molécule d'isoprène à la surface du catalyseur ? Peut-on modéliser la physisorption de cette molécule à partir des seuls résultats R.M.N. ?

I.3.2.1. - Il est incontestable que la force des liaisons entre la surface et l'isoprène adsorbé est plus grande pour un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ que pour le support seul et ceci quelle que soit l'alumine γ utilisée. Il semble donc logique de supposer que cet effet résulte de la présence du cuivre déposé sur le support. Néanmoins, pour confirmer cette hypothèse, il est nécessaire d'examiner les facteurs susceptibles de produire un élargissement des raies en R.M.N. ^{13}C .

Les comparaisons des spectres ayant été réalisées à la même température et à recouvrement égal, le principal élément susceptible de provoquer une augmentation de largeur de raies est la présence d'impuretés paramagnétiques. En effet, de telles espèces (le plus souvent, des ions Fe^{3+} dans les solides étudiés) produisent une relaxation dipolaire bien plus efficace que la relaxation dipôle-dipôle $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ [Annexe Relaxation] car le rapport gyromagnétique de l'électron est 657 fois plus grand que celui du proton. Par conséquent, même à faible concentration, ces impuretés paramagnétiques produiront des temps de relaxation plus courts et il en résultera une augmentation des largeurs de raies. Des mesures de temps de relaxation T_1 et d'effet N.O.E. dans des zéolithes contenant diverses concentrations d'ions Fe^{3+} [5] ont bien mis en évidence un tel effet. Parallèlement,

l'éthylène adsorbé dans des zéolithes contenant des ions Fe^{3+} voit sa largeur de raie passer de 10 Hz en présence de 10 ppm Fe^{3+} à 80 Hz pour 5000 ppm Fe^{3+} [6].

Or, si des espèces paramagnétiques sont présentes dans les solides étudiés, elles peuvent avoir été introduites par trois processus différents :

- soit par l'alumine de départ
- soit par la solution de nitrate de cuivre ayant servie à l'imprégnation
- soit par la réduction incomplète des ions Cu^{2+} lors du traitement réducteur ($p_{\text{H}_2} = 760$ torr - 350°C - 4H en statique) avant adsorption du diène.

En ce qui concerne la première possibilité (espèces paramagnétiques dans le support), elle peut tout de suite être éliminée puisque travaillant par comparaison catalyseur supporté/support seul à un même recouvrement, l'effet possible du support est forcément soustrait.

La deuxième possibilité n'est pas à exclure à priori. Le nitrate de cuivre pur trihydraté (Merck) renferme au maximum 0,002% de fer.

Quant à la troisième possibilité, elle doit être discutée plus longuement car les données de la littérature concernant l'état réduit de solides $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ sont peu nombreuses (cf. Annexe II). Si l'on se réfère aux travaux de STROHMEIER et HERCULES [7], la réduction dans des conditions très douces (flux 10% H_2/N_2 - 250°C - 1H) de catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (préparés de façon similaire aux nôtres) conduit à la formation de Cu_2O et/ou de Cu^0 entre lesquels il n'est pas possible de choisir car en spectroscopie X.P.S., les énergies de liaison $\text{Cu}2p_{3/2}$ sont les mêmes pour Cu^0 et Cu(I) . Par contre, cette technique met bien en évidence la disparition des ions Cu^{2+} existant à l'état oxydé. Les analyses de diffraction X sur des catalyseurs à l'état réduit distinguent bien du Cu^0 si le solide de départ contient plus de 5% de Cu en poids. Au-dessous, les diagrammes ne font apparaître que les raies de l'alumine γ . Par ailleurs, LO JACONO et coll. [8] ont déterminé les fractions molaires des espèces Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 contenues dans les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ auxquels ils ont fait subir des cycles réduction- oxydation à diverses températures. Ils montrent une diminution progressive de la quantité d'ions Cu^{2+} au fur et à mesure que la réduction se fait ; pendant le même temps, les ions Cu^+ sont formés en plus grande proportion que le Cu métal. Selon ces auteurs [8], à faible teneur en cuivre (2 à 4% d'atomes de cuivre pour 100 atomes d'aluminium) ce sont les ions Cu^+ qui sont formés préférentiellement ; le

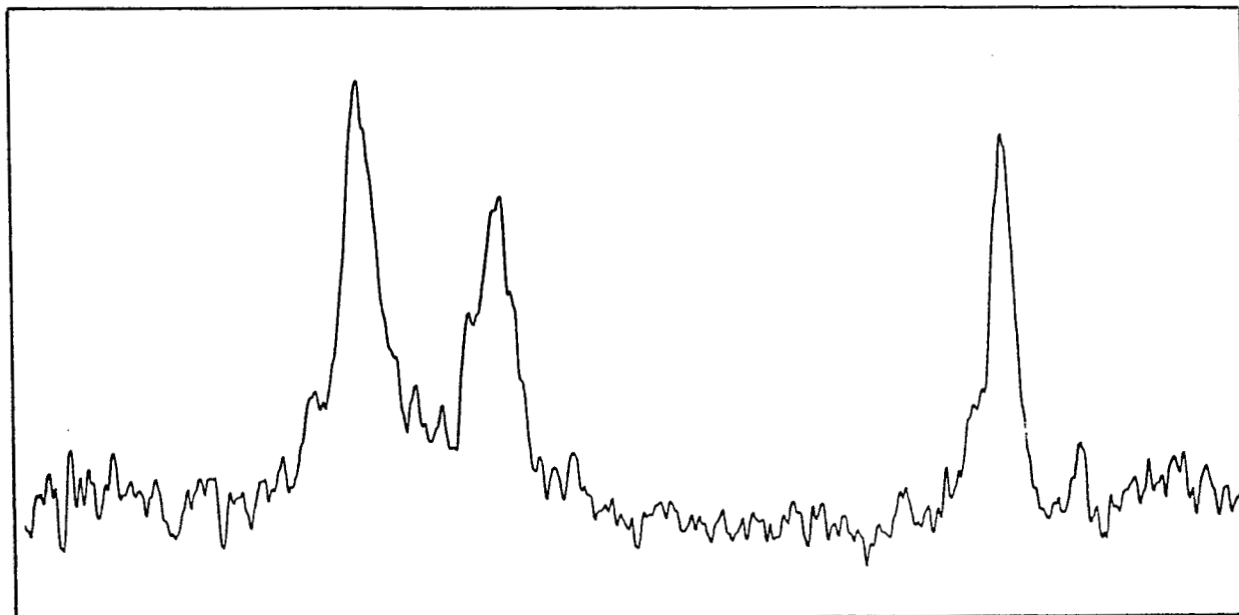


Figure 14 : Spectre R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck
($n = 12 \mu\text{mole.m}^{-2}$) enregistré à 210K.

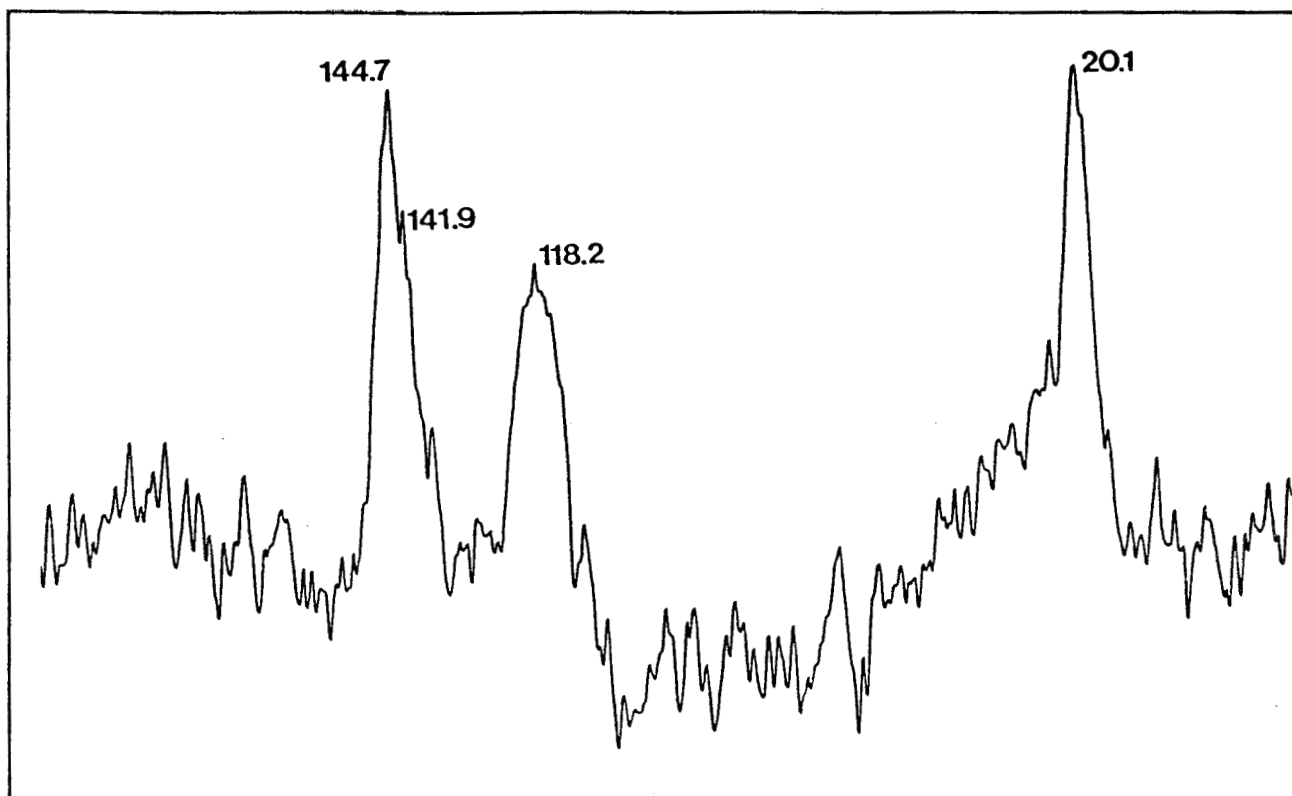


Figure 15 : Spectre R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ (5% en poids de CuO). réduit puis réoxydé par O_2 ($n = 12 \mu\text{mole.}^{-2}$).

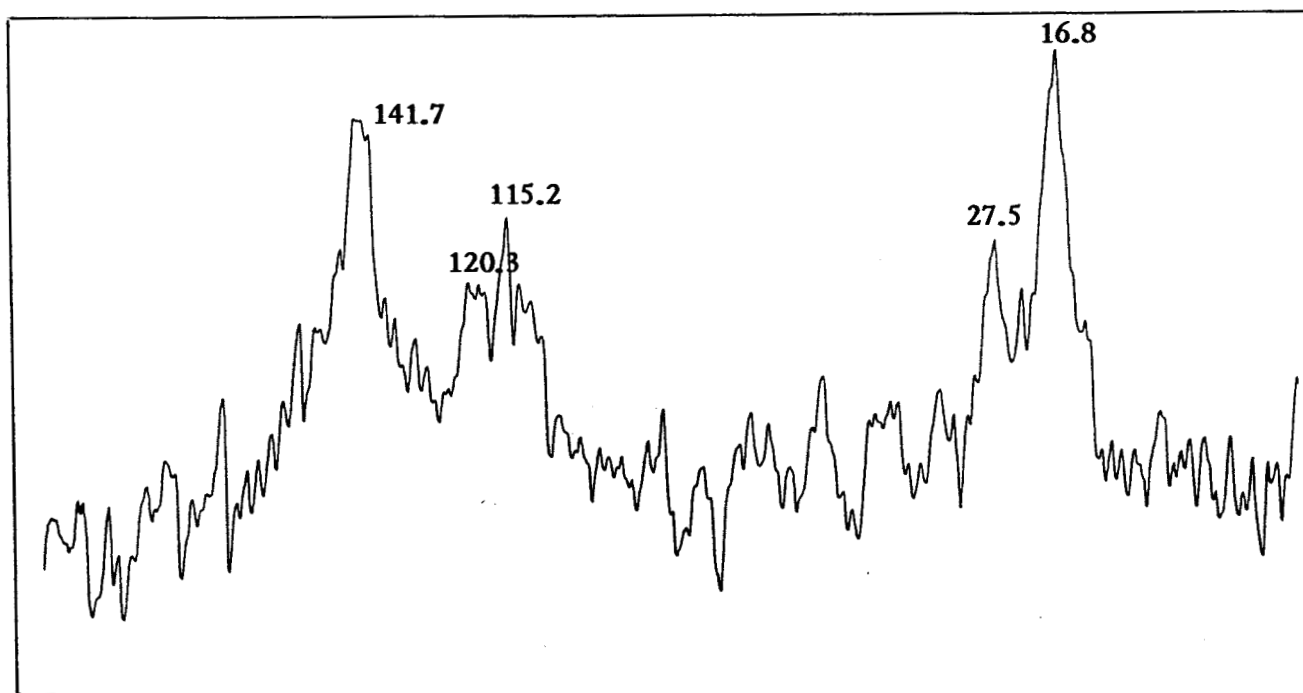


Figure 16 : Spectre R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck non réduit ($n = 14 \mu\text{mole.m}^{-2}$).

support $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ jouant très certainement un rôle dans le maintien du cuivre au degré d'oxydation (I).

A côté de ces données bibliographiques sur l'état réduit des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, l'analyse des spectres R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (5% en poids de CuO) réduit puis oxydé par O_2 (fig. 15) montre pour tous les C des déplacements chimiques beaucoup plus grands (5 ppm) que ceux observés sur nos solides réduits ainsi qu'un élargissement notable des raies. La fig. (16) présente le spectre de l'isoprène adsorbé sur un catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ n'ayant pas été réduit sous hydrogène (mais légèrement réduit sans doute par le traitement sous vide secondaire à 350°C). L'existence probable d'ions Cu^{2+} dans ce cas provoque un élargissement des raies et des déplacements chimiques notables.

L'ensemble de ces résultats montre donc que pour les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ à l'état réduit, c'est bien le cuivre probablement à l'état Cu^0 et/ou Cu^+ à la surface de l'alumine qui provoque une adsorption plus forte de l'isoprène.

La différence de comportement des deux diènes en présence du catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ peut s'expliquer par une polarisation plus grande de la molécule de pentadiène 1,3 trans (moments dipolaires = $\left. \begin{array}{l} \text{isoprène} \\ \text{pentadiène 1-3 trans} \end{array} \right) = \begin{array}{l} 0,3\text{D} \\ 0,7\text{D} \end{array}$ polarisation plus intense due à la place du groupement méthyle, donneur d'électrons en bout de chaîne. En effet, les interactions intermoléculaires entre les dipôles ainsi formés viennent concurrencer les liaisons possibles solide-adsorbat et ce sont les premières qui l'emportent. De plus, il faut noter que la température d'ébullition du pentadiène-1,3 trans est de 43°C , donc, nettement au-dessus de celle de l'isoprène (34°C). Par conséquent, l'état liquide est plus favorisé dans le cas du pentadiène-1,3 trans.

I.3.2.2. Modélisation de l'adsorption de l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$:

Après avoir dégagé le rôle joué par le cuivre dans l'adsorption de l'isoprène, il est intéressant de comparer les largeurs relatives des raies des différents carbones afin de mieux cerner les interactions préférentielles molécule-surface. En effet, dès 1974, I.D. GAY [9] relevait que les différences observées dans les largeurs de raies des différents atomes appartenant à une même molécule adsorbée pouvaient apporter des informations sur les variations dans les mouvements de ces atomes à l'état adsorbé.

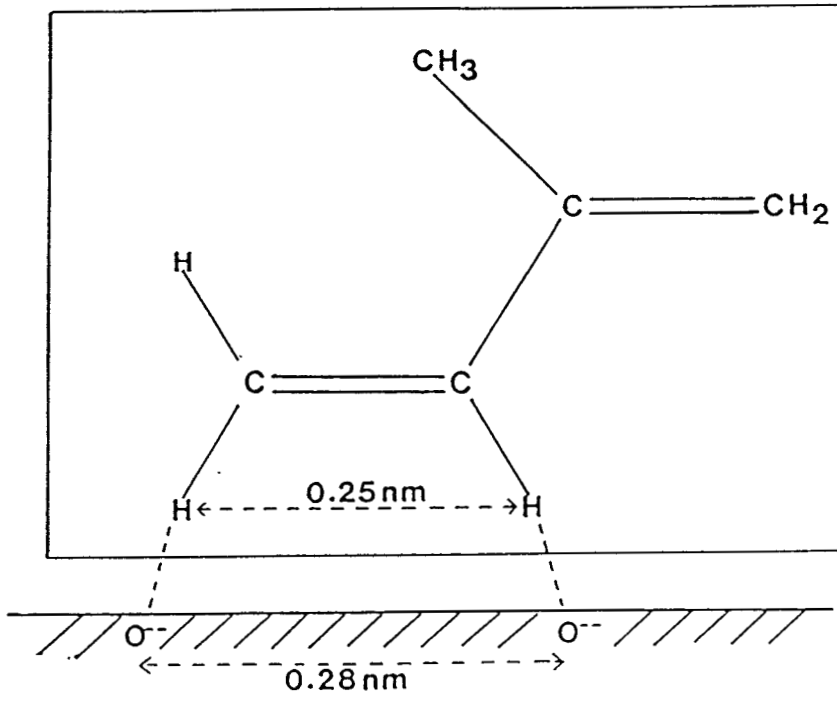
Or, c'est aux plus faibles recouvrements de la surface que les interactions solide-adsorbat se manifestent le plus clairement puisqu'alors les interactions intermoléculaires sont peu importantes voire inexistantes. Sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (GFS), un spectre d'isoprène adsorbé a pu être obtenu à un recouvrement de $2,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$ et son analyse montre que c'est le carbone 4 qui voit sa mobilité la plus restreinte en présence de cuivre (sa largeur quadruple et atteint 82 Hz). Puis ce sont les carbones 3 et 1 qui sont touchés (35 et 30 Hz d'élargissement respectif). Par contre, les carbones 2 et 5 conservent une très grande mobilité en présence de cuivre. Il semble donc que la présence de cuivre à la surface de l'alumine induise une orientation préférentielle de la molécule d'isoprène lors de la physisorption. De plus, il faut se rappeler qu'aucune interaction préférentielle de certains carbones avec la surface n'apparaît lors de l'adsorption du pentadiène 1-3 trans. La seule différence entre les deux diènes étant la place occupée par le groupement méthyle dans la molécule, il semble donc logique d'attribuer l'adsorption préférentielle de l'isoprène par les carbones 4 et 3 à un effet lié à l'encombrement stérique = la molécule d'isoprène s'adsorbe par son extrémité la moins encombrée.

Mais, nous ne pouvons pas, avec les seuls résultats de R.M.N. ^{13}C , préciser la nature des liaisons adsorbat-surface. Il s'agit d'une physisorption donc d'interactions faibles de type liaison-hydrogène ou liaisons de Van der Waals. Les carbones 4, 3 et 1 qui voient leur mobilité diminuer en présence de cuivre sont tous trois des carbones hybridés sp^2 liés à des hydrogènes. La diminution de leur mobilité peut être due soit à la formation de liaisons-hydrogène avec la surface en particulier avec les O^{--} du solide (cette éventualité sera rediscutée dans le Chapitre III de cette première partie), soit à la formation d'un complexe π .

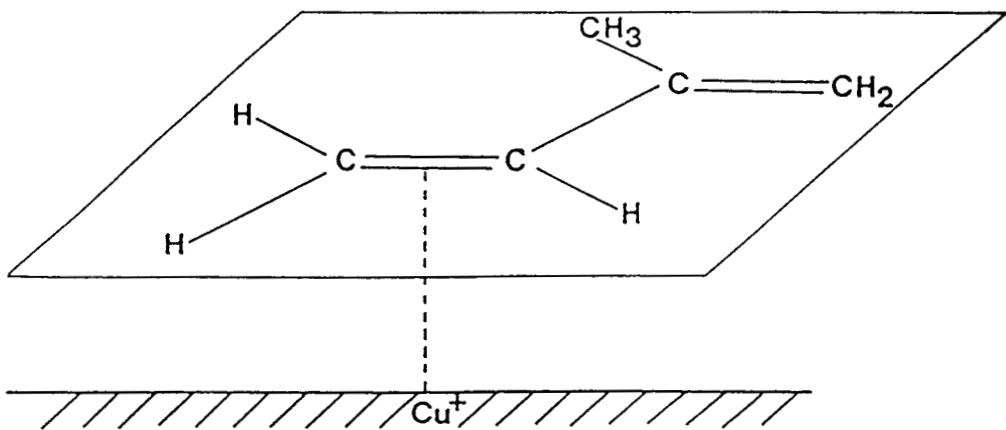
Des liaisons hydrogène entre les groupements méthylène de la molécule de cyclohexane physisorbée sur du Cu(111) ont été mises en évidence par I.R. T.F. et ELLS [10].

En R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées, la formation de liaisons-hydrogène a aussi souvent été proposée mais il s'agit en général de liaisons plus fortes entre les groupements -OH à la surface du solide et les groupements fonctionnels tels que $-\overset{|}{\text{C}} = \text{O}$, amines.... [11,12,13] entre les groupements OH d'alcools avec des sites de surface non précisés [14]. A notre connaissance, aucun modèle de physisorption concernant l'isoprène n'a été proposé jusqu'à présent.

Compte-tenu de nos résultats de R.M.N., il nous est donc apparu intéressant d'imaginer deux modèles probables de physisorption de l'isoprène sur les



MODELE A



MODELE B

Schéma 1

catalyseurs réduits $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (schéma 1) = le modèle A traduit la formation de liaison-hydrogène avec la surface, le modèle B représente la formation d'un complexe- π très souvent évoqué dans les études R.M.N. ^{13}C concernant l'éthylène ou les oléfines [15,16,17] et correspondant à une interaction des électrons π de la double liaison avec la surface (cation ou groupement OH).

1.4. CONCLUSION

L'étude des variations des largeurs de raies des diènes adsorbés sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ en fonction du recouvrement de la surface a permis de mettre en évidence :

- l'effet du cuivre (Cu^0 et/ou Cu^+) lors de la physisorption d'isoprène,
- l'adsorption préférentielle de la molécule d'isoprène par les carbones 4 et 3 à la surface du solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, adsorption qui s'explique par l'effet d'encombrement stérique dû au groupement méthyle placé sur le carbone 2 dans cette molécule.

Deux modèles d'adsorption de l'isoprène sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ ont été proposés. Ils seront rediscutés dans le chapitre III après l'examen des résultats obtenus par la technique de réflexion diffuse associée à l'I.R.T.F.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = o o o O o o o = -

- [1] P.R. SCOTT, N.C. ROL, A.D.H. CLAGUE, A.E. WILSON
Appl. Surf. Sci. 10, 333 (1982).
- [2] I.T. ALI, I.D. GAY
J. Phys. Chem. 85, 1251 (1981).
- [3] J. TABONY, S.J. ROSER
Mol. Phys. 44 (2), 329 (1981).
- [4] V.B. KAZANSKY, V. Yu BOROVKOV
Coll. Surf. 12, 443 (1984).
- [5] A.D.H. CLAGUE, I.E. MAXWELL, J.P.C.M. VAN DONGEN, J. BINSMA
Appl. Surf. Sci. 1, 288 (1978).
- [6] D. DENNEY, V.M. MASTIKHIN, S. NAMBA, J. TURKEVICH
J. Phys. Chem. 82, 1752 (1978).
- [7] B.R. STROHMEIER, D.E. LEYDEN, R.S. FIELD, D.M. HERCULES
J. Catal. 94, 514 (1985).
- [8] M. LO JACONO, A. CIMINO, M. INVERSI
J. Catal. 76, 320 (1982).
- [9] I.D. GAY
J. Phys. Chem. 78, 38 (1974).
- [10] M.A. CHESTERS, S.F. PARKER, R. RAVAL
J. Elect. Spect. and Rel. Ph. 39, 155 (1986).

- [11] I.D. GAY, S. LIANG
J. Catal. 44, 306 (1976).
- [12] T. BERNSTEIN, D. MICHEL, H. PFEIFER, P. FINK
J. Coll. Interf. Sci. 84, 310 (1981).
- [13] V. Yu BOROVKOV, A.V. ZAIKO, V.B. KAZANSKI, W.K. HALL
J. Catal. 75, 219 (1982).
- [14] D. MICHEL, H. PFEIFER, J. DELMAU
J. Mag. Res. 45, 30 (1981).
- [15] T. BERNSTEIN, D. MICHEL, H. PFEIFER, P. FINK
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 77, 797 (1981).
- [16] J.B. NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
"Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science", J. Fraissard,
H.A. Resing eds, (1980), p. 583.
- [17] J.B. NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
J. Catal. 55, 43 (1978).
- [18] LL. MUDRAKOVSKII, V.M. MASTIKHIN, N.E. BOGDANCHIKOVA, A.V.
KHASIN
React. Kinet. Catal. Lett. 34, 185 (1987).

CHAPITRE II

- = o o o O o o o = -

ETUDE DES GLISSEMENTS CHIMIQUES DE FREQUENCE DES DIFFERENTS CARBONES DANS LES DIENES ADSORBES SUR $Al_2O_3-\gamma$ ET $Cu/Al_2O_3\gamma$

II.1. INTRODUCTION

En spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, le déplacement chimique est un paramètre facilement mesurable et intéressant car il reflète la distribution électronique autour du noyau observé [cf. **Annexe Glissement Chimique**]. Plus particulièrement, les spectres de R.M.N. ^{13}C offrent l'avantage par rapport aux spectres 1H d'avoir une gamme de glissements chimiques beaucoup plus étendue = environ 200 ppm contre 10 ppm (pour 1H). En outre, l'utilisation du découplage [$^{13}C-^1H$] permet d'obtenir une seule raie pour chaque carbone non équivalent à l'intérieur d'une molécule et donc de déterminer avec une grande précision le déplacement chimique du carbone correspondant.

Dans le cas particulier de molécules adsorbées à la surface d'un solide, les valeurs des glissements chimiques de fréquence pour chaque carbone de la molécule doivent être comparés avec ceux du composé à l'état pur soit liquide, soit gazeux. Les écarts $\Delta(\delta) = \delta_{ads} - \delta_{liq}$ ou $\delta_{ads} - \delta_{gaz}$ étudiés en fonction de divers paramètres : recouvrement de la surface, température, nature de l'adsorbat, nature du solide, etc... peuvent apporter des informations concernant les sites d'adsorption et la force de liaison adsorbat-surface. En effet, à de **grandes valeurs de $\Delta(\delta)$** correspondent de profondes modifications électroniques

dans la molécule adsorbée et donc une véritable chimisorption. Par contre, si les écarts $\Delta(\delta)$ sont faibles, les interactions correspondantes le sont aussi (interaction type Van der Waals ou liaison-hydrogène) et l'interprétation en sera très délicate.

Toutefois, la facilité d'obtention de mesures précises de déplacements chimiques en R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées ne doit pas occulter la difficulté d'interprétation due aux nombreux termes qui contribuent à δ [cf. Annexe]. De manière générale, la constante d'écran d'un site magnétique peut s'écrire :

$$\sigma = \sigma_{\text{milieu}} + \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$$

avec :

- σ_{milieu} = contribution apportée par la susceptibilité magnétique macroscopique du système solide-adsorbat
- σ_{dia} = blindage diamagnétique qui diminue le champ au niveau du noyau et la fréquence de résonance sera diminuée
- σ_{para} = blindage paramagnétique qui augmente le champ au niveau du noyau et la fréquence de résonance en sera augmentée
- σ' = terme dû aux champs magnétiques produits par les courants induits des atomes ou groupements fonctionnels voisins.

Le fait que les contributions diamagnétique et paramagnétique agissent en sens contraire sur la fréquence de résonance d'un noyau donné, rend l'interprétation des glissements chimiques de fréquence souvent ambiguë [1]. De plus, la détermination de la valeur intrinsèque des déplacements chimiques (par évaluation de σ_{milieu} et des interactions de Van der Waals intervenant à l'état liquide) reste toujours un sujet très discuté [2,3].

Par conséquent, même si une exploitation quantitative des déplacements chimiques est rarement envisageable, une analyse qualitative peut être menée par la discussion des différents facteurs susceptibles d'influencer le blindage des différents atomes de carbone dans la molécule en particulier :

- l'état d'hybridation du noyau
- les effets induits par les substituants
- les effets stériques et interactions de type Van der Waals entre atomes proches dans l'espace
- les effets mésomères dans les systèmes conjugués
- l'hyperconjugaison

- les effets dus aux champs électriques (dipôles ou charges ponctuelles), etc...

C'est dans cet esprit que sera centrée notre analyse.

II.2. RESULTATS DES MESURES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES LORS DE L'ADSORPTION DES DIENES (Isoprène et pentadiène 1-3 trans) sur $Al_2O_3-\gamma$ et $Cu/Al_2O_3-\gamma$

II.2.1. Adsorption de l'isoprène

Suivant le recouvrement de la surface, les valeurs $\Delta\delta = \delta_{ads} - \delta_{liq}$ ont été calculées pour chacune des alumines (tableaux IV et V) et pour les deux catalyseurs $Cu/Al_2O_3-\gamma$ GFS (tableau VI) et $Cu/Al_2O_3-\gamma$ Merck (tableau VII).

n ($\mu mole.m^{-2}$) \ / $\Delta(\delta)$	C1	C2	C3	C4	C5
5,1	-1,2	0	-0,4	-0,7	-2,4
8	-1,9	-1,3	-2,1	-2	-3,1
9,7	-1,5	-0,5	-1,2	-1,5	-2,9
10,3	-1,0	-0,5	-0,6	-0,8	-1,8
10,2	-1,0	0	-0,6	-0,8	-1,8
15,3	-1,2	-0,7	-0,8	-1,0	-1,5

TABLEAU IV : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{ads}^{TMS} - \delta_{liq}^{TMS}$ (en ppm) pour l'isoprène adsorbé sur $Al_2O_3-\gamma$ Merck.

Au vu de ces résultats, les points suivants sont à retenir :

- * les écarts $\Delta(\delta)$ sont faibles et du même ordre de grandeur sur $Al_2O_3-\gamma$ ou $Cu/Al_2O_3-\gamma$ = entre 0 et 3,5 ppm
- * tous les déplacements chimiques à l'état adsorbé vont vers les hauts champs par rapport à l'état liquide ($\Delta(\delta) \approx 0$) sauf pour le C(2) lors de l'adsorption sur $Cu/Al_2O_3-\gamma$ GFS
- * les écarts $\Delta(\delta)$ observés pour les différents carbones de l'isoprène adsorbé sur alumine peuvent être rangés en ordre décroissant :

$\Delta(\delta)$ n $\mu\text{mole.m}^{-2}$	C1	C2	C3	C4	C5
2,6	-1,9	-0,4	-1,1	-1,6	-2,45
5,5	-1,9	-0,3	-0,8	-1,2	-2,6
6,1	-1,2	-0,7	0	-0,4	-1,5
10	-2,8	-1,7	-1,9	-2,6	-3,0
16	-1,0	-0,1	-0,4	-1,0	-1,5

TABLEAU V : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{liq}}^{\text{TMS}}$ (en ppm) pour l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS

n $\mu\text{mole.m}^{-2}$ \ / $\Delta(\delta)$	C1	C2	C3	C4	C5
4,5	-3,3	-1,7	-2,4	-3,5	-3,4
5	-2,1	-0,9	-1,6	-2,3	-2,7
6,9	-1,7	-0,8	-1,65	-2,2	-2,5
7	-1,4	-0,6	-1,5	-2,2	-2,4
9,6	-2,2	-1,2	-2,0	-2,3	-3,4
13	-1,0	-0,7	-1,6	-1,2	-2,8

TABLEAU VI : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{liq}}^{\text{TMS}}$ (en ppm) pour l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck.

n $\mu\text{mole.m}^{-2}$ \ / $\Delta(\delta)$	C1	C2	C3	C4	C5
2,6	-1,0	-0,5	-1,2	-2,5	-2,3
7,1	-1,2	+0,7	-1,3	-2,6	-2,2
12,1	-1,0	+0,7	-0,7	-1,5	-0,6
18	-0,3	+0,9	+0,3	-0,9	-0,6

TABLEAU VII : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{liq}}^{\text{TMS}}$ (en ppm) pour l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS.

$$\Delta(\delta) \text{ C}(5) > \Delta(\delta) \text{ C}(1), \text{C}(4) > \text{C}(3) > \text{C}(2)$$

On peut remarquer que ce classement est aussi celui du nombre d'H porté par chaque C ; ce fait est à rapprocher de l'observation faite pour des butènes adsorbés sur SiO_2 [4] = les carbones les plus protonés donnent des déplacements chimiques vers les hauts champs et les carbones les moins protonés vers les bas champs.

- * la présence de cuivre semble influencer sur les déplacements chimiques, à faible recouvrement en isoprène. Comparés aux $\Delta(\delta)$ sur alumine, on observe pour le C(4) un déplacement de 1,6 ppm et pour le C(3) de 1,2 ppm vers les hauts champs en présence de cuivre
- * si de petites variations semblent apparaître avec le recouvrement de la surface, elles sont vraiment **trop faibles pour pouvoir être discutées**, compte-tenu de l'incertitude sur les mesures. ($\pm 0,5$ ppm).

II.2.2. Adsorption de pentadiène 1-3 trans

Les tableaux (VIII et IX) présentent les variations $\Delta(\delta)$ en fonction du recouvrement de la surface sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck et sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck.

n $\mu\text{mole.m}^{-2}$	$\Delta(\delta)$	C1	C2	C3	C4	C5
5,1		-0,1	+0,8	-0,1	+1,9	-1,5
8		-0,8	-0,2	-1,2	+0,1	-1,7
10,7		+0,1	+0,4	-0,2	+1,1	-0,3
12,9		-0,6	-0,4	-1,4	-0,1	-0,8
sur Al_2O_3 GFS	8,2	+0,4	+1,4	+0,3	+2,1	0

TABEAU VIII : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}} - \delta_{\text{liq}}$ (en ppm) pour le pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck et $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS.

$\frac{\bar{n}}{\mu\text{mole.m}^{-2}} \backslash \Delta(\delta)$	C1	C2	C3	C4	C5
5,3	-0,8	-0,3	-1,0	+0,2	-1,2
7,7	-0,2	-0,2	-0,2	+1,0	-0,5
10	-0,8	-0,5	-1,3	+0,2	-1,3
10,6	-0,5	-0,4	-1,0	+0,3	-1,0

TABLEAU IX : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}} - \delta_{\text{liq}}$ pour le pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck.

L'adsorption du pentadiène-1,3 trans donne lieu :

- à des déplacements chimiques par rapport au liquide moins grands que ceux observés avec l'isoprène ; l'effet est particulièrement net pour le C du groupement méthyle
- à une résonance à champ plus faible pour le carbone C(4) (peut-être aussi pour le C(2)), contrairement aux autres carbones qui résonnent à champ plus élevé par rapport au liquide.

II.2.3. Conclusion

Vu les faibles variations observées, l'interprétation de ces résultats ne peut être faite qu'avec beaucoup de **prudence**. Aussi, seules les tendances les plus nettes seront retenues et confrontées avec les données de la **littérature**.

II.3. DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS - CONFRONTATION AVEC LES DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Les résultats qui seront successivement examinés sont :

- l'ordre de grandeur des écarts $\Delta(\delta)$
- le déplacement chimique du C du groupement méthyle
- le déplacement chimique vers les bas champs par rapport au liquide du carbone 4 du pentadiène 1-3 trans.

Avant d'en discuter, il est nécessaire de faire une mise au point sur l'état de référence choisi, c'est-à-dire **état gazeux** ou **état liquide**.

II.3.1. Choix de l'état de référence = gaz ou liquide ?

Alors qu'en R.M.N. ^1H , l'écart entre les glissements chimiques de fréquence d'une même molécule à l'état gazeux et à l'état liquide est faible (0,5 ppm au maximum), il faut savoir qu'en R.M.N. ^{13}C , les écarts peuvent être dix fois plus importants (Tableau X).

Molécule	C1	C2	C3	C4	Ref.
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-5,30				[5]
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-3,39	-2,24			[5]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-2,4	-0,5	-0,7	-2,1	[6]
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$					
cis	-3,0	-1,4			[6]
trans	-2,8	-1,2			
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	-2,5	-0,3	-2,5		[6]
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-3,5	-0,7			[6]
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-8,8	-4,2			[7]

TABLEAU X : Différence entre δ (état gazeux) et δ (état liquide) en ppm (un écart < 0 correspond à la résonance du liquide à champ plus faible)

Depuis les premiers résultats obtenus par Tiffon et Doucet [8] sur le n-heptane, des mesures analogues se sont multipliées [6] et ont pu être complétées [9]. Les points essentiels qui s'en dégagent sont :

- à l'état gazeux, toutes les molécules résonnent à champ plus élevé qu'à l'état liquide ; les écarts relevés (tableau X) se situent entre 0,3 et 8,8 ppm
- les différences ($\delta_{\text{gaz}} - \delta_{\text{liq}}$) sont plus grandes pour les carbones se trouvant à la périphérie de la molécule que pour les C "centraux".

De tels écarts seraient dus aux interactions intermoléculaires de type Van Der Waals existant dans les liquides et non à des changements de conformation ou à des interactions dipolaires. Les C "périphériques" y sont plus sensibles que les C "centraux" car plus accessibles (cette plus grande sensibilité en bout de chaîne a déjà été constatée dans des études d'effets de solvant [8])

Par conséquent, en R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées, ces interactions intermoléculaires vont contribuer de manière bien plus importante aux glissements chimiques de fréquence des noyaux de ^{13}C que la susceptibilité magnétique macroscopique du système solide-adsorbat [cf. Annexe Glissement Chimique]. Or, cette dernière contribution a souvent été la seule prise en compte alors qu'elle est de l'ordre de moins d'1 ppm dans les solides les plus étudiés (zéolithes-silice).

Le problème est d'autant plus compliqué pour les molécules adsorbées qu'un autre facteur entre en jeu : le recouvrement de la surface. En effet, l'état adsorbé étant le plus souvent considéré comme un état intermédiaire entre état gazeux et état liquide [9], il est conseillé d'évaluer $\Delta(\delta)$ par rapport au gaz si l'on travaille à faible recouvrement de la surface et, à l'inverse, de prendre l'état de référence liquide pour de forts recouvrements [2,3]. Mais que faire pour des recouvrements intermédiaires ?

Cependant, si l'on examine soigneusement certains résultats (Tableau XI), il semble que, lorsqu'une interaction préférentielle molécule adsorbée-surface apparaît avec un carbone, elle se manifeste aussi bien à partir des $\Delta(\delta)/\text{gaz}$ que des $\Delta(\delta)/\text{liquide}$.

Molécule adsorbée	Solide θ	C1	C2	C3	C4	Ref.
Butène-1	Zéolithe Na-GeX/gaz	0,1	5,8	-1,0	0,5	[10]
	0,5 /liq	-2,3	5,3	-1,7	1,6	
Butène-1	SiO ₂ 0,70/gaz	1,7	3,0	0,2	0,6	[4]
	/liq	-0,7	2,5	-0,5	-1,5	
Méthyl-2 propène	SiO ₂ 0,66/gaz	1,2	5,0	1,5		[4]
	/liq	-1,3	4,7	-1,0		

TABLEAU XI

ADSORBAT	ADSORBANT	θ	TEMPERATURE	CH ₂ =	=CH-	-CH ₂ -	-CH ₃	Ref.	
Propène (g)	SiO ₂	0,8		-1,3	-0,1		-1,1	[14]	
Propène (g)	ZnO	0,8		+0,5	+5,6		+0,2	[14]	
Butène-1 (l)	Al ₂ O ₃	0,75	150°C	-0,1	+1,7	-0,4	-1,1	[12]	
		0,50	200°C	-0,2	+1,6	-0,5	-1,1		
		0,8	250°C	-0,2	+2,0	0	-0,7		
		0,45	320°C	-0,4	+2,8	-0,5	-1,4		
Butène-1 (l)	SiO ₂	0,20	250°C	-0,7	+3,1	-0,6	-1,6	[4]	
		0,53	250°C	-0,6	+2,8	-0,5	-1,6		
		0,70	250°C	-0,7	+2,5	-0,5	-1,5		
		0,99	250°C	-0,6	+2,3	-0,6	-1,6		
Butène-1 (l)	SiO ₂	0,61	150°C	-0,6	+2,6	-0,5	-1,5	[4]	
		0,61	350°C	-0,7	+2,5	-0,6	-1,6		
		0,61	500°C	-0,8	+2,3	-0,6	-1,4		
Butène-1 (g)	SiO ₂	2,33 $\mu \cdot \text{mole}/\text{m}^2$		+1,7	+3,0	+0,2	+0,6	[6]	
Butène-2 cis (l)	SiO ₂	0,91			+1,9		-0,5	[11]	
Butène-2 cis (l)	SiO ₂	0,80	250°C		+1,3		-1,5	[4]	
Butène-2 cis (l)	Al ₂ O ₃	0,55	500°C		+2,0		-1,4	[4]	
Butène-2 cis (l)	ZnO	0,8			+4,2		-0,4	[14]	
Butène-2 trans (g)	SiO ₂				+2,6		+1,4	[6]	
Butène-2 trans (l)	SiO ₂	0,80	250°C		+1,4		-1,4	[4]	
		0,39	500°C		+1,1		-1,5		
Butène-2 trans (l)	Al ₂ O ₃	0,45	320°C		+1,2		-0,9	[10]	
		0,55	500°C		+0,9		-1,2		
		0,25	500°C		+1,9		-1,0		
Butène-2 trans (l)	ZnO	0,8			+1,6		-0,2	[14]	
Butène-2 trans (l)	SiO ₂	0,29			+2,1		-1,0	[11]	
		0,45			+1,8		-1,0		
		0,75			+1,2		-0,7		
		1,10			+0,9		-0,8		
Isobutène (l)	SiO ₂	0,5	500°C	-1,2	+4,1 =C		-1,5	[11]	
		0,66	250°C	-1,3	+4,7		-1,0		
Isobutène (g)	SiO ₂	0,5 < θ < 0,8		+1,2	+5,0		+1,5	[6]	
Isobutène (l)	ZnO	0,8		+0,2	+7,6		+0,5	[14]	
Butadiène-1,3 (g)	SiO ₂			+3,3	+0,6			[6]	
Pentène-1 (l)	SiO ₂			C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	[20]
				-0,9	+1,5	-0,7	-1,0	-1,5	
Hexène-1 (l)	Ag/SiO ₂			-9,8	-0,8	-0,6	-0,3	-1,3	[20]
				-0,8	+1,5	-0,9	-1,0	-0,9 -1,6	
Acétone	SiO ₂	0,22		>C=O	+10,5			-1,1	[11]
		0,47			+9,2			-1,0	
		0,82			+7,1			-0,3	
Ethanol	SiO ₂	0,74				+1,0	-1,5	[11]	
C ₂ H ₅ NH ₂	SiO ₂	0,70				-1,2	-3,5	[16]	
(C ₂ H ₅) ₃ N	SiO ₂	0,61				-2,3	-4,3	[16]	
(CH ₃) ₃ N (l)	SiO ₂	0,51					-2,0	[16]	
Pyridine	SiO ₂	0,77			-1,1	0	+0,2	[16]	

TABLEAU XII : Ecart $\Delta(\delta) = \delta_{\text{ads}}^{\text{TMS}} - \delta_{\text{l(ou g)}}^{\text{TMS}}$ entre les glissements chimiques de fréquence des molécules à l'état adsorbé/état gazeux(g) ou état liquide (l).

En ce qui nous concerne, c'est le diène à l'état liquide qui est pris comme référence pour le calcul de $\Delta(\delta)$.

Comme il s'agit d'un état de référence dans lequel les interactions sont exclusivement intermoléculaires, l'écart $\Delta(\delta)$ peut en effet mieux représenter la contribution due à l'adsorption (aux recouvrements moyens et élevés).

II.3.2. Nature de l'adsorption

Les déplacements chimiques des différents carbones des diènes adsorbés sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ mesurés par rapport à l'état liquide (tableaux IV,V,VI,VII,VIII,IX) sont du même ordre de grandeur que ceux relevés dans la littérature pour différents composés adsorbés sur silice ou alumine (Tableau XII). A noter qu'ils sont nettement plus faibles que ceux relevés lors de l'adsorption dans des zéolithes. Ils traduisent des interactions molécule-surface faibles et confirment donc l'existence d'une physisorption.

II.3.3. Effets stériques à l'état adsorbé

L'observation la plus nette dans nos résultats est le déplacement chimique important du carbone du groupement $-\text{CH}_3$, déplacement toujours vers les hauts champs par rapport au liquide et beaucoup plus grand pour l'isoprène que pour le pentadiène-1,3 trans.

Ce déplacement constamment vers les hauts champs du groupement méthyle dans un grand nombre de molécules à l'état adsorbé et sur différents solides (Tableau XIII) est souvent mentionné dans la littérature comme le résultat d'un effet d'encombrement stérique [4,11,12].

Adsorbat	Solide	$\Delta(\delta)[-\text{CH}_3]$	Ref.
Acétone	SiO_2	- 1,1 ppm	[11]
Butène-2 trans	SiO_2	- 1,0 ppm	[11]
	SiO_2	- 1,5 ppm	[4]
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	SiO_2	- 1,5 ppm	[11]
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	SiO_2	- 1,5 ppm	[4]
Butène-1	Al_2O_3	- 1,1 ppm	[12]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	SiO_2	- 3,5 ppm	[16]
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	SiO_2	- 4,3 ppm	[16]
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	SiO_2	- 2 ppm	[16]

TABLEAU XIII

Il est vrai qu'à l'intérieur d'une molécule, des carbones séparés par plusieurs liaisons mais proches l'un de l'autre dans l'espace vont interagir assez fortement. D.M. GRANT et B.V. CHENEY [13] ont bien discuté et analysé une telle interaction de la façon suivante : les atomes d'H d'un groupement méthyle peuvent interagir avec d'autres atomes d'hydrogène proches d'eux ; une **répulsion entre les électrons** de ces atomes va se produire et provoquer un transfert de charge. Le C du groupement méthyle voit croître sa densité de charge électronique et il en résultera pour lui un **blindage supplémentaire** se traduisant par un glissement chimique de fréquence vers des champs plus élevés. En plus du changement opéré dans la distribution de charge électronique, une telle interaction dans l'espace peut aussi légèrement modifier la géométrie moléculaire et influencer d'une autre manière le déplacement chimique. Grant et Cheney ont établi une relation empirique permettant de calculer à partir de δ la distance r entre les protons concernés ainsi que l'angle θ entre l'axe de la liaison H-C et l'axe H.....H $\delta(\text{ppm}) = + 1680 \cos\theta \exp(-2,671 r)$. A l'intérieur d'une molécule, un tel effet d'encombrement stérique apparaît quand les carbones portant les hydrogènes sont dans une orientation γ -gauche (Ex :



Cette interaction entre des hydrogènes proches dans l'espace est tout à fait plausible dans une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées ou très légèrement déformées. Il faut d'ailleurs noter à ce propos que sur l'alumine γ -Merck, le déplacement chimique du C du $-\text{CH}_3$ passe par un maximum pour des recouvrements compris entre 8 et 10 $\mu\text{mole/m}^2$, maximum qui peut s'expliquer par la compression des molécules d'isoprène dans les mésopores de cette alumine [cf. PARTIE II]. A côté de cet effet dû à la texture, le point à retenir est que l'adsorption d'isoprène se fait de telle sorte que le groupement méthyle est nettement plus encombré que dans l'adsorption du pentadiène-1-3 trans.

II.3.4. Effets électroniques dans la molécule de pentadiène-1,3 trans

Pour le pentadiène-1,3 trans, les déplacements chimiques ne dépassent jamais 2 ppm vers les hauts champs et sont même très souvent inférieurs à 1 ppm. Leur interprétation est donc très délicate.

Ces écarts $\Delta(\delta)/\text{liquide}$ très faibles pour tous les carbones du pentadiène-1,3 trans reflètent donc un état voisin de l'état liquide qu'il y ait ou non présence de cuivre sur l'alumine. Les interactions moléculaires l'emportent

donc très nettement sur les interactions molécule-surface. Ce résultat concorde parfaitement avec les observations déduites des variations de largeurs de raies [Chapitre I].

Néanmoins, il apparaît que le carbone 4 de cette molécule présente toujours, aussi bien sur Al_2O_3 que sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, un glissement chimique vers les bas champs contrairement aux autres carbones. Ce phénomène est à rapprocher du comportement du carbone du groupement $=\text{CH}-$ dans les oléfines adsorbées sur SiO_2 [4,11], Al_2O_3 [12], ZnO [14]. La même chose est également observée pour le C des groupements carbonyle ou $-\text{CH}_2\text{OH}$ dans les cétones et alcools [4,11,15].

Deux hypothèses sont formulées pour expliquer le comportement particulier d'un carbone dans la molécule :

- soit la formation d'une liaison-hydrogène avec la surface
- soit celle d'un "complexe π " souvent qualifiée de faible.

La formation d'une liaison-hydrogène avec la surface est l'explication la plus souvent avancée. Cette liaison-hydrogène peut se faire entre atomes porteurs de doublets d'électrons libres (groupe $\text{>C} = \text{O}$, N dans les amines...) et des groupements hydroxyles de surface [11,16], mais aussi à l'inverse entre par exemple la fonction OH d'un alcool et des sites actifs de surface comme cela est suggéré par MICHEL et Coll. [17] pour le butanol adsorbé dans des zéolithes (à noter que dans ce travail, le C portant le groupement OH est shifté d'environ 1 ppm vers les bas champs par rapport au liquide et ce déplacement ne varie pas avec le recouvrement).

La formation de liaisons-hydrogène avec la surface conduit bien à un déblindage du C adjacent puisque les électrons sont "tirés" par cette liaison [11]. Leur existence n'a pu être vérifiée que dans le cas de l'acétone grâce à la comparaison avec les déplacements chimiques obtenus pour l'acétone dissoute dans des solvants avec lesquels il se forme de telles liaisons.

Cependant, la nature des sites d'adsorption n'est pas toujours facile à déterminer et il s'avère souvent indispensable d'utiliser d'autres techniques spectroscopiques (I.R., R.M.N. ^1H , R.M.N. ^{15}N ...). C'est ainsi, par exemple, que l'interaction du groupement $\text{>C} = \text{O}$ de l'acétone avec des OH de surface de la silice par l'intermédiaire de liaisons-H a été bien mise en évidence par la spectroscopie I.R. [18,19].

La seconde hypothèse formulée pour expliquer le comportement particulier du =CH- dans les oléfines est la formation d'un "complexe π " [14,19,20], complexe liant les électrons π de la double liaison et un cation du solide (Zn(II) dans ZnO [14], Ag(I) dans Ag-SiO₂ [20], bien que dans ce cas ce soit le C du CH₂= qui soit touché) ou les électrons π avec les groupements OH de surface [19]. La formation d'un tel complexe π est gênée par l'augmentation de la substitution de la double liaison oléfinique [14].

Plus la double liaison est substituée, plus les déplacements chimiques sont faibles montrant une moins grande accessibilité de la surface par la double liaison.

Il n'est pas possible, dans notre cas, de proposer l'un ou l'autre de ces modèles pour le pentadiène-1,3 trans vu les très faibles déplacements observés ; l'emploi d'autres techniques spectroscopiques semble nécessaire pour faire une analyse plus fine. Cependant, le déblindage du C(4) (et dans une moindre mesure du C(2)) pourrait être le résultat d'un effet électronique dans la molécule = le groupement méthyle donneur d'électrons et la conjugaison des doubles liaisons conduisant à une densité électronique plus faible sur ce carbone.

II.4. CONCLUSION

Les faibles écarts des déplacements chimiques à l'état adsorbé par rapport à l'état liquide correspondent bien aux données de la bibliographie mais ne permettent pas raisonnablement une analyse utilisant des modèles théoriques et des calculs quantiques comme cela a pu être fait dans l'étude de molécules adsorbées sur des zéolithes [21,22,23]. Ils permettent cependant de confirmer que les molécules vues en R.M.N. ¹³C sont bien physisorbées. De plus, deux effets différents selon le diène adsorbé semblent intervenir :

- un effet stérique du groupement méthyle dans l'isoprène
- un effet électronique dans le pentadiène-1,3 trans.

BIBLIOGRAPHIE

- = o o o O o o o = -

- [1] D. DENNEY, V.M. MASTIKHIN, S. NAMBA, J. TURKEVICH
J. Phys. Chem. 82, 1752 (1978).
- [2] D. MICHEL, W. MEILER, A. GUTSZE, A. WRONKOWSKI
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 261, 953 (1980).
- [3] H. PFEIFER, W. MEILER, D. DEININGER
Annual Reports on NMR, Vol. 15, 291 (1983).
- [4] I.D. GAY, J.F. KRIZ
J. Phys. Chem. 79, 2145 (1975).
- [5] K. JACKOWSKI, W.T. RAYNES
Mol. Phys. 34, 465 (1977).
- [6] I.D. GAY, J.F. KRIZ
J. Phys. Chem. 82, 319 (1978).
- [7] B. TIFFON, J.E. DUBOIS
Org. Mag. Res. 11, 295 (1978).
- [8] B. TIFFON, J.P. DOUCET
Can. J. Chem. 54, 2045 (1976).
- [9] J.B. NAGY, G. ENGELHARDT, D. MICHEL
Adv. Coll. Interf. Sci. 23, 67 (1985).
- [10] E.G. DEROUANE, J.B. NAGY
ACS Symposium Series 348 "Catalytic Materials : Relationship between
Structure and Reactivity" T.E. Whyte et al. eds. (1983), p. 101.

- [11] I.D. GAY
J. Phys. Chem. 78, 38 (1974).
- [12] J.F. KRIZ, I.D. GAY
J. Phys. Chem. 80, 2951 (1976).
- [13] D.M. GRANT, V.B. CHENEY
J. Amer. Chem. Soc. 89, 5315 (1967).
- [14] I.T. ALI, I.D. GAY
J. Phys. Chem. 85, 1251 (1981).
- [15] P.R. SCOTT, N.C. ROL, A.D.H. CLAGUE, A.E. WILSON
Appl. Surf. Sci. 10, 333 (1982).
- [16] I.D. GAY, S. LIANG
J. Catal. 44, 306 (1976).
- [17] D. MICHEL, H. PFEIFER, J. DELMAU
J. Mag. Res. 45, 30 (1981).
- [18] Th. BERSTEIN, P. KINK, D. MICHEL, H. PFEIFER
J. Coll. Interf. Sci. 84, 310 (1981).
- [19] Th. BERSTEIN, P. FINK, D. MICHEL, H. PFEIFER
J. Coll. Interf. Sci. 77, 797 (1981).
- [20] M. TAKASUGI, N. WATANABE, Y. UJIHIRA
Fr. Z. Anal. Chem. 315, 502 (1983).
- [21] D. DEININGER, D. MICHEL, D. HEIDRICH
Surf. Sci. 100, 541 (1980).
- [22] K. SALZER
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 259, 795 (1978).
- [23] K. SALZER
Z. Phys. Chem. (Leipzig) 262, 1 (1981).

CHAPITRE III

- = o o o O o o o = -

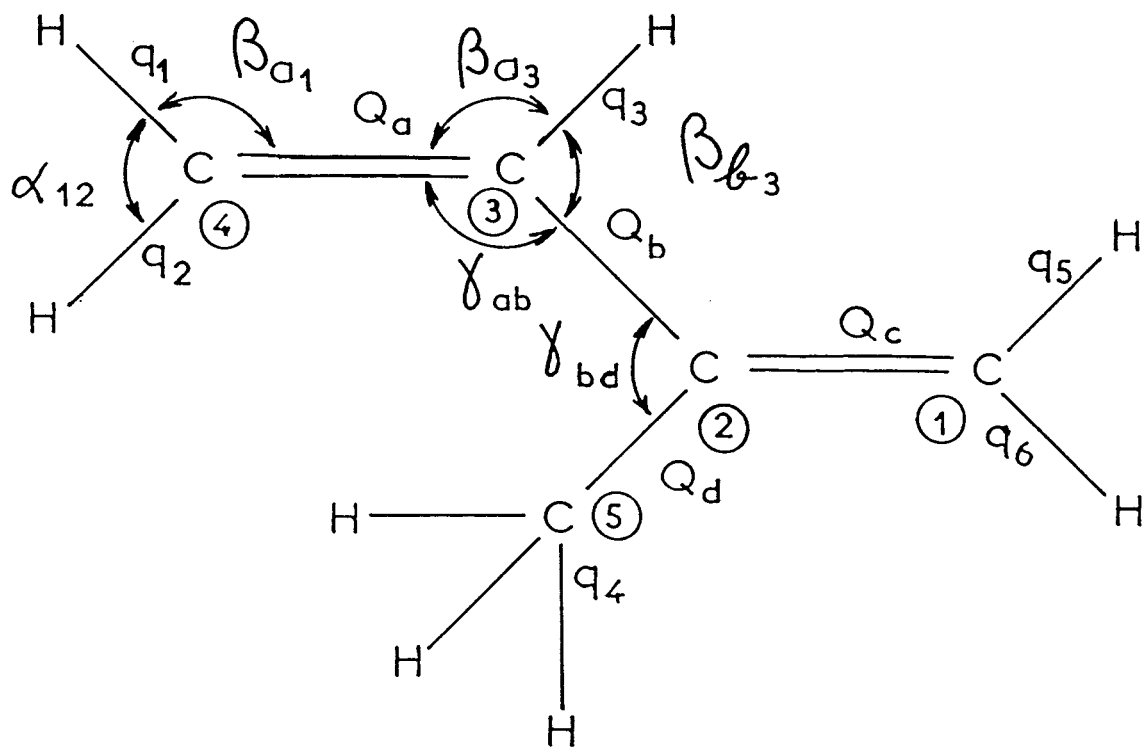
COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS EN R.M.N. ^{13}C et R.D.I.R.T.F.

MODELISATION DE L'ADSORPTION D'ISOPRENE

III.1. INTRODUCTION

La spectroscopie I.R. tient une place importante dans l'étude des surfaces compte-tenu d'une part de son caractère non destructif et, d'autre part, de la possibilité qu'elle offre de travailler en atmosphère contrôlée. De plus, elle a souvent été utilisée à côté de la R.M.N. ^{13}C comme moyen complémentaire d'analyse d'espèces adsorbées permettant ainsi d'affiner certains modèles d'adsorption ou de préciser l'interaction d'un site particulier de surface lors de l'adsorption [1,2,3].

Depuis ses premières applications à l'étude d'espèces adsorbées sur des catalyseurs du type oxydes de métaux de transition ou métaux sur supports [4,5], la spectroscopie infra-rouge concerne presque exclusivement l'étude de la composante transmise du faisceau incident au travers de l'échantillon. Ceci nécessite la mise en forme d'une pastille transparente, ce qui peut entraîner des perturbations à l'intérieur de l'échantillon. L'arrivée de la transformée de Fourier appliquée à la spectroscopie I.R. (I.R.T.F.) lui a donné un regain d'intérêt. Elle a permis en outre le développement de nouvelles techniques, en particulier l'analyse I.R. par réflexion diffuse. Son avantage est certain puisque l'échantillonnage ne modifie absolument pas la nature du solide observé [6,7]. De plus, il est possible, en utilisant une chambre de réaction, de suivre "in situ" l'évolution du solide au cours de différents traitements ainsi que la nature des espèces adsorbées pendant la réaction catalytique [8].



SCHEMA 2

Les spectres R.D.I.R.T.F. concernant l'adsorption d'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck ont été réalisés dans le laboratoire de Spectrochimie Infra-Rouge et Raman de l'Université de Lille Flandres-Artois par C. DEPECKER et G. WROBEL [8,9]. Les principaux résultats sont résumés dans ce chapitre et montrent que les techniques I.R. et R.M.N. ^{13}C sont complémentaires.

Il convient de noter que l'isoprène, en tant qu'adsorbat, n'a jamais fait l'objet d'une étude en I.R.T.F. ; seul le butadiène 1,3 a fait l'objet de deux récentes publications [10,11].

III.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES ETUDES PAR R.D.I.R.T.F.

III.2.1. Conditions de traitement des échantillons

Les traitements préalables à l'étude de l'isoprène adsorbé par la spectroscopie R.M.N. ^{13}C , c'est-à-dire la déshydratation, la réduction du solide et l'adsorption du diène ont été effectués en régime statique. La spectroscopie R.D.I.R.T.F. permet d'analyser l'échantillon en régime dynamique sous courant gazeux.

Cependant, afin de pouvoir établir des corrélations entre les résultats obtenus par ces deux techniques, les conditions expérimentales en I.R. ont été choisies de telle sorte qu'elles soient les plus proches possibles de celles utilisées en spectroscopie R.M.N. ^{13}C .

Ainsi, la déshydratation des échantillons est réalisée sous flux d'hélium à 350°C pendant 3 heures. La réduction est conduite à la même température pendant 16 heures sous courant d'hydrogène dilué à 50% dans l'hélium. L'adsorption et la désorption d'isoprène sont ensuite étudiées à température ambiante ou à des températures un peu plus élevées (entre 50 et 100°C). L'hydrogénation de l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ a été observée à 50°C .

III.2.2. Etude infra-rouge de l'isoprène

Les spectres I.R.T.F. de l'isoprène liquide et de l'isoprène gaz ont pu être obtenus avec une résolution de 1 cm^{-1} (fig. 17).

Par ailleurs, la molécule d'isoprène a fait l'objet d'un calcul à priori de fréquences permettant l'attribution des modes de vibration [12]. Cette molécule, dont la chaîne carbonée se trouve dans un plan et qui ne possède aucune symétrie à cause de la présence du groupement méthyle possède théoriquement 33 modes de vibration actives en I.R. et en Raman. Les fréquences et leurs attributions respectives sont résumées dans le tableau XIV, la codification de la molécule étant représentée sur le schéma (2).

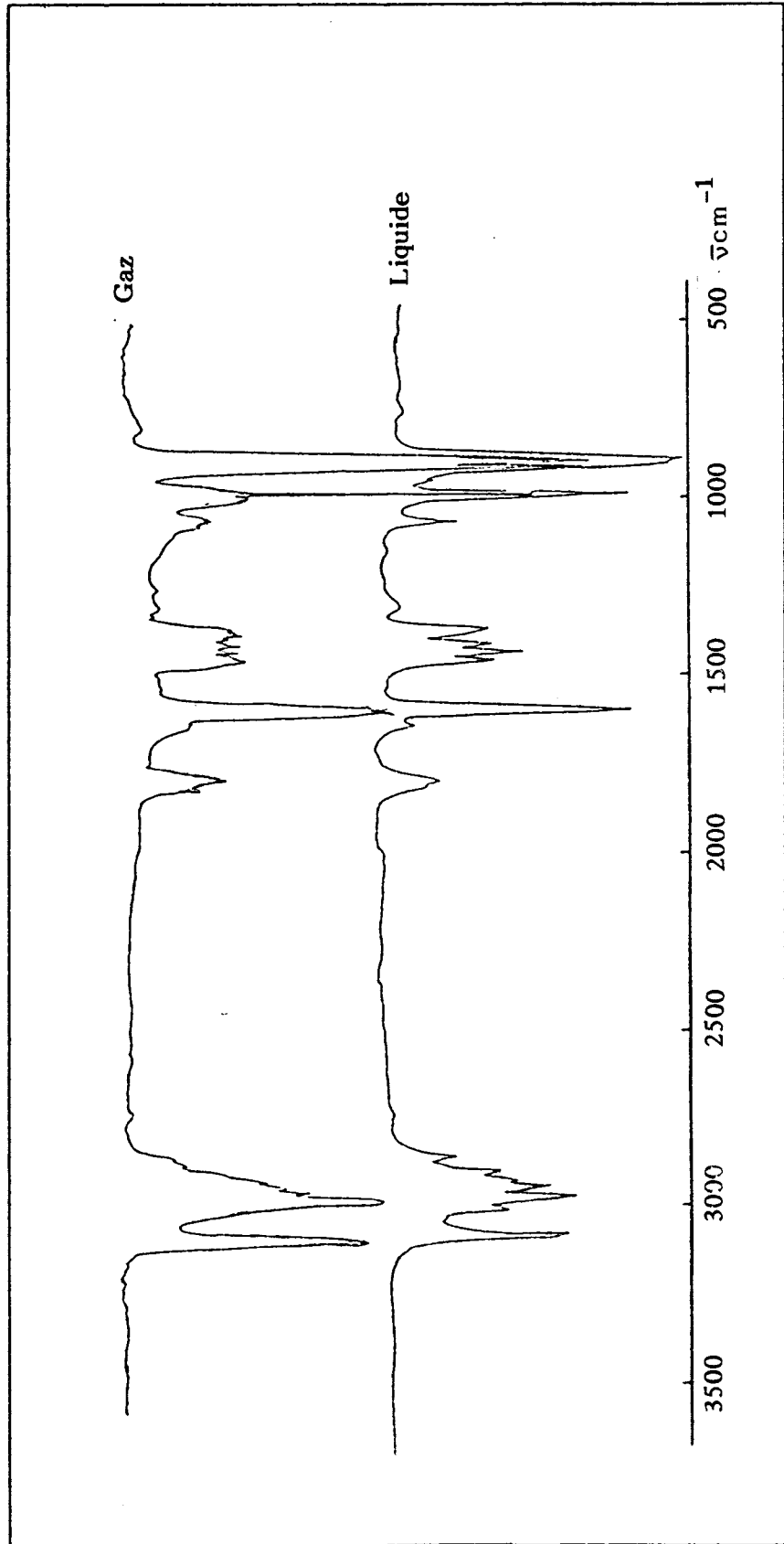


Figure 17 : Spectre infrarouge de l'isoprène en phase gaz et liquide

mode N°	Symé- try	Attribution	IR Liquid	IR gas	M ₂ B ₁ ^o	M ₂ B ₂ ^o	Isopren /Al ₂ O ₃	Isopren /Cu/Al ₂ O ₃	Isopren + H ₂ /Cu/Al ₂ O ₃	Isopren /Al ₂ O ₃ T > 363 K
1	A'	$\bar{\nu}_{CH_2}$ (=C-H)	3083	3106 3091 F 3086	3092 m	↓	3089	3087	3092	3090
3	A'	ν_{CH_2} (C-H), ν_{CH} (CH)		3026 m						
6	A'	ν_{CH_3} (C-H)	2975	2987 F	2965		2985	2980	2982	2985
23	A''	$\bar{\nu}_{CH_3}$ (C-H)		2957 F	2935 TI	2925 TI	2957	2960		
7	A'	ν_{CH_3} (C-H)	2947	2947 ep m 2886 ep m 1824						
		overtone of ν_{CH_2}	1793	1800 m	1770 f				1800	1800
8	A'	$\nu_{C=C}$, ν_{C-C} , ν_{C-O} , ν_{C-C} , antisymétrique	1646	1650 f	1642 F	1650 f	1640	1640	1648	1600
9	A'	$\nu_{C=C}$, ν_{C-C} symétrique	1598	1611 1604 F			1597	1598	1598	1598
10	A'	$\bar{\alpha}_{CH_3}$ (HCH), β_{CH_3} , α_{CH_2}	1460	1475			1465	1460		
24	A''	α_{CH_3} (HCH), β_{CH_3}	1436	1458	1447 F	1430 m	1441	1440	1445	1450
11	A'	α_{CH_2} (HCH), α_{CH_3} , β_{b_3}	1413	1427			1426			
12	A'	α_{CH_3} (HCH), α_{CH_3} (HCH)		1407						
13	A'	$\alpha_{CH_3}^+$ (HCH), α_{CH_2} (HCH)		1391 m	1365	1380 m	1396			
14	A'	β_{a_3} (C-CH), β_{CH_3} (C-C-H)	1364	1377 m 1300 f	1247		1378	1370	1380	
16	A'	β_{CH_3} (C=C-H), β_{b_3} , β_{CH_3}	1066	1078	1065 f	1100 m				
26	A''	$\chi_{CH_3}^{CCH}$, ν_{CCH}^{α}	990	1061						975
28	A''	$\nu_{CH_2}^{\alpha}$	890	991 F 905 TF 893 TF	880 TI	790 m	900	900	895	900

La lecture du tableau XIV laisse apparaître un léger déplacement des fréquences des modes de vibration entre l'isoprène gaz et l'isoprène liquide, déplacement dû principalement aux interactions moléculaires à l'état liquide.

III.2.3. Adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ Merck

Le traitement préalable de déshydratation est suffisant pour permettre l'observation de l'isoprène adsorbé en particulier dans la région $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dans laquelle se situent des bandes de vibration de l'isoprène gaz ou liquide (fig. 18).

La comparaison entre les fréquences de vibration de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ Merck et celles de l'isoprène gaz montre des écarts n'excédant pas 7 cm^{-1} (Tableau XIV). Très souvent, à l'état adsorbé, les fréquences des modes de vibration sont intermédiaires entre les valeurs correspondant à l'état gaz et celles à l'état liquide. Ce résultat est une confirmation de la **physisorption de l'isoprène** sur l'alumine.

De plus, dans le spectre de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ Merck (fig. 18), un certain nombre de points sont à relever après comparaison avec le spectre de l'isoprène gaz :

- les bandes de vibration situées à 1070 cm^{-1} et 990 cm^{-1} disparaissent totalement alors qu'elles sont intenses dans le spectre de l'isoprène gaz
- la bande à 1800 cm^{-1} est plus faible
- les bandes de vibration à 3092 cm^{-1} et 2987 cm^{-1} voient leurs intensités varier.
- les bandes attribuées aux modes de vibration d'élongation de la liaison O-H dans les groupements hydroxyles sont modifiées : la bande à 3730 cm^{-1} semble décroître tandis que celle à 3590 cm^{-1} augmente d'intensité.

III.2.4. Adsorption de l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ Merck

Après traitement réducteur, les spectres du solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ et de l'alumine γ pure ne diffèrent que dans la région $3800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation des hydroxyles, ceux-ci étant plus nombreux dans le cas du cuivre supporté. Ce dernier point s'explique par la fixation d'hydrogène lors de la réduction du cuivre (II).

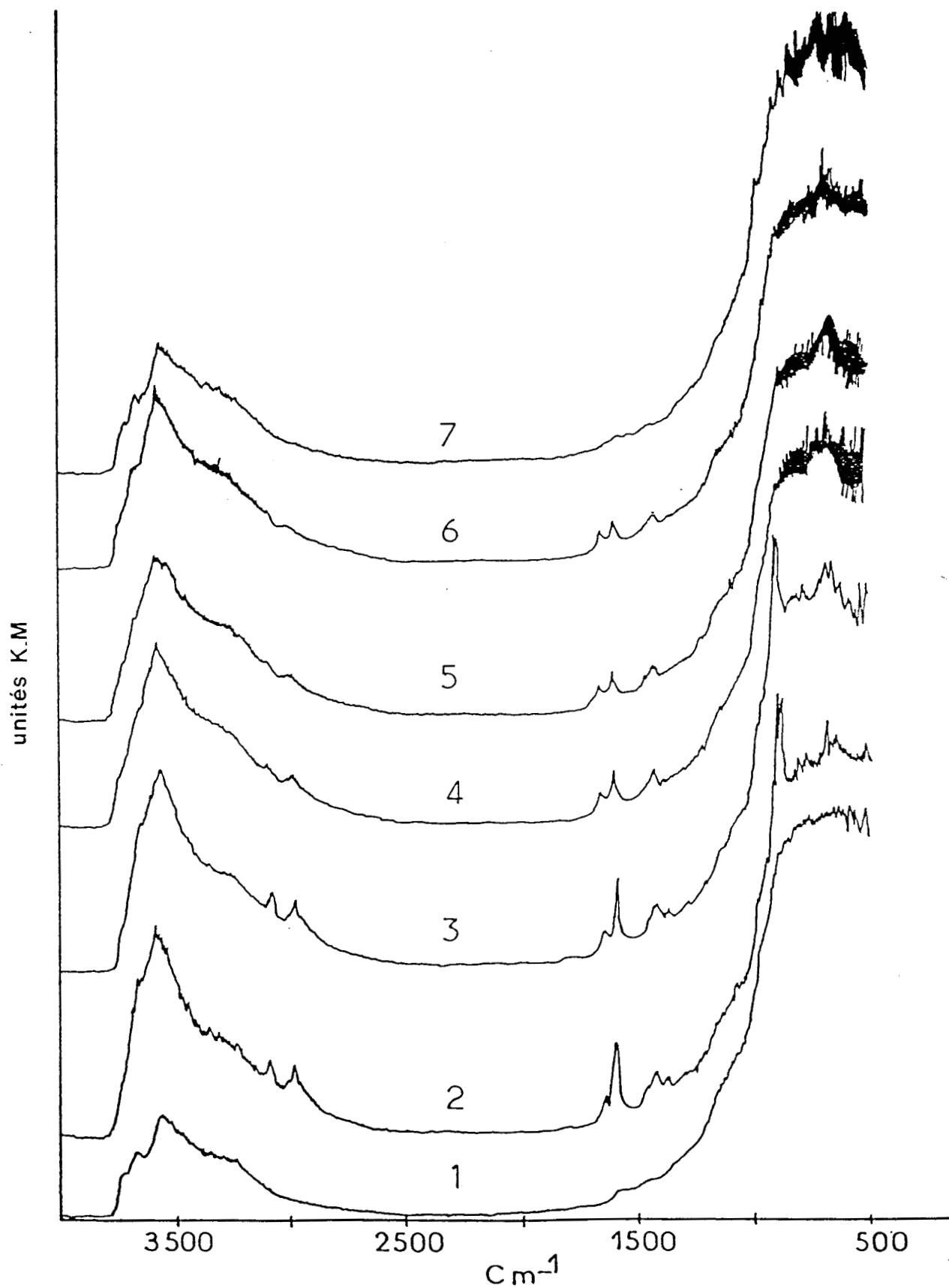


Figure 18 : Spectres I.R. de l'isoprène adsorbé sur Al_2O_3 γ Merck comparés au spectre de l'alumine après déshydratation à 350°C (1)

(2) 35°C - 20 min.

(3) 35°C - 20 min.

(4) désorption sous flux d'hélium
35°C - 8 min.

(5) désorption 35°C - 11 min.

(6) désorption 55°C - 25 min.

(7) désorption 55°C - 30 min.

Afin de mieux mettre en évidence les bandes relatives à l'isoprène physisorbé, dans ce cas, les différences spectrales entre les spectres de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ et les spectres du solide seul ont été réalisées (fig. 19). Seuls les domaines $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ sont pris en compte ; la zone $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ dans laquelle le rapport signal/bruit est trop faible rend impossible une telle soustraction.

Les principales caractéristiques qui se manifestent à l'état adsorbé comparativement à l'état gaz ou liquide (Tableau XIV) sont :

- * une faible variation de la position des raies (écarts de l'ordre des 5 cm^{-1}) prouvant bien la **physisorption de l'isoprène** sur le solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$
- * **l'apparition d'une bande d'absorption à 1515 cm^{-1}** qui n'appartient ni au spectre de l'isoprène gaz, ni au spectre de l'isoprène liquide
- * **une plus grande intensité de la bande à 1800 cm^{-1}** comparative-ment à celle observée sur le support seul.

III.3. MODELISATION DE LA PHYSISORPTION D'ISOPRENE SUR $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma$ MERCK PAR COMPARAISON DES RESULTATS DE R.M.N. ^{13}C ET R.D.I.R.T.F.

La physisorption de l'isoprène sur l'alumine, déjà observée par spectroscopie R.M.N. ^{13}C est bien confirmée par les résultats I.R. .

De plus, les écarts entre les fréquences de l'isoprène adsorbé et celles de l'isoprène gaz (Tableau XIV) sont plus faibles que les écarts isoprène liquide/-isoprène gaz. Or, dans les conditions expérimentales utilisées en spectroscopie I.R. (c'est-à-dire sous flux), la quantité d'isoprène adsorbé correspond, selon des mesures thermogravimétriques, à un recouvrement de la surface inférieur à la monocouche pour lequel les interactions intermoléculaires du type "état liquide" sont peu importantes. Par conséquent, les écarts de fréquences observés en I.R. sont logiques. Dans la littérature, des différences similaires entre les fréquences à l'état adsorbé et l'état gazeux sont relevés par BUSCA [10] lors de la physisorption du butadiène sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$. L'état adsorbé correspond bien à un état intermédiaire entre état gazeux et état liquide.

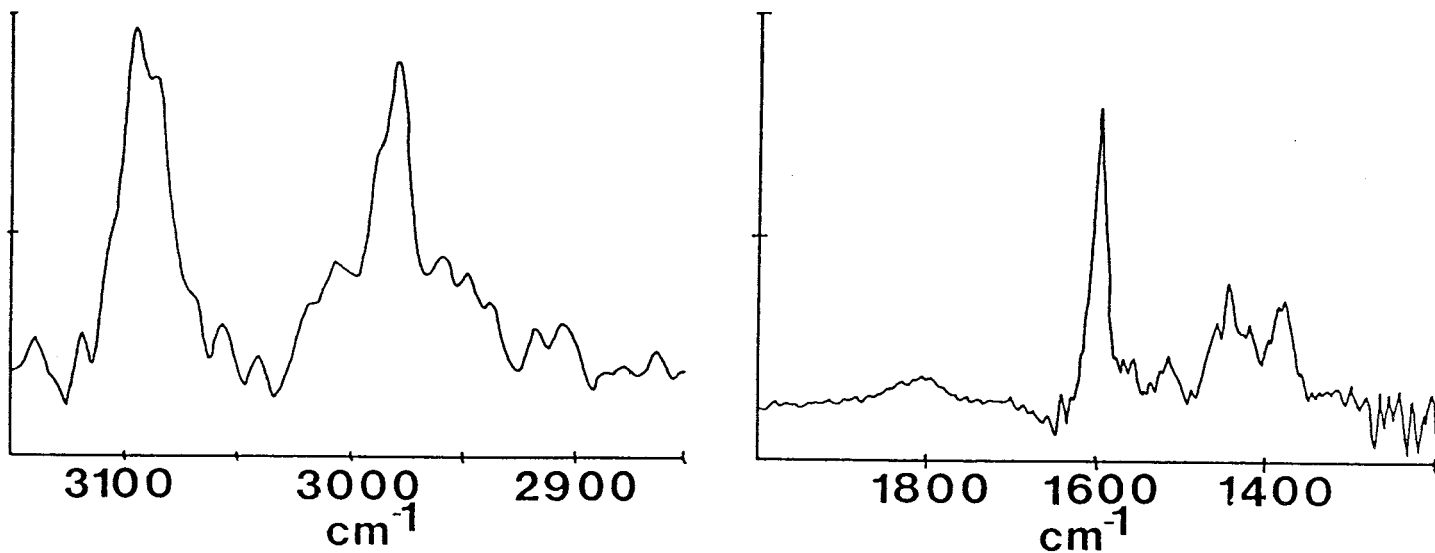


Figure 19 : Différence spectrale entre le spectre I.R. de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ Merck et le spectre I.R. du solide seul.

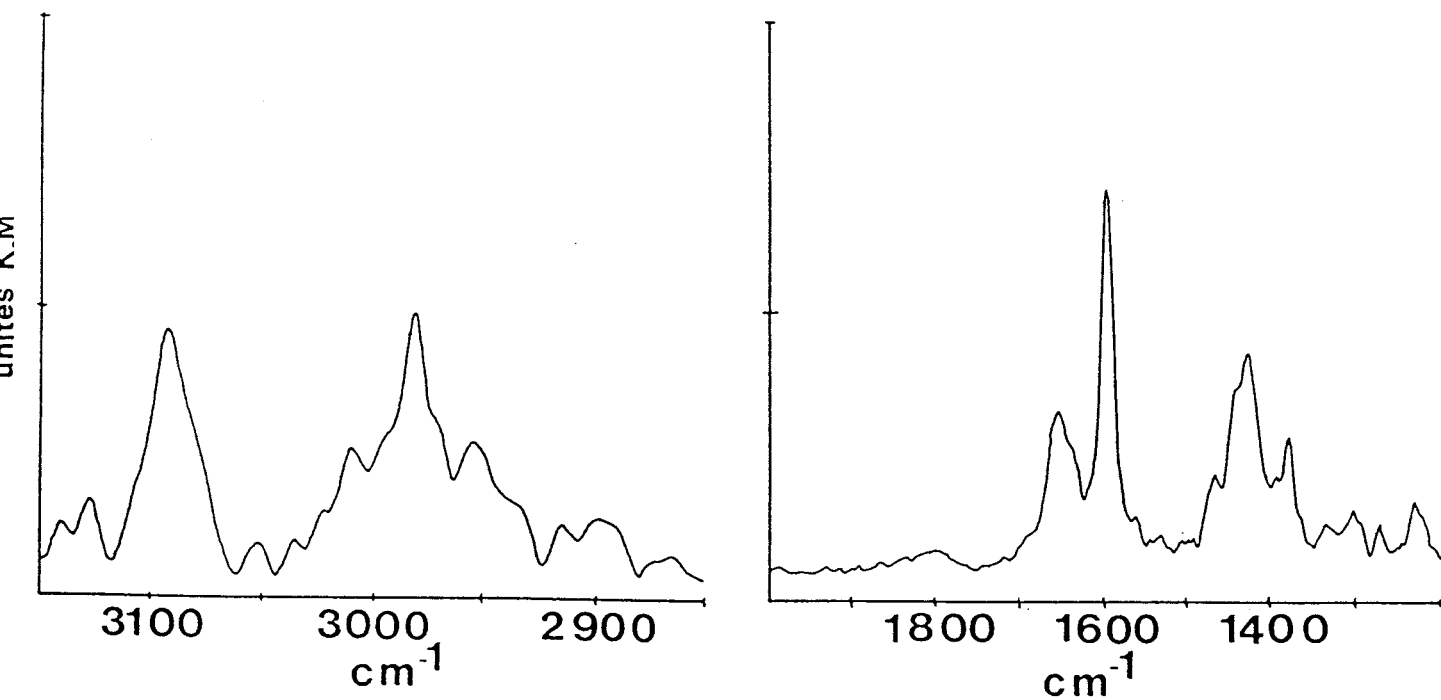


Figure 20 : Différence spectrale entre le spectre I.R. de l'isoprène adsorbé sur Al_2O_3 γ Merck et le spectre I.R. du support seul.

III.3.1. Apport de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C en vue de la modélisation de l'adsorption d'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck

Afin de mieux cerner les interactions adsorbat-surface, il est nécessaire de s'abstraire le plus possible des interactions intermoléculaires et par conséquent d'étudier l'adsorption d'isoprène au plus faible recouvrement possible. Dans le cas de l'alumine γ Merck, le recouvrement minimal compatible, avec une détection correcte des signaux R.M.N., est d'environ $5 \mu\text{mole.m}^{-2}$. Selon les résultats présentés dans le chapitre I (fig. 7), les largeurs des raies des différents carbones de l'isoprène adsorbé sur cette alumine pour ce recouvrement étaient :

C(1) 49 Hz C(2) 55 Hz C(3) 38 Hz C(4) 41 Hz C(5) 32 Hz

Compte-tenu de l'incertitude sur les mesures (~ 5 Hz), nous pouvons conclure que la mobilité des carbones 1 et 2 est plus restreinte que celle des carbones 3 et 4. Ce résultat est plutôt étonnant si on le rapproche de ce qui est observé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ où l'inverse est constaté (cf. chapitre I). Mis à part celà, le fait le plus surprenant concerne le C(2) qui présente la raie la plus large alors qu'il est le seul carbone de la molécule à ne porter aucun hydrogène. Or, ALI et GAY [13] avaient noté, en accord avec la théorie générale sur les différents mécanismes de relaxation [14], que généralement des carbones non protonés possèdent des raies plus fines que des carbones protonés.

Par ailleurs, le C(5) conserve lui une grande mobilité : le mouvement de rotation interne du groupement méthyle n'apparaît pas du tout gêné. Ce carbone est donc relativement éloigné de la surface et ne semble pas être soumis à des interactions intermoléculaires.

Enfin, si au recouvrement $n = 5 \mu\text{mole/m}^2$, les carbones 3 et 4 ont des largeurs de raies presque identiques (≈ 40 Hz), il n'en est plus de même si on augmente le recouvrement. La largeur de la raie du carbone 3 croît beaucoup plus vite que celle du carbone (4) (cf. fig. 7 - chapitre I).

La modélisation de la physisorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck doit donc tenir compte de :

- l'"immobilisation" relative du carbone 2
- l'interaction du C(1) avec la surface
- la grande liberté de mouvement conservée par le groupement méthyle.

Trois modèles peuvent alors être proposés (schéma (3)) :

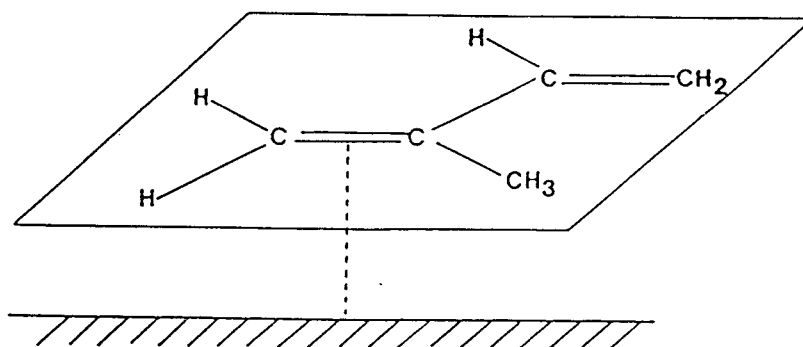
- **Le modèle C** reflète bien la mobilité restreinte des carbones 1 et 2 en faisant intervenir la formation d'un "complexe- π " liant les électrons π de la double liaison C(1) = C(2) et un cation superficiel (Al^{3+}). Un tel modèle a déjà été proposé en particulier pour l'adsorption d'oléfines sur différents solides [1,13,15,16,17]. Cependant, il est important de remarquer que la formation d'un tel "complexe- π " nécessite une adsorption à plat de la molécule, adsorption pouvant occasionner une gêne dans la rotation du groupement méthyle. Or, un tel effet n'apparaît pas en R.M.N.. De plus, la formation d'un tel complexe π devrait normalement se faire au moins aussi aisément avec la double liaison C(3) = C(4) qui est moins encombrée stériquement.

- **Le modèle D** correspond à l'interaction préférentielle du seul C(1) avec la surface par l'intermédiaire de liaisons-hydrogène faibles entre des O^{--} du solide et les deux H portés par ce carbone. Néanmoins, la distance entre deux O^{--} dans la maille spinelle de l'alumine étant de 0,28 nm, les deux hydrogènes ne peuvent être liés simultanément à la surface, la distance les séparant étant de 0,19 nm. Il faut alors imaginer une interaction liant successivement l'un puis l'autre des hydrogènes, interaction qui provoque un mouvement de balancement de l'ensemble de la molécule. Un tel modèle permet difficilement de justifier la relative immobilisation du carbone 2.

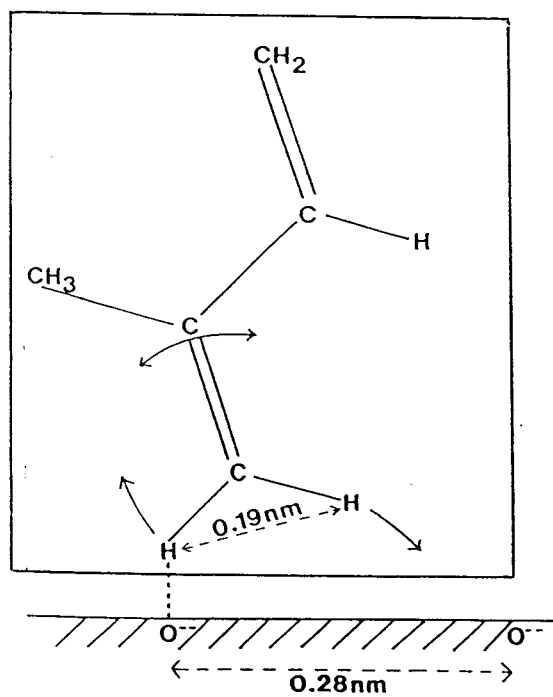
- **Le modèle E** fondé également sur des liaisons-hydrogène faibles suppose une interaction par les hydrogènes des carbones 1 et 3 respectivement. Selon ce schéma, le groupement méthyle est tout à fait libre dans sa rotation mais le C(2) est relativement immobilisé par les attaches des C(1) et C(3). Le C(3) doit être néanmoins moins lié que le C(1) pour permettre une relative mobilité du C(4).

III.3.2. Apport de la spectroscopie R.D.I.R.T.F.. Confrontation avec les résultats de R.M.N. ^{13}C

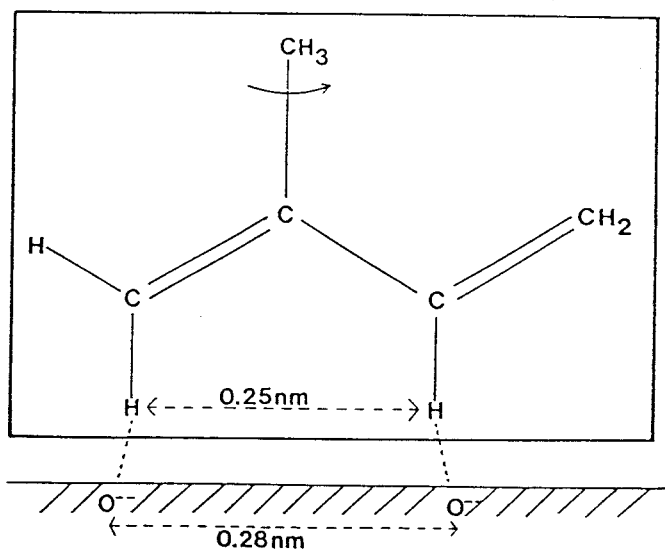
Les informations déduites des spectres I.R. de l'isoprène adsorbé sur $Al_2O_3\gamma$ Merck vont permettre d'appuyer et de clarifier la modélisation proposée précédemment. Mais auparavant, il est nécessaire de discuter des perturbations observées dans les bandes de vibration des groupements OH suite à l'adsorption d'isoprène.



MODELE C



MODELE D



MODELE E

Schéma 3

III.3.2.1. Discussion relative à la perturbation observée dans les groupes OH superficiels :

Un phénomène similaire a été fréquemment mentionné dans la littérature [10,18,19,20]. Ainsi, GORDYMOVA et DAVYDOV [21] observent, lors de l'adsorption du propène sur $Al_2O_3 \gamma$ à 20°C, que les bandes d'absorption situées à 3770 cm^{-1} et 3730 cm^{-1} diminuent d'intensité tandis qu'une bande apparaît vers 3600 cm^{-1} et qu'une autre à 3685 cm^{-1} croît légèrement. Pour expliquer ce phénomène qui est d'ailleurs parfaitement réversible, DAVYDOV et Coll. proposent une interaction du type liaison-hydrogène entre les hydrogènes du groupement méthyle du propène et l'oxygène d'un groupement OH superficiel (schéma 4) :

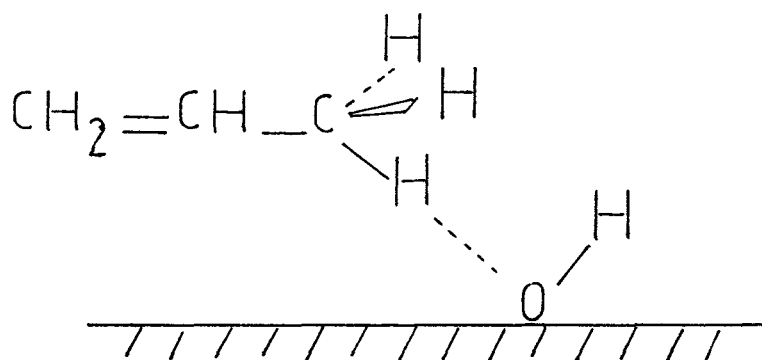


Schéma 4

La même hypothèse est formulée dans le cas de l'adsorption du propène sur ZnO [22] où le même phénomène est observé dans les spectres I.R.. Au contraire, l'adsorption d'éthylène sur ZnO ne perturbe pas les groupements OH de surface.

Cependant, sur $Al_2O_3 \gamma$, l'interaction de l'oléfine avec les groupements OH est certainement très faible. Sur la silice, l'adsorption d'oléfines est de nature différente de celle observée sur alumine et provoque un déplacement très important de la fréquence de vibration ν_{OH} des groupements hydroxyles [10,20]. Ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta \nu_{OH} &= - 115 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour l'éthylène} \\ \Delta \nu_{OH} &= - 155 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour le butène-1} \\ \Delta \nu_{OH} &= - 195 \text{ cm}^{-1} \quad \text{pour le butadiène} \end{aligned}$$

De tels déplacements sont proportionnels à la densité électronique de la double liaison et peuvent s'expliquer par la formation d'espèces adsorbées du type complexe π liées aux groupements OH qui sont dans ce cas les véritables sites d'adsorption [20].

Dans notre travail, seules de faibles variations d'intensité sont observées après l'adsorption d'isoprène et sont tout à fait similaires à celles relevées par GORDYMOVA et Coll. [19,21] lors de l'adsorption de propène. En ce qui concerne le butadiène, son adsorption sur une alumine γ hydroxylée [10] donne un spectre I.R. très proche de celui du gaz, mais aucune information n'est donnée concernant les groupements hydroxyles.

La possibilité d'interactions faibles entre des H de la molécule et des oxygènes de groupements OH est donc l'hypothèse la plus vraisemblable. Toutefois, l'existence de différents types de groupements OH superficiels sur l'alumine [18,23,24] contribue à la complexité des phénomènes dont l'analyse complète ne peut être envisagée qu'après des investigations I.R. complémentaires.

III.3.2.2. Discussion des modèles d'adsorption de l'isoprène sur $Al_2O_3 \gamma$:

Dans le spectre R.D.I.R.T.F. de l'isoprène adsorbé sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck (fig. 18), de nombreuses modifications ont été relevées dans les bandes de vibration par rapport au spectre de l'isoprène gaz.

Tout d'abord, la bande d'absorption située à 1800 cm^{-1} est affaiblie. Or, elle correspond à une harmonique de $\begin{matrix} \text{CH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ (tableau XIV) qui correspond à la déformation angulaire de la liaison C-H hors du plan des groupements CH_2 . Elle concerne donc les carbones C1 et C4.

Sa diminution d'intensité peut être attribuée à une interaction plus importante des groupements méthylène avec la surface. La spectroscopie I.R. ne permet pas de dire si les deux groupements CH_2 sont concernés ou l'un des deux seulement (c'est-à-dire C(1) et/ou C(4)).

De plus, le rapport des intensités relatives des bandes à 3092 et 2987 cm^{-1} correspondantes à une élongation des liaisons C-H respectivement dans les groupements méthylène [$q_{\text{CH}_2}^- (=C-H)$] et méthyle [$q_{\text{CH}_3}^- (C-H)$] est de 0,40 dans le cas de l'isoprène adsorbé sur Al_2O_3 alors qu'il est de 0,18 pour le gaz pur. De telles modifications dans les intensités relatives de certaines bandes d'élongation des C-H ont souvent été observées mais n'ont été inter-

prétées théoriquement que dans le cas d'adsorption sur des monocristaux [25]. Mais, si l'on se réfère aux indications fournies par la R.M.N. ^{13}C , le carbone 5 du groupement méthyle est peu affecté par l'adsorption à faible recouvrement. S'appuyant sur cette observation, on peut donc attribuer les différences d'intensité constatées entre l'état adsorbé et l'état gaz à des liaisons faisant intervenir les groupements CH_2 , c'est-à-dire les C(1) et C(4).

Par ailleurs, la disparition totale des bandes de vibration situées à 990 et 1070 cm^{-1} met en évidence une immobilisation partielle du C(3). En effet, ces bandes correspondent à la déformation angulaire hors du plan $\begin{matrix} \text{C-H} \\ \text{CCH} \end{matrix}$, à la torsion $\chi \begin{matrix} \text{CCH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ et à la déformation angulaire β_{b_3} (schéma 2). Ces vibrations font toutes intervenir le carbone C(3).

En résumé :

- la spectroscopie par R.D.I.R.T.F. montre une interaction isoprène physisorbé-surface se faisant par l'intermédiaire du C(1) et/ou du C(4). C'est la R.M.N. ^{13}C qui fait la discrimination et met en évidence la "liaison" préférentielle par le C(1).
- l'intervention du C(3), qui était moins évidente d'après les résultats R.M.N., apparaît plus clairement dans les spectres I.R..

L'ensemble et la confrontation des résultats spectroscopiques R.M.N. ^{13}C et R.D.I.R.T.F. permettent, par conséquent, de proposer le modèle E comme le plus représentatif de la physisorption de l'isoprène sur l'alumine γ Merck.

III.4. MODELISATION DE L'ADSORPTION D'ISOPRENE SUR $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$

Sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck comme sur le support seul, les spectres I.R. confirment bien la physisorption de l'isoprène [fig. 19]. Mais le point le plus important à souligner est l'apparition d'une bande d'absorption à $1510\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ lorsque le diène est adsorbé sur le catalyseur supporté.

Avant de discuter de l'attribution de cette bande, il faut brièvement rappeler que la spectroscopie R.M.N. ^{13}C avait mis en évidence une interaction préférentielle des carbones 3 et 4 de l'isoprène avec la surface des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (chapitre I). Ceci nous avait conduits à proposer deux modèles d'adsorption : modèle A et modèle B (schéma (1)) qui vont être discutés à la lumière des résultats de spectroscopie D.R.I.R.T.F..

III.4.1. Attribution de la bande d'absorption à $1510\text{-}1515\text{cm}^{-1}$

Cette bande qui ne se trouve ni dans le spectre de l'isoprène gaz, ni dans celle du liquide est absente également du spectre I.R. enregistré après le chauffage de l'échantillon à 100°C sous flux d'isoprène (fig. 21) ; l'analyse de ce spectre montre la présence de polymères légers, certainement des oligomères de l'isoprène (en effet, une bande large apparaît vers $975\text{-}950\text{ cm}^{-1}$).

Si l'on se réfère à la littérature [26,27,28,29], seule la vibration de la double liaison [$\nu(\text{C}=\text{C})$] peut être à l'origine de cette bande d'absorption ; celle-ci est très souvent déplacée vers les basses fréquences lors de l'adsorption d'oléfines sur des solides contenant des cations métalliques (Cu^+ , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+} ...).

La comparaison de nos résultats avec ceux relevés dans la littérature confirment bien cette hypothèse. En effet, si la bande à $1510\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration de la double liaison $\text{C}=\text{C}$, le déplacement $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ est d'environ 85 cm^{-1} si l'on prend comme référence l'isoprène gaz ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1604\text{ cm}^{-1}$). Or, des déplacements du même ordre de grandeur et dans le même sens ont été relevés dans les spectres I.R. de l'éthylène et du propène adsorbés sur des solides $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (8% en poids de CuO) à l'état réduit [27] : $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}) = 75\text{ cm}^{-1}$ pour l'éthylène ; $\Delta\nu(\text{C}=\text{C}) \approx 110\text{ cm}^{-1}$ pour le propène.

L'explication la plus couramment avancée de ce glissement $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ observé lors d'adsorption d'oléfines est la formation d'un complexe- π suite au recouvrement des orbitales π de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ et d'orbitales appartenant à un cation superficiel du solide. Un tel complexe π correspond au modèle B proposé précédemment.

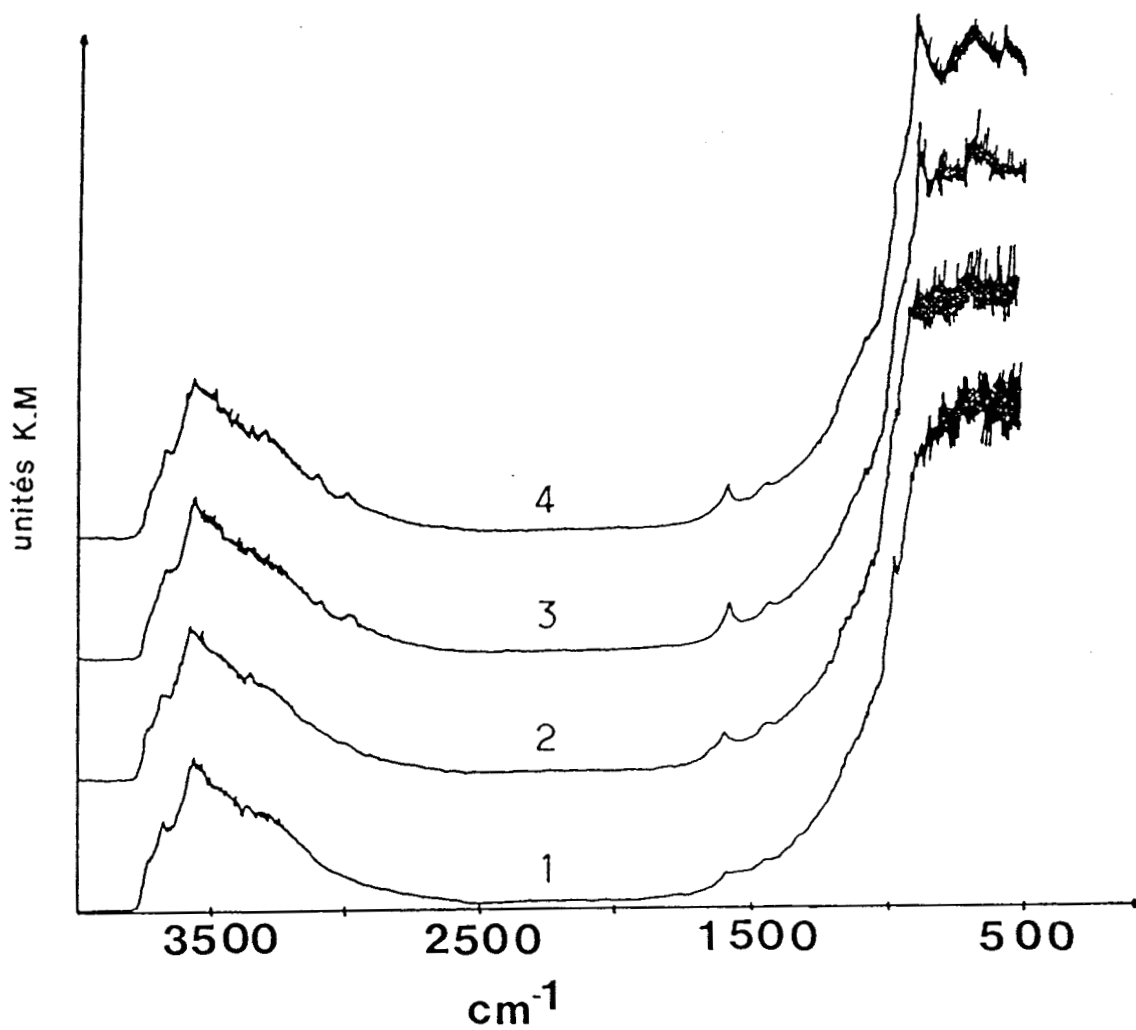


Figure 21 : Spectres I.R. de l'isoprène adsorbé ($p = 8$ torrs) sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck à $90^\circ C$ après 10 min. (2), 19 min. (3), 40 min. (4): Le spectre (1) est celui de l'alumine seule.

De plus, il faut remarquer que l'harmonique de la vibration $\rho_{\text{CH}_2}^{\text{CH}}$ située à 1800 cm^{-1} est moins affectée par l'adsorption, ce qui semble indiquer que les groupements CH_2 , c'est-à-dire les carbones 1 et 4, sont moins concernés. Ceci va bien dans le sens de la formation d'un complexe π . Toutefois, avant d'en discuter, une mise au point bibliographique sur ce sujet s'avère intéressante.

III.4.2. Données bibliographiques sur les complexes π formés lors de l'adsorption d'oléfines sur différents oxydes et observés par spectroscopie I.R.

III.4.2.1. Formation du complexe- π :

Tout d'abord, la diminution de la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ s'explique parfaitement par la formation d'un complexe- π oléfine-surface. En effet, selon le modèle de DEWAR-CHATT et DUNCANSON, deux processus sont susceptibles d'intervenir dans la formation d'un tel complexe- π avec un métal de transition :

- d'une part, le recouvrement de l'orbitale π liante de la double liaison et d'une orbitale vacante du site d'adsorption ; cette liaison est de type σ .
- d'autre part, le recouvrement d'une orbitale occupée du site (orbitale d dans le cas des métaux de transition et de leurs cations) et de l'orbitale π^* anti-liante de la double liaison oléfinique ; cette liaison est de type π .

Que le complexe π soit formé suivant le premier processus uniquement ou les deux à la fois, il en résulte de toute façon un affaiblissement de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ qui se traduira en spectroscopie I.R. par une diminution de la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$.

III.4.2.2. Stabilité du complexe- π - Rôle du cation superficiel :

De plus, poursuivant le raisonnement précédent, la valeur du déplacement de cette bande sera directement liée aux propriétés donneur-accepteur du site d'adsorption et, en particulier, au degré d'oxydation du métal. Cet effet a été bien mis en évidence par EFREMOV et Coll. [30] par adsorption d'éthylène et de propène sur des solides contenant différents métaux présentant divers degrés d'oxydation (Tableau XV) :

		M ⁰	M ⁺		M ²⁺	
Adsorbat		C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
Métal						
Cu		1475	1545	1540	pas de complexes π stables	
Ag		1476	1570	1595		
Ni		1497			1613	1630
Zn					1600	1625

Tableau XV : Position de la bande $\nu(\text{C}=\text{C})$ en cm^{-1} dans les complexes π de l'éthylène et du propène sur des métaux de transition et leurs cations :

$$[\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ de } \text{C}_2\text{H}_4 \text{ gaz} = 1621 \text{ cm}^{-1}]$$

$$[\nu(\text{C}=\text{C}) \text{ de } \text{C}_3\text{H}_6 \text{ gaz} = 1650 \text{ cm}^{-1}]$$

Plus précisément, l'importance du déplacement de la fréquence de vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ est liée au pouvoir polarisant du cation mesuré grossièrement par le rapport charge/rayon qui conditionne la liaison avec le cation [31]. Le facteur déterminant est l'interaction de type σ venant se surajouter à l'interaction de type π dans le modèle de Dewar-Chatt-Duncanson. Ce recouvrement de type π est d'autant plus facile que le rayon du cation est petit (accessibilité du cation) et que l'amplitude et la direction du moment dipolaire molécule-cation sont favorables. Ceci explique parfaitement l'augmentation de $\nu(\text{C}=\text{C})$ observée dans le tableau précédent lorsque la charge du cation diminue.

La stabilité du complexe π formé augmente au fur et à mesure que le degré d'oxydation du cation décroît. Il faut d'ailleurs noter que l'éthylène et le propène ne donnent pas de complexes π stables avec les ions Cu^{2+} . Par contre, le cation Cu^+ forme avec ces oléfines des complexes beaucoup plus stables que l'ion Ag^+ ou que d'autres cations. Ceci apparaît très clairement dans les mesures des chaleurs d'adsorption différentielles de l'éthylène et du propène sur différents oxydes [32] (Tableau XVI) :

Site d'adsorption	$q_{\text{ads}} (\text{C}_2\text{H}_4)$	$q_{\text{ads}} (\text{C}_3\text{H}_6)$
Ti ⁴⁺	50	54
Co ²⁺	50	54
Ni ²⁺	48	54
Zn ²⁺	51	55
Ag ⁺	54	59
Cu ⁺	67	69

Tableau XVI : Chaleurs d'adsorption différentielles de l'éthylène et du propène sur des oxydes contenant différents cations métalliques (détermination par microcalorimétrie).

EFREMOV [33] montre de plus que, contrairement aux cas des complexes- π formés avec Zn²⁺, Ti⁴⁺, Ni²⁺, Co²⁺ et Ag⁺, les ligands oléfiniques des complexes- π oléfine-Cu⁺ ne disposent plus d'aucun degré de liberté rotationnel à cause du recouvrement important des orbitales d occupées de l'ion Cu⁺ et des orbitales π de la double liaison. Par conséquent, les complexes π oléfine-Cu⁺ formeront des couches d'adsorption dans lesquelles la mobilité sera fortement restreinte.

Cette plus grande stabilité du complexe π oléfine-Cu⁺ se manifeste également lors de la désorption réalisée totalement après un pompage à 100°C tandis que la plupart des autres complexes π sont éliminés à la température ambiante.

III.4.3. Modèles d'adsorption de l'isoprène sur Cu/Al₂O₃ γ Merck

Compte-tenu de la mise en évidence d'espèces adsorbées du type complexe π sur Cu/Al₂O₃ γ Merck, la modélisation de l'adsorption d'isoprène fait apparaître clairement la complémentarité des deux techniques utilisées, c'est-à-dire la R.M.N. ¹³C et la spectroscopie R.D.I.R.T.F..

En effet, le modèle A (schéma (1)) est représentatif de la majorité des molécules d'isoprène qui sont physisorbées donc mobiles. Cette physisorption observée en R.M.N. ¹³C est bien confirmée par la technique I.R.. Mais c'est uniquement l'analyse des largeurs de raies des différents carbones dans les spectres R.M.N. ¹³C de l'isoprène adsorbé à faible recouvrement sur Cu/Al₂O₃ γ qui montre l'orientation de la

molécule et son interaction préférentielle avec la surface par le biais des hydrogènes portés par les carbones 3 et 4.

De plus, la spectroscopie R.M.N. ^{13}C apporte des informations supplémentaires lorsque le recouvrement de la surface augmente. En effet, la comparaison à fort recouvrement ($n > 10 \mu\text{mole/m}^2$) des largeurs de raies du diène adsorbé sur $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3 \gamma$ et sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck (figures 7 et 8) fait apparaître des différences notables : alors que sur le support seul, les largeurs de raies sont toutes identiques ($\approx 30 \text{ Hz}$), sur $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck, elles s'échelonnent entre 35 et 75 Hz et celles des carbones 2 et 5 s'élargissent fortement. Cette différence de comportement à fort recouvrement peut s'expliquer de la manière suivante : sur $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck, les molécules d'isoprène physisorbées (modèle A) sont ordonnées les unes par rapport aux autres et les interactions intermoléculaires dans les mésopores de cette alumine viennent s'ajouter aux interactions molécule-surface sans détruire "l'ordre relatif de la couche adsorbée" ; par contre, sur l'alumine γ Merck, même si les molécules sont disposées d'une certaine manière par rapport à la surface (modèle E), elles ne sont pas "orientées" les unes par rapport aux autres et le "désordre" dans la couche adsorbée conduit à l'état quasi-liquide dès que la monocouche est dépassée.

Le modèle d'adsorption B qui correspond à un complexe π liant la double liaison C(3)=C(4) de l'isoprène à un cation Cu^+ superficiel est observé uniquement en spectroscopie I.R.. La R.M.N. ^{13}C est incapable de détecter ces espèces chimisorbées qui sont fortement liées à la surface donc peu mobiles. De plus, la sensibilité est également en ligne de compte puisque ces molécules liées par un complexe π sont en très faible quantité relative.

La spectroscopie I.R. ne permet cependant pas de préciser la participation d'une seule double liaison ou des deux à la fois. Dans l'adsorption de butadiène 1,3 sur un catalyseur $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ supporté sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$, RAMSTETTER et Coll. [11] supposent la formation d'un complexe π liant les deux doubles liaisons avec la surface, mais ceci à 423K. Dans le cas de l'isoprène, la dissymétrie de la molécule joue certainement un très grand rôle. L'encombrement stérique de la liaison C(1)=C(2) ainsi que l'orientation de la physisorption observée en présence de cuivre sont les facteurs permettant de proposer ce modèle B comme représentatif des espèces chimisorbées.

Par ailleurs, l'adsorption sur Cu^+ est l'hypothèse la plus vraisemblable compte-tenu du déplacement $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ observé et des données de la littérature. Aucun complexe- π stable n'existe avec les ions Cu^{2+} [30] ; par contre, ils peuvent se former sur le Cu métal mais donnent lieu alors à des déplacements $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ très grands ($\approx 150 \text{ cm}^{-1}$).

III.5. CONCLUSION

La **spectroscopie R.D.I.R.T.F.** appliquée pour la première fois à l'étude de systèmes catalytiques apparaît tout à fait **complémentaire de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C** . En effet, la comparaison des résultats obtenus au moyen de ces deux techniques permet d'affiner le modèle de physisorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck d'une part et sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck d'autre part. De plus, une espèce plus fortement liée de type complexe- π est détectée grâce à la spectroscopie I.R..

Les résultats peuvent se résumer ainsi :

1° - **Sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck**, les molécules d'isoprène sont uniquement **physisorbées** et le modèle d'adsorption proposé (modèle E) fait intervenir des liaisons faibles entre les hydrogènes portés par les carbones 1 et 3 de l'isoprène et des ions O^{--} de l'alumine. Les molécules d'isoprène sont adsorbés perpendiculairement à la surface mais un désordre relatif règne dans la couche adsorbée.

2° - **Sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck**, la majeure partie des molécules d'isoprène sont **physisorbées** mais elles sont **orientées** par rapport à la surface. Cette orientation préférentielle induite **par le cuivre** conduit à une interaction entre les hydrogènes portés par les carbones les moins encombrés stériquement, c'est-à-dire les C(3) et C(4) avec les O^{--} du solide. A partir de cette phase physisorbée orientée, se produit la **chimisorption d'une faible quantité** de molécules d'isoprène sous la forme de **complexes π avec les ions Cu^+ de la phase spinelle superficielle**.

Dans le chapitre suivant, l'existence de ces deux types d'espèces adsorbées et les modèles proposés vont être corrélés avec la sélectivité observée dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène sur les catalyseurs à base de cuivre.

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 O 0 0 0 = -

- [1] T. BERNSTEIN, D. MICHEL, H. PFEIFER, P. FINK
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 77, 797 (1981).
- [2] T. BERNSTEIN, P. FINK, D. MICHEL, H. PFEIFER
J. Colloid Interf. Sci., 84, 310 (1981).
- [3] T. BERNSTEIN, L. KITAEV, D. MICHEL, H. PFEIFER, P. FINK
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 78, 761 (1982).
- [4] R.P. EISCHENS, W.A. PLISKIN
Adv. Catal. 10, 1 (1958).
- [5] L.H. LITTLE
"Infrared Spectra of Adsorbed Species", Academic Press, New-York
(1966).
- [6] P.R. GRIFFITHS, M.P. FULLEN
"Advances in Infrared and Raman Spectroscopies", R.J.H. Clark et R.E.
Hester eds. (Heyden-London) 9, 64 (1982).
- [7] J.R. FERRARO, L. BASILE
"Fourier Transform Infrared Spectroscopy" Academic Press, Vol. 4,
1985.
- [8] C. DEPECKER
Thèse de Doctorat, Lille, 1988.
- [9] C. DEPECKER, P. LEGRAND, A. SENE, G. WROBEL
Mikromchim. Acta (Wien) II, 119 (1988).

- [10] G. BUSCA
J. of Molec. Struct. 117, 103 (1984).
- [11] A. RAMSTETTER, M. BAERNS
J. Catal. 109, 303 (1988).
- [12] N.V. TARASOVA, L.M. SVERDLOV
Opt. Spektr. III Molecular Spectroscopy 140 (1967).
- [13] I.T. ALI, I.D. GAY
J. Phys. Chem. 85, 1251 (1981).
- [14] J.R. LYERLA Jr., G.C. LEVY
"Topics in Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" (Ed. G.C. Leroy), Vol. 1, Chapitre 3, Wiley Interscience - New-York (1974).
- [15] J.B. NAGY, M. GIGOT, A. GOURGUE, E.G. DEROUANE
J. Mol. Catal. 2, 265 (1977).
- [16] J.B. NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
J. Catal. 55, 43 (1978).
- [17] I.L. MUDRAKOVSKII, V.M. MASTIKHIN, N.E. BOGDANCHIKOVA, A.V. KHASIN
React. Kinet. Catal. Lett. 34, 185 (1987).
- [18] H. KNOZINGER, P. RATNASAMY
Catal. Rev. Sci. Eng. 17, 31 (1978).
- [19] T.A. GORDYMOVA, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 20, 727 (1979).
- [20] G. BUSCA, G. RAMIS, V. LORENZELLI, A. JANIN, J.C. LAVALLEY
Spectroch. Acta 43A, 489 (1987).
- [21] T.A. GORDYMOVA, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 20, 733 (1979).
- [22] A.A. EFREMOV, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 21, 488 (1980).
- [23] J.B. PERI
J. Phys. Chem. 69, 220 (1965).
- [24] P. BERTEAU, S. CECKIEWICZ, B. DELMON
Appl. Catal. 31, 361 (1987).

- [25] T.J. CAMPIONE, J.G. EKERDT
J. Catal. 102, 64 (1986).
- [26] G. BUSCA, T. ZERLIA, V. LORENZELLI, A. GIRELLI
J. Catal. 88, 125 (1984).
- [27] A.A. EFREMOV, Yu. A. LOKHOV, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 22, 702 (1981).
- [28] A.L. DENT, R.J. KOKES
J. Phys. Chem. 74, 3653 (1970).
- [29] J. DATKA
J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 77, 1309 (1981).
- [30] A.A. EFREMOV, Yu. A. LOKHOV, A.A. DAVYDOV
React. Kinet. Catal. Lett. 14, 21 (1980).
- [31] H. FORSTER, R. SEELEMANN
React. Kinet. Catal. Lett. 17, 149 (1981).
- [32] A.A. EFREMOV, Yu. D. PANKRATIEV, A.A. DAVYDOV, G.K. BORESKOV
React. Kinet. Catal. Lett. 20, 87 (1982).
- [33] A.A. EFREMOV
Kinet. Katal. 26, 252 (1985).

CHAPITRE IV

- = o o o O o o o = -

CORRELATION DES RESULTATS OBTENUS PAR R.M.N. ¹³C ET R.D.I.R.T.F. AVEC LA SELECTIVITE OBSERVEE DANS L'HYDROGENATION DES DIENES

IV.1. INTRODUCTION = Rappel des résultats obtenus en sélectivité dans l'hydrogénéation des diènes sur les solides réduits "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O"

Après un traitement réducteur sous courant d'hydrogène à 150°C pour les catalyseurs "Cu-Cr-O" et à 300°C pour les solides "Cu-Al-O", ces deux systèmes présentent une même activité catalytique dans l'hydrogénéation des diènes et ce, dès la température de 50°C [1]. De plus, leur sélectivité pour l'hydrogénéation en monoènes par rapport à l'hydrocarbure saturé est supérieure à 95%. Les principaux résultats concernant la sélectivité dans l'hydrogénéation de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans sont résumés dans le tableau XVII.

Dans la réaction d'hydrogénéation de l'isoprène, les produits primaires sont le méthyl-2 butène-1 (M2B1) et le méthyl-3 butène 1 (M3B1). La très forte proportion de M2B1 montre bien une réactivité beaucoup plus grande de la double liaison C(3)=C(4) par rapport à celle de la liaison C(1)=C(2). De plus, les études réalisées par Daage [2,3] par traçage isotopique au deutérium montrent que, dans la molécule d'isoprène, deux positions participent préférentiellement à l'échange = l'H porté par le C(3) (55%) et ceux portés par le C(4) (45%). La localisation du deutérium est déterminée par spectroscopie R.M.N. ¹H et les pourcentages obtenus sont déterminés après traitement réducteur sous D₂ à 150°C, abaissement de la température à 50°C, purge sous hélium, puis introduction de D₂ ou H₂ avant l'isoprène. La distribution des produits deutérés obtenus

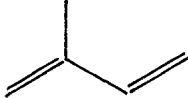
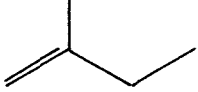
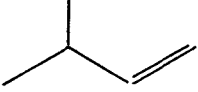
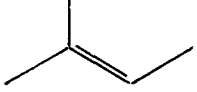
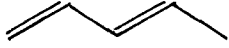
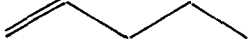
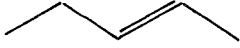
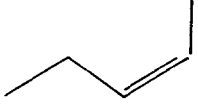


	 (M2B1)	 (M3B1)	 (M2B2)
Cu/Cr = 1	81	12	7
Cu/Cr = 0,5	82	10	8
Cu/Al = 0,5	83	10	7
<hr/>			
			
Cu/Cr = 1	63	17	20
Cu/Cr = 0,5	68,6	15	16,4
Cu/Al = 0,5	65,5	13,5	21

TABLEAU XVII : Comparaison de la sélectivité de différents catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" dans l'hydrogénation de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans.

avec le M2B1 est en accord avec le résultat précédent et indique que le premier hydrogène est introduit plutôt sur le carbone 3, mais également sur le carbone 4.

Dans l'hydrogénation du pentadiène-1,3 trans, tous les pentènes formés sont des produits primaires et le pentène-1, produit principal, résulte d'une hydrogénation en 3,4. Mais dans ce cas, les proportions peu différentes de pentène-1 et de pentènes-2 suggèrent une hydrogénation en 1,4 presque aussi aisée qu'en 3,4.

Pour expliquer la sélectivité dans l'hydrogénation de ces deux diènes, les facteurs à considérer sont [4] :

- la conformation du diène à l'état adsorbé : conformation syn  ou anti 
- l'effet stérique du substituant dû à son encombrement
- l'effet électronique du substituant qui modifie la répartition de la densité de charge électronique dans la molécule.

En ce qui concerne l'hydrogénation de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans sur les catalyseurs "Cu-Cr-O", le mécanisme proposé [3] fait appel à des intermédiaires de type carbanion le plus souvent π -allylique résultant d'une attaque nucléophile du diène par l'hydrure de Cu^+ . Dans la réaction d'hydrogénation de l'isoprène, les facteurs orientant la sélectivité seraient en ordre d'importance décroissante, l'encombrement stérique du groupement méthyle, puis l'effet électronique donneur de ce groupement (qui gêne une hydrogénation possible en 1,4). Par contre, dans l'hydrogénation du pentadiène-1,3 trans, les effets électroniques et la conformation du diène à l'état adsorbé semblent être prépondérants.

Le comportement similaire des catalyseurs "chromite de cuivre" et "aluminat de cuivre" en sélectivité d'hydrogénation de ces diènes laisse à penser que ces résultats peuvent être généralisés à des systèmes Cu/support. En effet, de manière générale, de tels catalyseurs Cu/SiO_2 , $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Cu/MgO ont montré leur excellente sélectivité dans l'hydrogénation de diènes [5,6,7] ; de plus, le support alumine que nous avons choisi a une structure spinelle lacunaire très voisine de celle des catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O".

IV.2. ACTIVITE ET SELECTIVITE DU CATALYSEUR $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ DANS L'HYDROGENATION DE L'ISOPRENE

Les mesures d'activité ont été réalisées à l'aide du même réacteur que celui utilisé pour les solides "Cu-Cr-O" [1]. Le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ se révèle être à l'état réduit moins actif que les catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" ; ce fait a déjà été signalé dans la littérature [8]. Toutefois, cette différence d'activité tend à s'estomper si l'on augmente la température du traitement réducteur à 350°C avant introduction du diène (Tableau XVIII). Il est à remarquer que les catalyseurs "Cu-Al-O" doivent être réduits à 300°C (et non à 150°C comme les chromites) pour former des espèces cuivre réduit déposées sur un spinelle lacunaire. Cependant, pour le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, il est nécessaire d'augmenter la température de la réaction d'hydrogénation (150°C au lieu de 50°C pour "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O") pour obtenir une activité presque comparable.

Néanmoins, la sélectivité est très proche de celle obtenue sur les catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O". Le produit principal est le méthyl-2 butène 1 (81%). A noter qu'il se forme sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ plus de méthyl-2 butène 2 (15%) que de méthyl-3 butène-1 (4%), contrairement à ce qui est observé sur les catalyseurs non supportés (7% et 10-12% respectivement). Cette inversion peut résulter des propriétés isomérisantes de l'alumine.

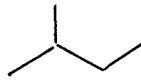
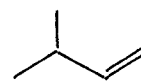
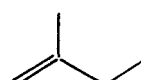
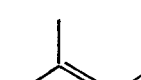
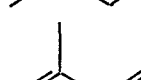
Produits obtenus	Traitement préalable	Réduction (H_2) - 240°C-14H puis réaction à			Réduction (H_2) - 350°C puis réaction à	
		20°C	110°C	150°C	60°C	150°C
		-	0,02	0,1	-	3,3
		-	1,9	2,2	0,3	3,6
		-	6,8	20,8	2,9	67
		-	2,2	5,7	1	12,4
		100	89	71	95,7	13,7

TABLEAU XVIII : Sélectivité du catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ dans l'hydrogénation de l'isoprène

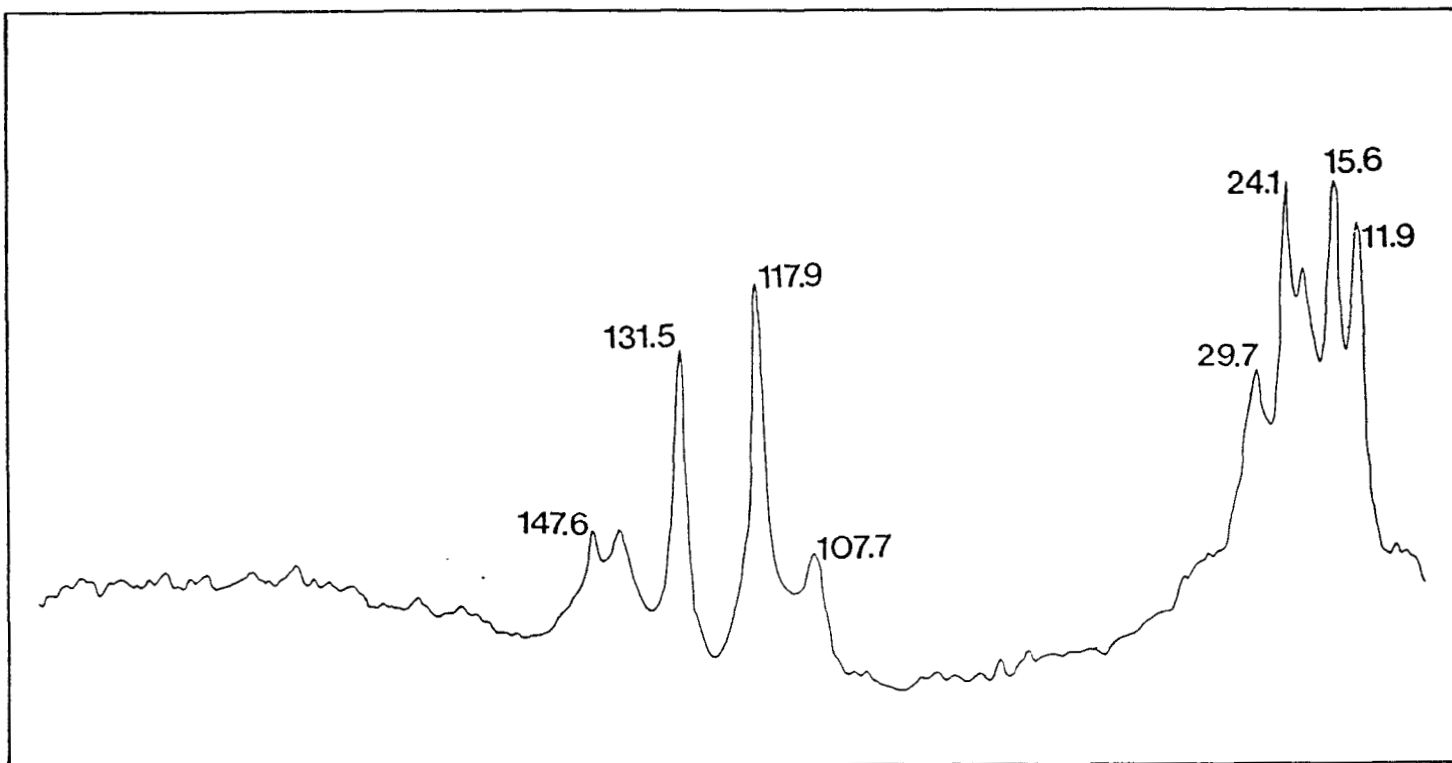


Figure 22 : Spectre R.M.N. ^{13}C des produits d'hydrogénation de l'isoprène adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck ($n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$, $p_{\text{H}_2} = 300$ torrs, 100°C , 5 min.). Les positions des pics sont données en ppm par rapport au T.M.S..

IV.2.1. Remarque 1 = Produits d'hydrogénation

* Observation par spectroscopie R.M.N. ^{13}C :

Après adsorption de l'isoprène à température ambiante sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck, l'hydrogène gazeux est introduit sous une pression $P_{\text{H}_2} = 300$ torr. Le spectre (Fig. 22) est obtenu après chauffage 5 mn à 100°C . On distingue cinq pics attribuables au méthyl-2 butène-2 (11,9 ppm, 15,6 ppm, 24,1 ppm, 117,9 ppm et 131,5 ppm). Trois pics sont attribuables au méthyl-2 butène-1 (29,7, 107,7 et 147,6 ppm). Il reste un pic à 142,6 ppm pouvant correspondre à un reste d'isoprène.

* Observation par réflexion diffuse en I.R.T.F. :

Le spectre I.R. obtenu après passage à 50°C d'un mélange hélium-hydrogène-isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, comparé au spectre obtenu sur le catalyseur simplement réduit, permet d'obtenir la figure 23 par différence spectrale. La comparaison avec la différence de spectres (adsorption d'isoprène/ $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma - \text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [Figure 19] fait apparaître :

- une décroissance de la bande d'absorption à 3092 cm^{-1}
- l'apparition de nouvelles bandes à 1648 , 1245 et 895 cm^{-1} . Ces nouvelles bandes d'absorption ne peuvent être attribuées qu'au méthyl-2 butène-1 (cf. Tableau XIV du Chapitre III).

* La contradiction qui semble apparaître entre les observations faites par R.M.N. et les résultats obtenus par I.R. peut facilement être expliquée. En effet, la technique I.R. permet une étude de la réaction d'hydrogénation sous flux, ce qui n'est pas le cas en R.M.N.. Par conséquent, c'est le produit le plus favorisé du point de vue cinétique (M2B1) qui est observé en I.R., alors que la R.M.N. détecte le M2B2, qui est le produit le plus stable thermodynamiquement.

IV.2.2. Remarque 2 = le $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ à l'état réduit se comporte-t-il comme un réservoir d'hydrogène ?

Les catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" ayant subi un traitement réducteur sous hydrogène peuvent hydrogéner l'isoprène sans hydrogène dans la phase gaz. Ils se comportent donc comme des réservoirs d'hydrogène [1, 8,9,10].

Afin de voir s'il en est de même pour les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, un spectre de R.M.N. ^{13}C a été enregistré [Figure 24] après adsorption d'isoprène à 20°C et

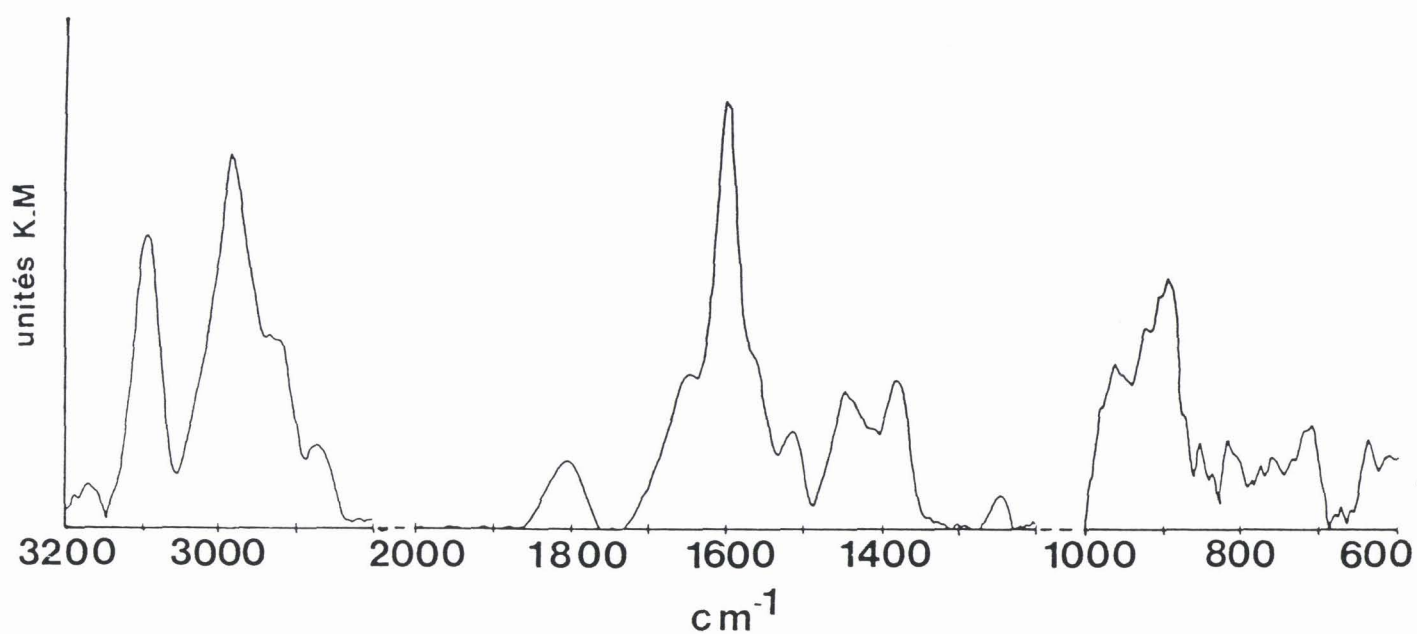


Figure 23 : Différences spectrales entre le spectre I.R. obtenu après passage à 50°C d'un mélange hélium-hydrogène-isoprène sur Cu/Al₂O₃ γMerck et le spectre I.R. des catalyseurs réduits ($p_{\text{isoprène}} = 7$ torrs, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{He}} = 1$).

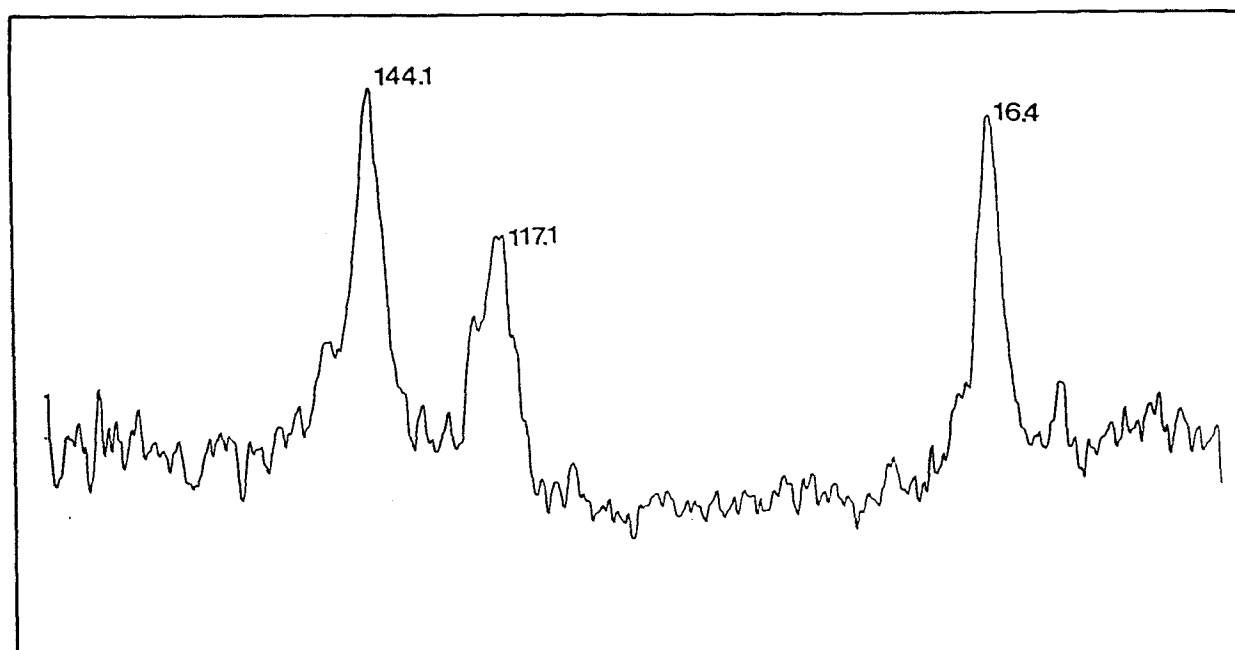


Figure 24 : Spectre R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé à 20°C sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck ($n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$), puis traité à 100°C, 5 min..

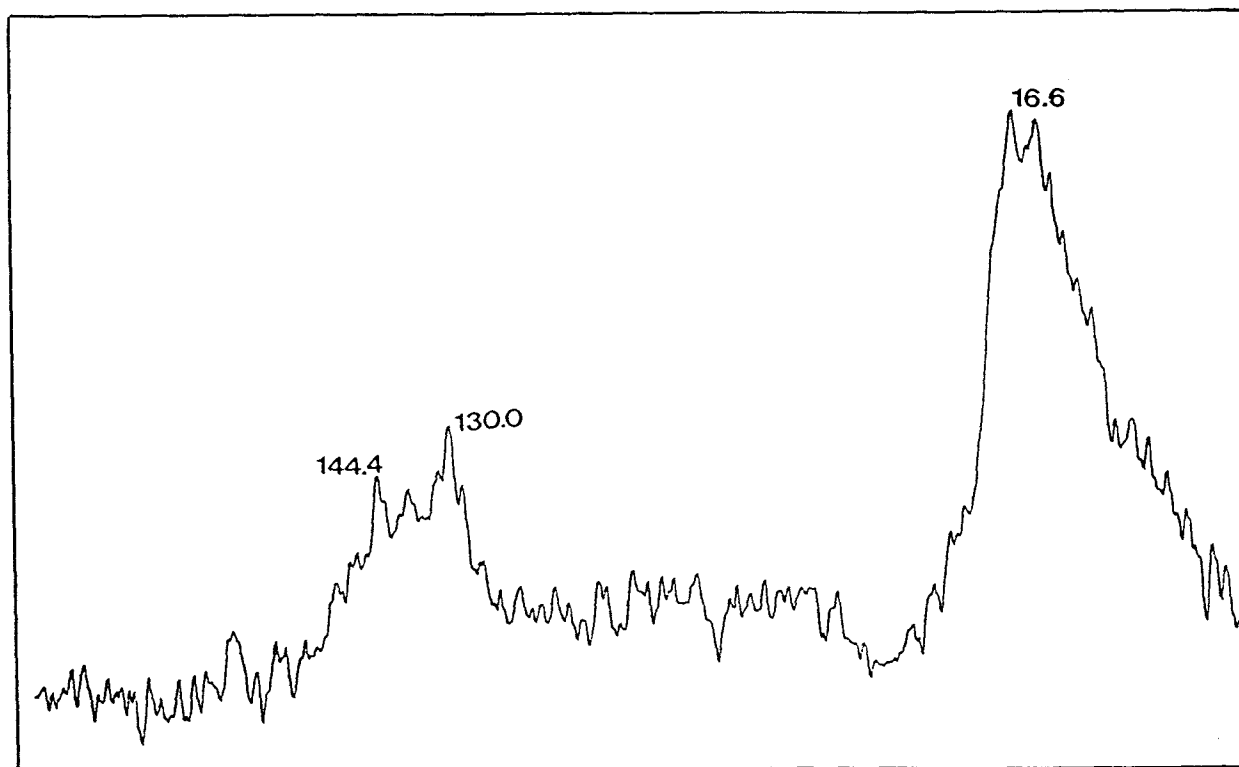


Figure 25 : Spectre R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé à 20°C sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck ($n = 10 \mu\text{mole.m}^{-2}$), puis traité à 100°C, 5 min..

augmentation de la température à 100°C. Il se produit une polymérisation de l'isoprène mais incomplète (il reste encore de l'isoprène). Aucun produit hydrogéné n'apparaît. A titre de comparaison, la figure 25 présente le spectre obtenu dans les mêmes conditions (100°C-5 mn), mais sur le support alumine seul. Là aussi, la formation de polymères légers se traduit par un élargissement considérable des raies.

Ces résultats sont confirmés par la spectroscopie I.R. où une bande large située à 975-950 cm^{-1} apparaît à la fin de l'adsorption ; bande pouvant être attribué à des polymères légers [Figure 21 du Chapitre III].

Ces résultats ne sont pas suffisants pour prouver la non-existence d'un réservoir d' H^* dans le solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ à l'état réduit. En effet, il est possible que la vitesse de la réaction d'hydrogénation soit beaucoup plus faible que la vitesse de polymérisation dans les conditions de température ci-dessus. De plus, à cette température (100°C), la diffusion des H^* dans le solide est probablement lente. En effet, l'hydrogénation du diène en absence d'hydrogène dans la phase gaz, sur "Cu-Cr-O" [2] n'est effective qu'à des températures supérieures à 100°C alors qu'elle se produit dès 50°C en présence d'hydrogène gazeux.

Ces espèces hydrogène introduites dans le solide peuvent également avoir été éliminées lors du pompage sous vide effectué avant l'adsorption d'isoprène.

IV.3. CORRELATION DES RESULTATS R.M.N. ^{13}C ET R.D. I.R.T.F. AVEC LA SELECTIVITE EN HYDROGENATION DES DIENES

IV.3.1. Cas du pentadiène-1,3 trans

Aucune étude de l'adsorption de ce diène n'ayant été réalisée en spectroscopie I.R.T.F., seuls les résultats obtenus en R.M.N. ^{13}C peuvent être corrélés avec le mécanisme proposé [2] pour expliquer la sélectivité sur les catalyseurs "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" [Tableau XVII]

La physisorption observée par R.M.N. ^{13}C ne montre aucune approche préférentielle de la surface. Les doubles liaisons $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ et $\text{C}(3)=\text{C}(4)$ semblent se comporter de la même manière et paraissent peu liées avec la surface même en présence de cuivre. Seul un léger déblindage du $\text{C}(4)$ apparaît lors de l'examen des glissements chimiques de fréquence ; ce carbone 4 est donc susceptible d'être attaqué préférentiellement par un ion chargé négativement.

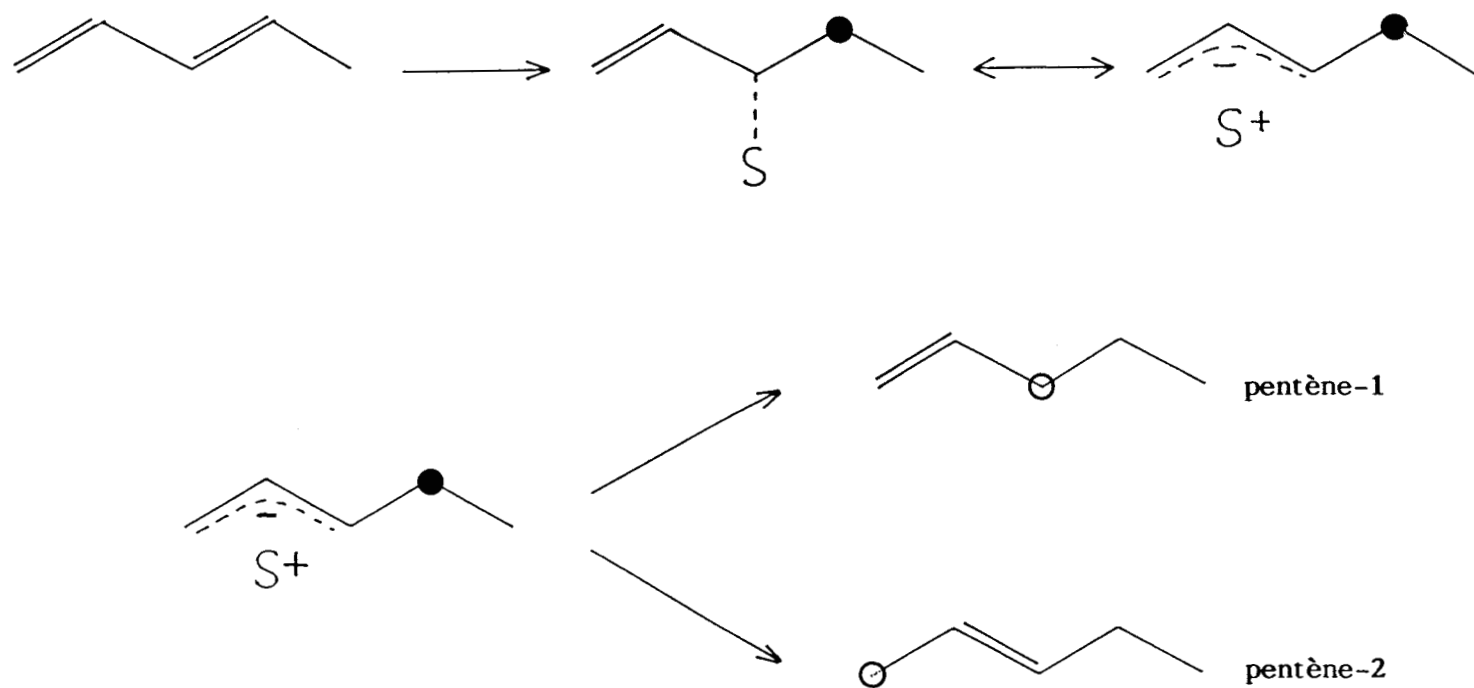
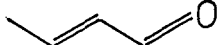
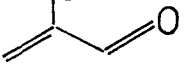


Schéma 5 : Mécanisme réactionnel proposé dans l'hydrogénation du pentadiène-1,3 trans

Or, le **pentène-1**, produit principal d'hydrogénation et les **pentènes-2 (cis et trans)** obtenus sont formés selon le mécanisme proposé [2] par introduction d'un premier hydrogène sous forme d'un **hydrure H^-** sur le **carbone 4** de la molécule de pentadiène-1,3 trans. L'**intermédiaire réactionnel** serait alors de **type π -allyle, délocalisé en bout de chaîne** (schéma 5), permettant la formation prépondérante de pentène-1 (par introduction d'un proton sur le C(3)). Il faut remarquer que dans la molécule de pentadiène-1,3 trans, la présence du groupement méthyle sur le carbone 4 ne gêne pas l'attaque de celui-ci par l'ion H^- . L'effet stérique semble inexistant et ceci est en bon accord avec les résultats R.M.N..

Une observation semblable ressort également de l'étude de l'hydrogénation de composés oxygénés insaturés (crotonaldéhyde  et méthacroléine ) sur les catalyseurs "Cu-Cr-O" [11]. La présence du groupement méthyle en bout de chaîne de la crotonaldéhyde ne gêne pas l'introduction du premier hydrogène sur le C sp^2 le précédant. La délocalisation par conjugaison très importante dans la molécule de crotonaldéhyde (due à la présence d'un hétéroatome fortement électro-négatif) joue un rôle prépondérant ; l'encombrement stérique du groupement méthyle apparaît très mineur.

Dans le cas du pentadiène-1,3 trans, c'est l'effet inducteur du groupement méthyle qui provoque une modification de la densité électronique dans la chaîne carbonée [4] :

- par conjugaison directe entre les deux orbitales π (C = C)
- par hyperconjugaison entre l'orbitale $\pi C(3)=C(4)$ et les orbitales pseudo- π du substituant
- par homoconjugaison entre l'orbitale $\pi C(1)=C(2)$ et le substituant méthyle.

Cet effet électronique, bien que nettement plus faible que celui observé dans les composés oxygénés insaturés, **prédomine** nettement devant l'effet d'encombrement stérique du **groupement méthyle** peu important lorsque ce substituant est en **bout de chaîne**.

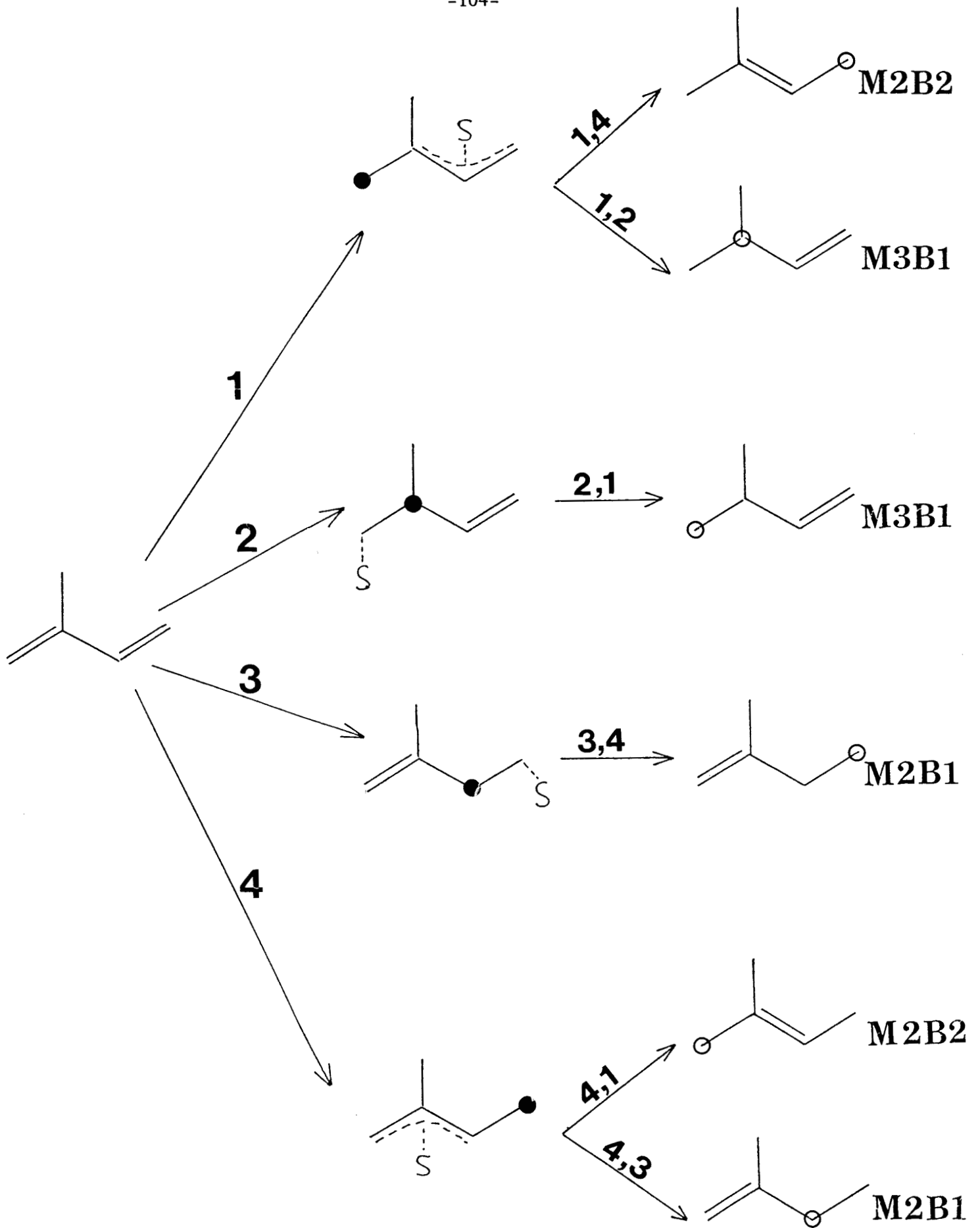


Schéma 6 : Présentation des différentes voies possibles dans l'hydrogénation de l'isoprène

IV.3.2. Cas de l'isoprène

Deux résultats importants ont été obtenus grâce à l'utilisation conjointe de la R.M.N. ^{13}C et de la spectroscopie R.D.I.R.T.F..

i) la mise en évidence d'espèces chimisorbées du type complexe- π (modèle B du schéma 1

ii) l'orientation préférentielle des molécules d'isoprène physisorbées à la surface du $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ (modèle A du schéma 1).

L'existence et l'orientation particulière de ces espèces chimisorbées et physisorbées peuvent être corrélées avec les résultats obtenus en sélectivité dans l'hydrogénation de l'isoprène, aussi bien sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ que sur les systèmes "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" (cf. Tableau XVII et XVIII).

En effet, le M2B1, produit primaire principal (80%) ne peut être obtenu que par une hydrogénation en -3,4. Ceci correspond parfaitement à l'approche préférentielle de la surface par les carbones 3 et 4 de la molécule d'isoprène et à l'existence d'espèces du type complexe- π liant la double liaison $\text{C}(3) = \text{C}(4)$ à un cation Cu^+ superficiel. La formation de ce complexe- π constituerait en quelque sorte la première étape du processus catalytique lors de la réaction d'hydrogénation comme cela a déjà été proposé dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène [12].

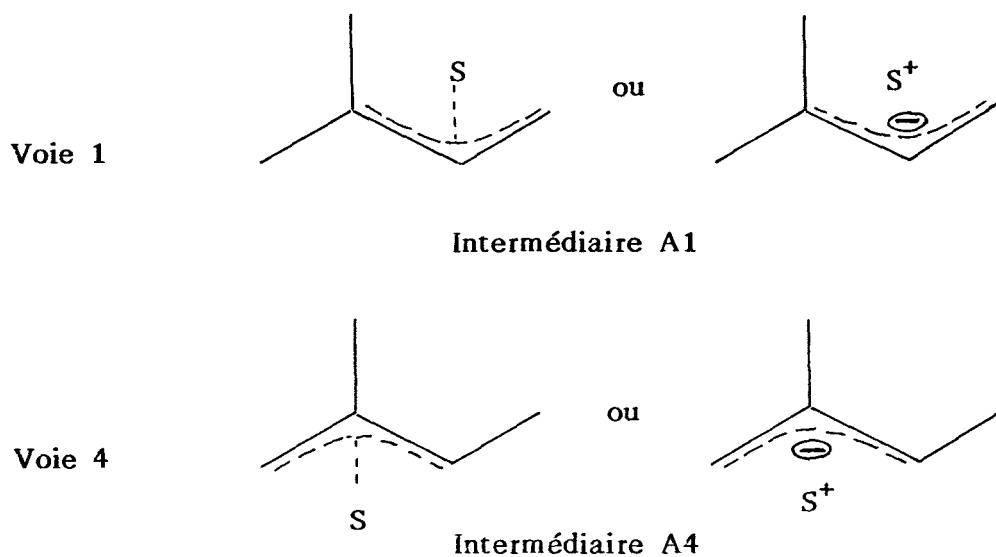
Cependant, la formation du M3B1 produit primaire mais en faible quantité, ainsi que celle de M2B2 comme produit secondaire ne s'expliquent pas aussi aisément. Aussi, est-il nécessaire de reprendre succinctement le mécanisme proposé par Daage [2] sur les solides "Cu-Cr-O", mais qui s'applique également aux systèmes "Cu-Al-O" [1,10].

IV.3.2.1. Discussion du schéma réactionnel de l'isoprène :

Le mécanisme fait, ici encore, intervenir en premier lieu une espèce hydrure (H^-) qui vient se fixer sur l'un des carbones de la molécule. A priori, les carbones 1, 2, 3 et 4 peuvent être l'objet d'une telle attaque (schéma 6). Dans un deuxième temps, un proton d'un groupe hydroxyle réagira avec l'intermédiaire réactionnel pour donner une oléfine.

Suivant le schéma 6, les voies (1) et (4) semblent être les voies qui permettraient le mieux de justifier la sélectivité observée dans l'hydrogénation de

l'isoprène. En effet, ces deux voies conduisent à la formation des produits primaires M2B1 et M3B1 et font apparaître toutes deux des intermédiaires délocalisés (qui peuvent être ioniques ou non ioniques) qui sont respectivement :



Mais un problème important se pose alors puisque dans ces deux cas, le M2B2 peut également être formé. Or, il n'apparaît que comme produit secondaire (isomérisation).

* Formation du produit principal M2B1 :

Selon Daage [2], la voie (4) est à exclure du fait de l'absence de M2B2 comme produit primaire d'hydrogénation, mais surtout à cause des résultats obtenus par traçage au deutérium. En effet, le premier hydrogène est introduit préférentiellement sur le carbone 3 (55%) et dans une moindre mesure sur le carbone 4. C'est donc la voie (3) qui est prépondérante dans la formation du M2B1. Il faut remarquer que, dans ce cas, l'intermédiaire formé est de type σ -alkyle et que les seuls atomes concernés sont d'une part le C3 et d'autre part le C4.

* Formation du M3B1 :

C'est la voie (1) qui apparaît comme la plus probable puisque par traçage au deutérium, le premier hydrogène est introduit de préférence sur le carbone 1. Néanmoins, il faut être prudent car les résultats de traçage isotopique sont beaucoup moins nets que dans le cas précédent.

Cette voie (1) devrait être beaucoup plus favorable que la voie (3) du fait du passage par un intermédiaire délocalisé. Or, le M3B1 est en proportion très faible par rapport au M2B1. Ceci ne peut s'expliquer que par un effet empêchant l'approche du carbone 1, c'est-à-dire l'effet d'encombrement stérique du groupement méthyle.

Par ailleurs, le fait que le M2B2 ne soit qu'un produit secondaire de la réaction d'hydrogénation est aussi en contradiction avec le choix de la voie (1) pour la formation du M3B1. Pour justifier la formation exclusive de M3B1 suivant cette voie (1), il faut supposer une attaque préférentielle du second hydrogène (de nature protonique) sur le carbone 2 plutôt que sur le carbone 4. Selon Daage [2], c'est l'effet donneur des deux groupements méthyle dans l'intermédiaire délocalisé (A1) qui induirait cette attaque préférentielle sur le carbone 2.

* En résumé, c'est l'effet stérique du groupement méthyle de la molécule d'isoprène qui conduit préférentiellement à une hydrogénation en -3,4 avec formation d'un intermédiaire réactionnel de type σ -alkyl. L'hydrogénation en -1,2 qui se ferait avec la formation d'un intermédiaire délocalisé de type π -allylique est très nettement défavorisé par l'effet stérique du groupement $-\text{CH}_3$.

IV.3.2.2. Corrélation avec les espèces chimisorbées et physisorbées observées en spectroscopies R.M.N. ^{13}C et R.D.I.R.T.F. :

L'ensemble des discussions précédentes nous permet de penser que le complexe- π chimisorbé sur le catalyseur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ correspond bien à une étape du processus catalytique lors de l'hydrogénation de l'isoprène. D'une manière générale, une réaction catalytique telle que l'hydrogénation de l'isoprène peut être séparée en plusieurs étapes :

- 1° - L'approche de la surface par les molécules d'isoprène.
- 2° - La formation d'un complexe entre la molécule et un site d'adsorption superficiel.
- 3° - La rotation -quand elle est possible- de la molécule liée à la surface.
- 4° - La réaction proprement dite qui se fait ici en deux étapes : introduction d'un premier hydrogène ici un ion hydrure H^- (lié à un site Cu^+), puis addition d'un proton venant d'un groupement hydroxyle de surface ou de l'hydrogène gazeux.

5° - La rupture de la liaison molécule-surface et la désorption du produit formé, ici une oléfine.

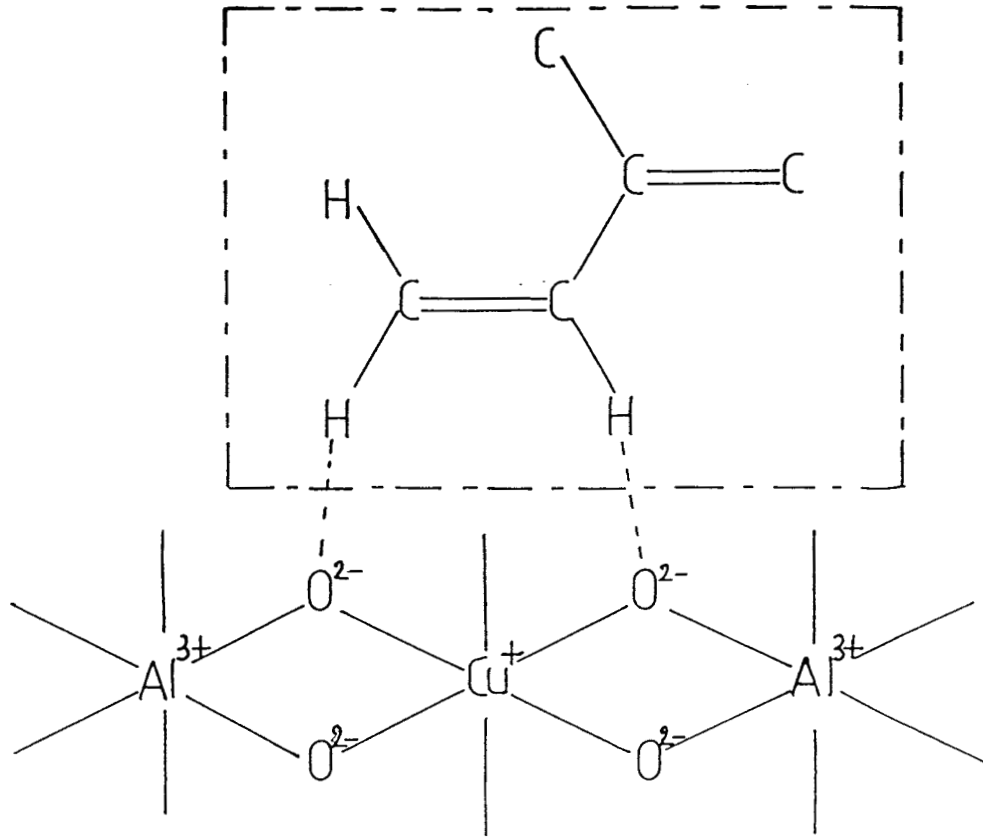
Il est évident que la nature du produit de la réaction dépend principalement de l'intermédiaire formé et de la manière dont il est lié avec la surface.

Le modèle A (Cf. schéma 1 - chapitre I) proposé pour rendre compte de la physisorption de l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ correspond certainement à l'étape 1°. Le modèle B, c'est-à-dire le complexe- π isoprène- Cu^+ est représentatif de l'étape 2°.

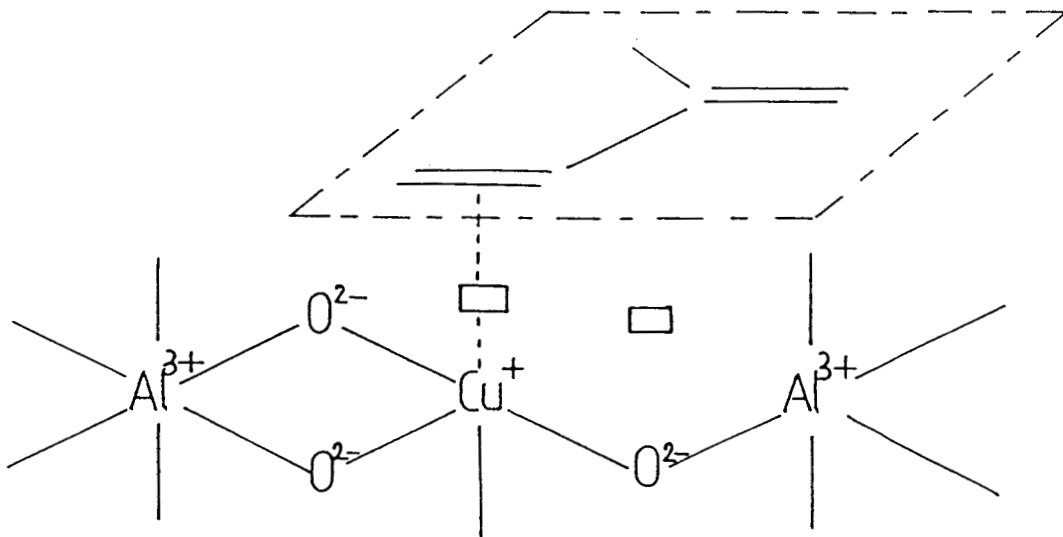
S'appuyant sur le principe énoncé par Selwood [13] selon lequel l'insaturation de coordination du site est nécessaire pour l'activité catalytique sur des catalyseurs à base de chrome, Siegel a proposé une classification des différents types de sites suivant les réactions susceptibles de se produire sur chacun d'eux [14]. En particulier, selon Siegel, l'hydrogénation des alcènes se ferait sur des sites C (présentant trois insaturations) ou CH (à deux insaturations). Ces deux types de sites sont donc proposés comme étant les sites actifs dans l'hydrogénation des diènes sur les solides "Cu-Cr-O" et "Cu-Al-O" [2,10]. Leur modélisation a ensuite été affinée [1] permettant de mieux rendre compte du rôle du second cation présent dans le solide (Cr^{3+} ou Al^{3+}).

L'utilisation des modèles d'adsorption de l'isoprène (modèles A et B) sur les sites d'adsorption proposés permet de préciser schématiquement les étapes 1°, 2° et 4° (schéma 7).

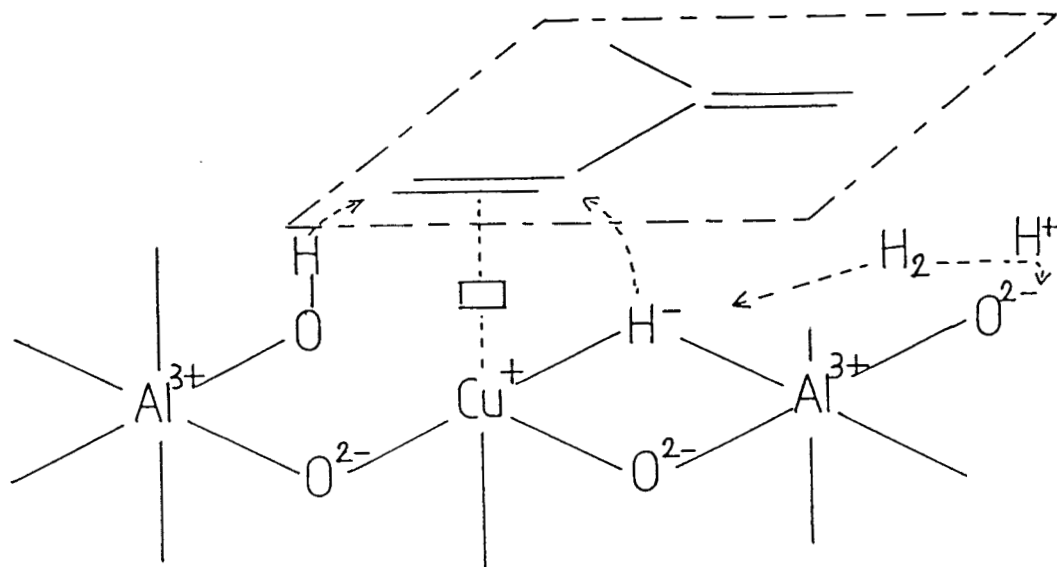
Il apparaît donc que, dans le cas de l'isoprène, la conjugaison des doubles liaisons s'efface lors de l'adsorption, puisque c'est la double liaison C(3)=C(4) qui est liée de manière prépondérante avec la surface. Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus dans l'adsorption et l'hydrogénation d'aldéhydes insaturés renfermant des doubles liaisons conjuguées [15]. La sélectivité voisine de 99% observée dans l'hydrogénation de certaines aldéhydes dans lesquelles seule la double liaison éthylénique est hydrogénée, est liée d'après [15] à la formation d'un complexe π liant cette double liaison à la surface.



Etape 1) Physisorption de l'isoprène



Etape 2) Chimisorption de l'isoprène : "complexe- π "



Etapes 3) et 4) Hydrogénation

Schéma 7 (suite)

IV.4. CONCLUSION

Selon Daage [2], "l'étude des schémas réactionnels des divers pentadiènes montre que les intermédiaires mis en jeu sont conjugués et de conformation syn sauf si des effets stériques interviennent". Or, la molécule d'isoprène constitue bien parmi les pentadiènes conjugués une exception puisque le groupement méthyle placé en position 2 provoque un encombrement stérique important de la double liaison C(1)=C(2) et cet effet stérique est prépondérant dans les réactions nucléophiles.

La formation d'un intermédiaire réactionnel de type complexe- π liant les électrons π de la double liaison C(3)=C(4) de l'isoprène et un site Cu^+ insaturé correspond parfaitement aux observations obtenues par les spectroscopies R.D.I.R.T.F. et R.M.N. ^{13}C et explique la sélectivité observée dans l'hydrogénation de ce diène. Un modèle d'adsorption est proposé en tenant compte du site actif.

Dans le cas du pentadiène-1,3 trans, la conjugaison des doubles liaisons est plus forte et l'intermédiaire proposé de type π -allyle est compatible avec les résultats obtenus en spectroscopie R.M.N. ^{13}C .

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = o o o O o o o = -

- [1] L. JALOWIECKI, G. WROBEL, M. DAAGE, J.P. BONNELLE
J. Catal. 107, 375 (1987).
- [2] M. DAAGE
Thèse d'Etat, Lille (1983).
- [3] M. DAAGE, J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 16, 355 (1985).
- [4] P. MASCLLET, G. MOUVIER, J.F. BOCQUET
J. Chim. Phys. 78, 99 (1981).
- [5] G. PAJONK, M.B. TAGHAVI, S.J. TEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr. 5,6, 983 (1975).
- [6] M.B. TAGHAVI, G.M. PAJONK, S.J. TEICHNER
J. Colloid Interf. Sci. 71, 452 (1979).
- [7] M.B. TAGHAVI, G.M. PAJONK, S.J. YEICHNER
Bull. Soc. Chim. Fr., I 285 (1978).
- [8] C.F. AISSI, M. DAAGE, G. WROBEL, M. GUELTON, J.P. BONNELLE
Appl. Catal. 3, 187 (1982).
- [9] L. JALOWIECKI, M. DAAGE, J.P. BONNELLE, A.H. TCHEN
Appl. Catal. 16, 1 (1985).
- [10] L. JALOWIECKI
Thèse de 3ème Cycle, Lille (1984).
- [11] R. HUBAUT
Thèse d'Etat n° 611, Lille (1984).

- [12] G.C. BOND
Discuss. Faraday Soc. 41, 200 (1966).
- [13] P.W. SELWOOD
J. Am. Chem. Soc. 92, 39 (1970).
- [14] S. SIEGEL
J. Catal. 30, 139 (1973).
- [15] A.M. PAK, V.F. VOZDVIZHENSII, S.M. TURGANBAEVA, T.D. LEVINTOVA
S.R. KONUSPAEV
React. Kinet. Catal. Lett. 23, 1 (1983).

CONCLUSION

--oooOooo--

L'étude de l'adsorption de diènes conjugués sur des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à l'état réduit ainsi que sur les supports seuls au moyen de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C a permis de mettre en évidence les points suivants :

- les diènes (isoprène et pentadiène-1,3 trans) sont essentiellement physisorbés sur les différents solides étudiés,
- la molécule d'isoprène, lors de son adsorption, est orientée par la présence de cuivre à l'état Cu^+ et/ou Cu^0 : ce sont les carbones 3 et 4 de cette molécule qui interagissent le plus fortement avec la surface. Dès modèles d'adsorption sont proposés. Cet effet n'apparaissant pas avec le pentadiène-1,3 trans résulte donc de l'effet d'encombrement stérique lié à la place occupée par le groupement méthyle dans la molécule d'isoprène.

La sélectivité observée dans la réaction d'hydrogénation de ces diènes sur des catalyseurs à base de cuivre s'explique parfaitement au vu de ces différents résultats. Ainsi, l'approche préférentielle de la surface par l'extrémité la moins encombrée de la molécule d'isoprène justifie la formation quasi-exclusive de M2B1 dans l'hydrogénation de ce diène.

De plus, l'utilisation complémentaire de la technique de réflexion diffuse associée à la spectroscopie I.R.T.F. montre l'existence, à côté d'une physisorption majoritaire, d'une très faible quantité d'isoprène chimisorbé sous la forme d'un "complexe- π " avec les ions Cu^+ . Ce dernier apparaît donc comme étant l'intermédiaire précédant la phase d'hydrogénation. Une modélisation de l'approche du site actif a été proposée.

--oooOooo--

DEUXIEME PARTIE

Influence de la texture du support sur la mobilité des
espèces physisorbées.

INTRODUCTION

--oooOooo--

Sur les alumines γ utilisées précédemment comme supports, les diènes sont essentiellement **physisorbés** à la température ambiante ; les spectroscopies RMN ^{13}C et R.D.I.R.T.F. sont bien convergentes sur ce point.

Cependant, les spectres RMN ^{13}C des diènes adsorbés présentent **des différences notables de largeurs de raies selon l'alumine** étudiée et ce, **pour certains recouvrements seulement**. Une étude plus approfondie de la texture des supports a donc été entreprise car la littérature, particulièrement en RMN ^1H , a déjà rendu compte d'effets texturaux décelables au moyen de cette technique [1,2,3]. En outre, le déroulement d'un processus catalytique est grandement influencé par l'ensemble des paramètres qui déterminent le transport de matière et, en particulier, par **la porosité du support** quand il s'agit de catalyseurs supportés. La taille et la forme des pores sont des facteurs importants pour la diffusion des réactifs et des produits de réaction ; ils peuvent, par conséquent, influencer sur l'activité et la sélectivité de la réaction catalytique. Différents travaux ont bien mis en évidence de tels effets [4,5,6,7].

Par ailleurs, si l'on se place du point de vue de l'adsorption physique uniquement, la technique R.M.N. permet parfois de mieux rendre compte de **l'arrangement et de la dynamique des molécules physisorbées** à la surface d'un solide [8]. De plus, certaines propriétés physico-chimiques de **phases bidimensionnelles** adsorbées ont pu être mieux définies grâce au couplage des techniques de R.M.N. et de diffraction de neutrons [9,10] mais ces études n'ont été réalisées qu'avec **des adsorbats simples** sur des **surfaces homogènes**. Dans notre travail, le solide est hétérogène, les structures moléculaires des adsorbats trop complexes pour que des études physiques aussi précises soient

envisageables. Toutefois, **un examen comparatif des isothermes d'adsorption** et l'utilisation de divers **modèles d'adsorption physique** peuvent aider à une meilleure compréhension de l'interface gaz/solide.

Nous avons donc cherché dans cette partie de notre travail, à établir **une corrélation entre les résultats de RMN ^{13}C et la porosité** de différentes alumines γ tout en rediscutant les modèles d'adsorption proposés dans la première partie de ce mémoire. Enfin, **la formation d'un film d'adsorbat condensé** sera discuté en fonction du recouvrement de la surface et ce, en relation avec la porosité du support.

BIBLIOGRAPHIE

--oooOooo--

- [1] H.A. RESING
"Advances in Molecular Relaxation Processes", Elsevier (Amsterdam) 1,
109 (1967/68)

- [2] H. PFEIFER
"NMR - Basic Principles and Progress" Springer-Verlag (Berlin) Vol. 7,
53, (1972)

- [3] E.G. DEROUANE, J. FRAISSARD, J.J. FRIPIAT, W.E.E. STONE
Cat. Rev., 7, 121 (1973)

- [4] D.L. TRIMM
"The Design of Industrial Catalysts" Elsevier, Amsterdam (1980)

- [5] H.G. JERSCHKEWITZ, G. LISCHKE, G. OHLMANN
Appl. Catal. 6, 213 (1983)

- [6] D. VANHOVE, Z. ZHUYONG, L. MAKAMBO, M. BLANCHARD
Appl. Catal. 9, 327 (1984)

- [7] N.K. LUNEV, Yu. N. ARTYUKH, V.E. LEONOV, M.N. YAKUBOVICH,
I.A. RYZHAK
Kinet. Kat. 26, 870 (1985).

- [8] J.J. FRIPIAT
J. Phys., 38, C4-44 (1977)

- [9] J. TABONY, G. BOMCHIL, J.W. WHITE
"Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" J. Fraissard et
H.A. Resing eds., p.635 (1980)

- [10] J. TABONY, J.P. KORB
Mol. Phys. 56, 1281, (1985)

CHAPITRE I

--oooOooo--

MISE EN EVIDENCE PAR RMN ^{13}C DE DIENES ADSORBES D'UN EFFET LIE A LA POROSITE DE L'ALUMINE γ

I.1. INTRODUCTION

Une augmentation importante des largeurs de raies RMN ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck avait été remarquée précédemment lorsque le recouvrement croît de 5 à 8 $\mu\text{mole.m}^{-2}$ [cf Première Partie - Chapitre I] ; toutes les raies sont touchées mais celles correspondant aux carbones 4 et 5 paraissent un peu moins affectées (figure 26). Or, un tel phénomène n'apparaît pas lorsque l'adsorption a lieu sur l'alumine γ GFS : dans ce cas, les raies restent très étroites (25 Hz environ) quel que soit le recouvrement de la surface (figure 26). Il est intéressant de noter qu'à fort recouvrement, les largeurs des raies RMN ^{13}C de l'isoprène adsorbé tendent toutes vers une même valeur et ce, quelque soit l'alumine.

Cette disparité de comportement des deux alumines vis-à-vis d'un même adsorbat est forcément le résultat d'un effet lié au solide. Le phénomène observé en RMN ne se produisant que dans un domaine bien précis de recouvrement de la surface ne peut être attribué à l'influence d'impuretés paramagnétiques pouvant être présentes à des concentrations différentes dans chacun de ces solides ; ceci est d'ailleurs corroboré par le fait que les glissements chimiques sont très faibles. Il est, par contre, à rapprocher de certains faits expérimentaux relevés en RMN ^1H lors d'adsorption d'eau ou d'hydrocarbures dans des zéolithes et sur des solides poreux [1,2,3,4,5,6]. En RMN ^{13}C , deux études menées uniquement sur des zéolithes Na-Y ont montré une augmentation considérable des largeurs de raies des molécules adsorbées lorsque les cavités de ces zéolithes arrivent à saturation [7,8].

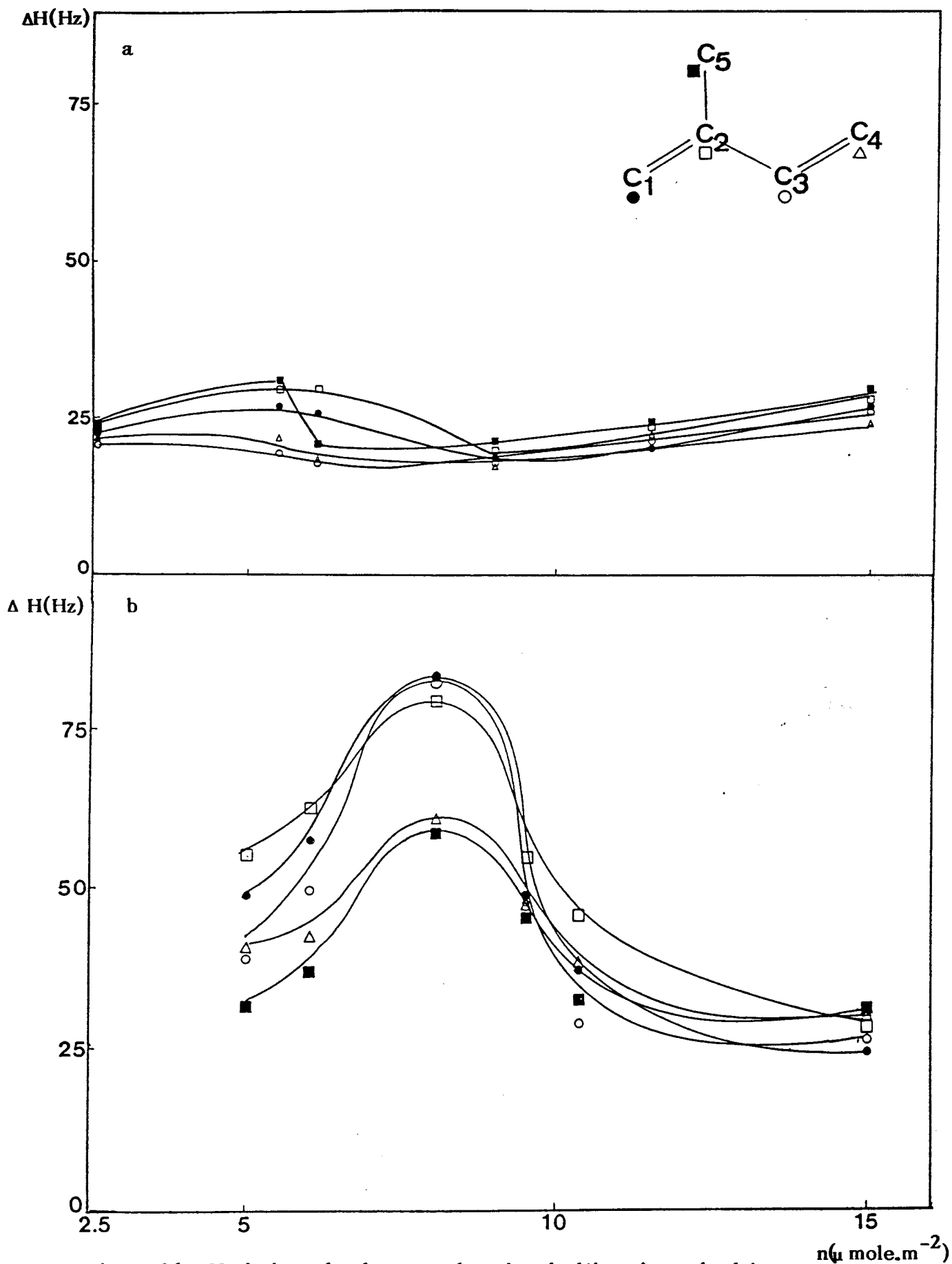


Figure 26 : Variations des largeurs de raies de l'isoprène adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma\text{GFS}$ (a) et sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma \text{Merck}$ (b) en fonction du recouvrement.

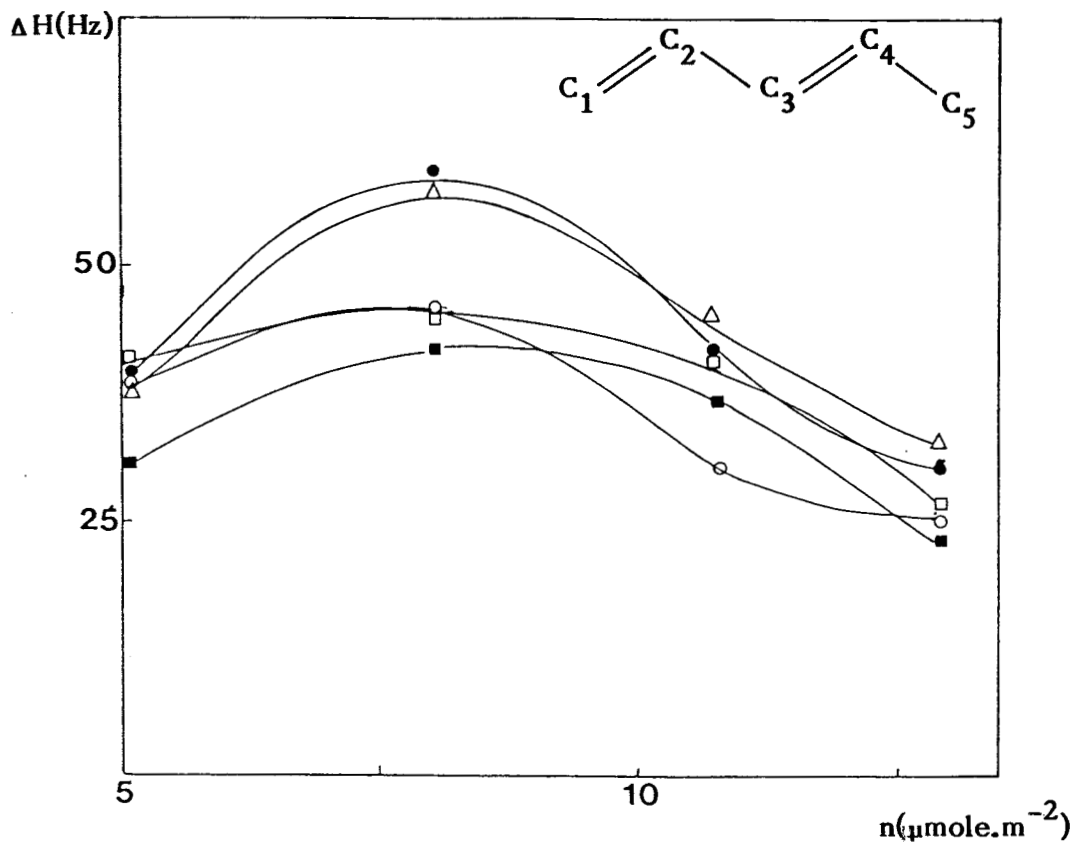


Figure 27 : Variations des largeurs de raies R.M.N. ^{13}C du pentadiène-1,3 trans adsorbé sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck en fonction du recouvrement.

De plus, l'augmentation des largeurs de raies observée sur l'alumine γ Merck avec l'isoprène est également constatée avec le pentadiène-1,3 trans mais de manière plus atténuée (figure 27). L'ampleur du phénomène observé dépend donc de la nature de l'adsorbat. Or, deux points, importants en adsorption, différencient ces deux diènes : d'une part leur géométrie moléculaire et, d'autre part leur température d'ébullition : 43°C (sous une pression de 1 atmosphère) pour le pentadiène-1,3 trans et 34°C pour l'isoprène. Par conséquent, il ne faudra pas négliger l'influence possible d'effets stériques ainsi que celle d'interactions intermoléculaires plus ou moins fortes.

Nous allons donc, dans ce chapitre, discuter plus particulièrement du phénomène RMN spécifique à l'alumine γ Merck en comparant la texture des deux supports et essentiellement leur porosité.

En outre, l'application du modèle B.E.T. [9] permettra de discuter de la validité des modèles d'adsorption proposés dans la première partie de ce mémoire (cf Partie I - Chapitre III) ainsi que de l'influence des interactions intermoléculaires.

I.2 ETUDE TEXTURALE DES ALUMINES γ

I.2.1. Etude comparative des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'isoprène sur les deux alumines ont été tracées à deux températures : 14°C (figures 28 a et b) et 24°C (figures 29 a et b). En ce qui concerne le pentadiène-1,3 trans, les isothermes d'adsorption ont été réalisées à ces deux températures mais seulement sur l'alumine Merck (figures 30 et 31). Afin de pouvoir déterminer la porosité des deux solides, les isothermes d'adsorption d'azote ont été tracées à la température de l'azote liquide (figures 32 et 33).

Si l'on se réfère à la classification des isothermes d'adsorption préconisée par Brunauer et coll. [10] (cf Annexe II-1) nous constatons que :

- l'alumine γ Merck donne toujours quelque soit l'adsorbat, des isothermes de type IV. De plus, toutes les courbes présentent une boucle d'hystérésis dont la forme est intermédiaire entre les types H_1 et H_4 [11] (cf Annexe II-1).
- l'alumine γ GFS donne lieu à une isotherme de type II avec l'azote ainsi qu'avec les diènes.

On peut noter également l'existence d'une boucle d'hystérésis à faible pression lorsque les diènes sont utilisés comme adsorbats. L'explication la plus plausible est celle d'une adsorption moins réversible de molécules dans des

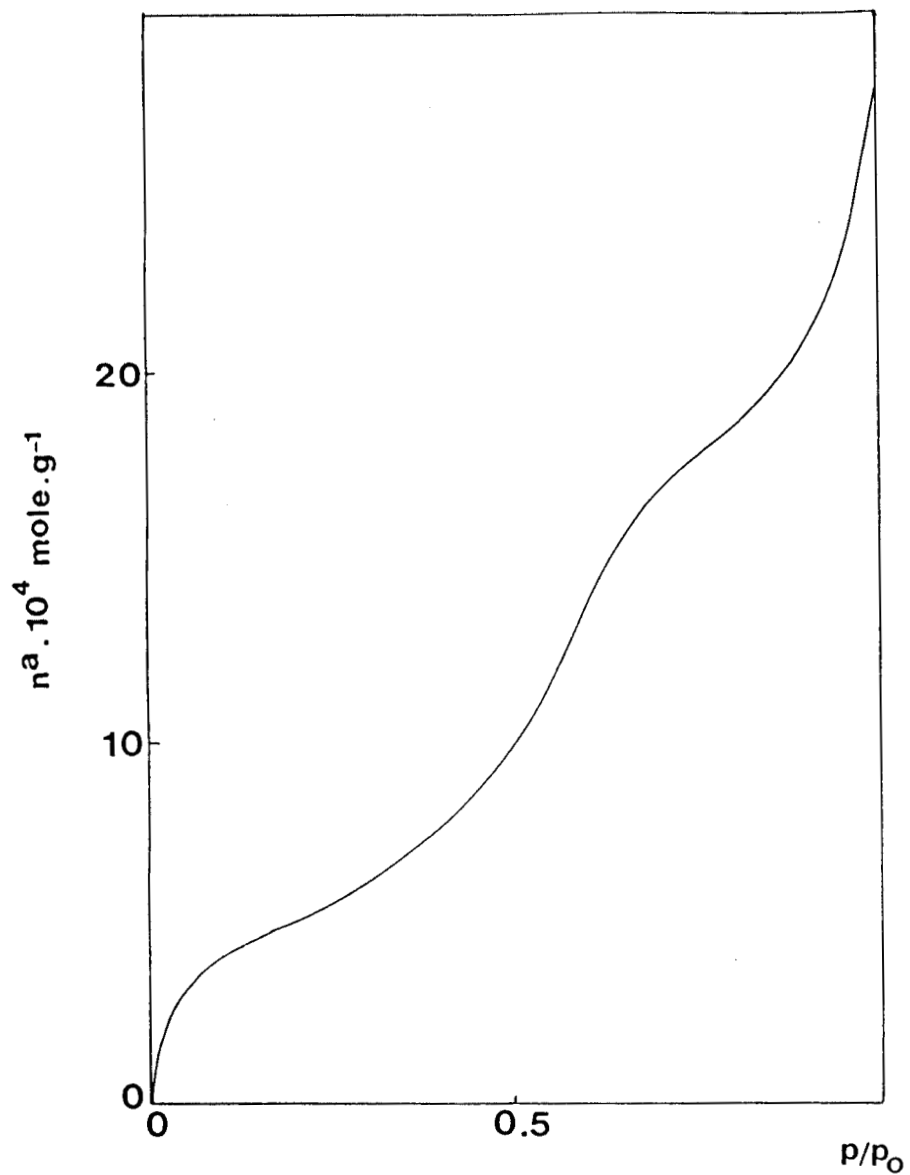


Figure 28a : Isotherme d'adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck à 14°C .

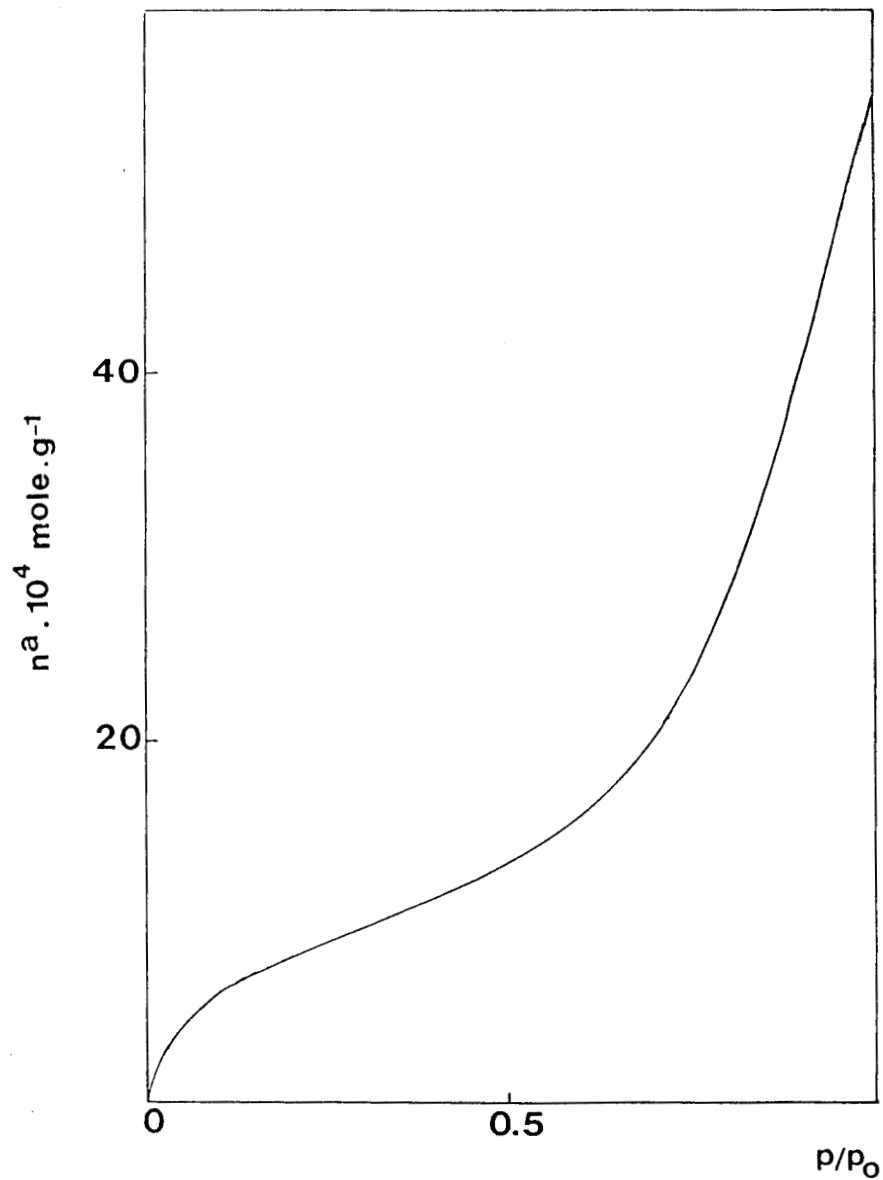


Figure 28b : Isotherme d'adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS à 14°C .

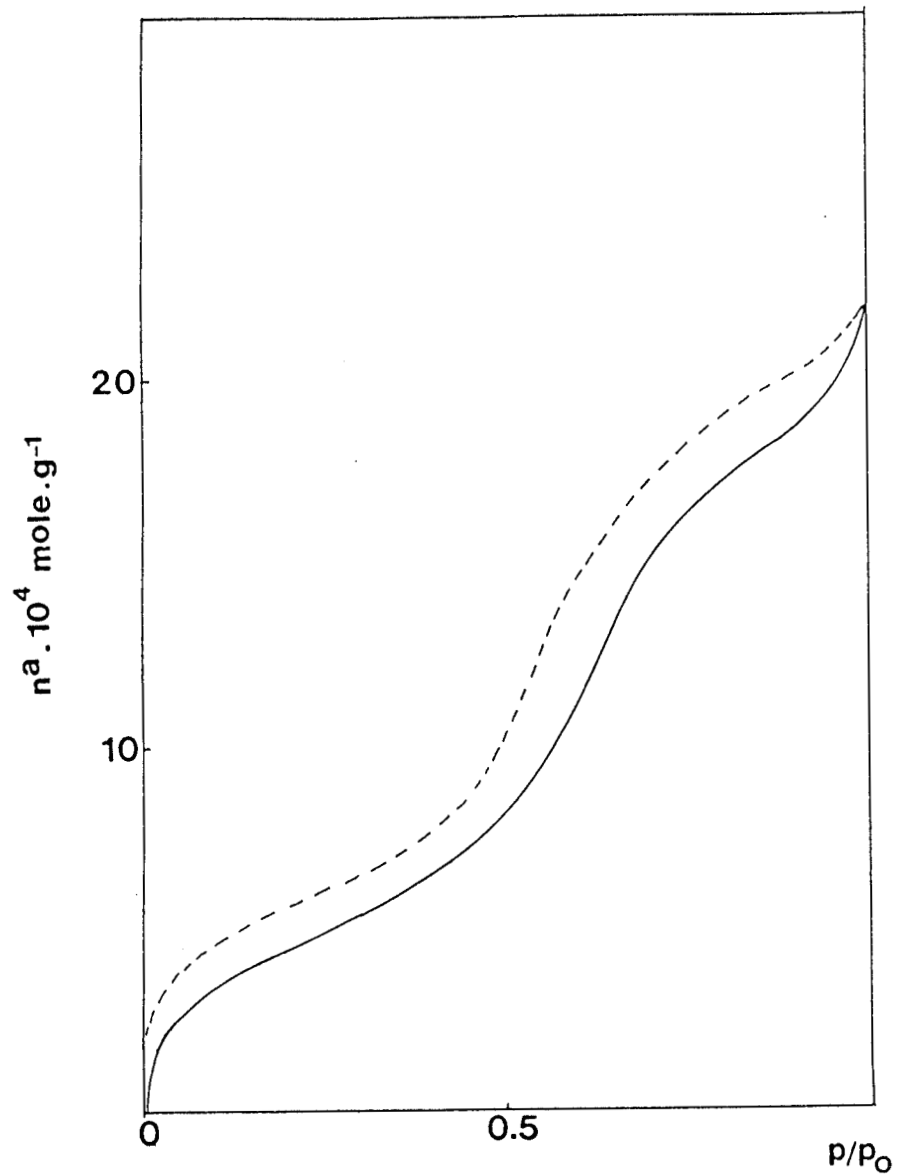


Figure 29a : Isotherme d'adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck à 24°C.

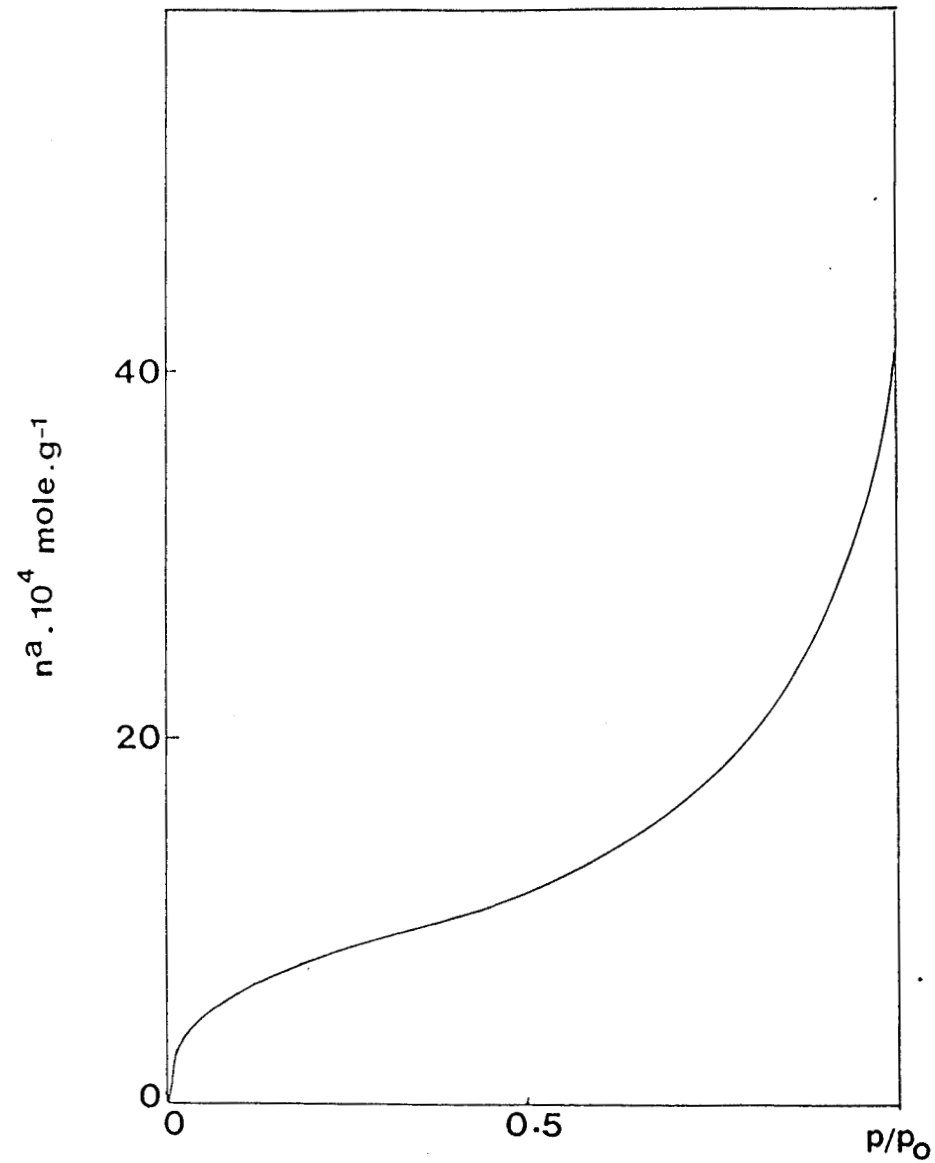


Figure 29b : Isotherme d'adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS à 24°C.

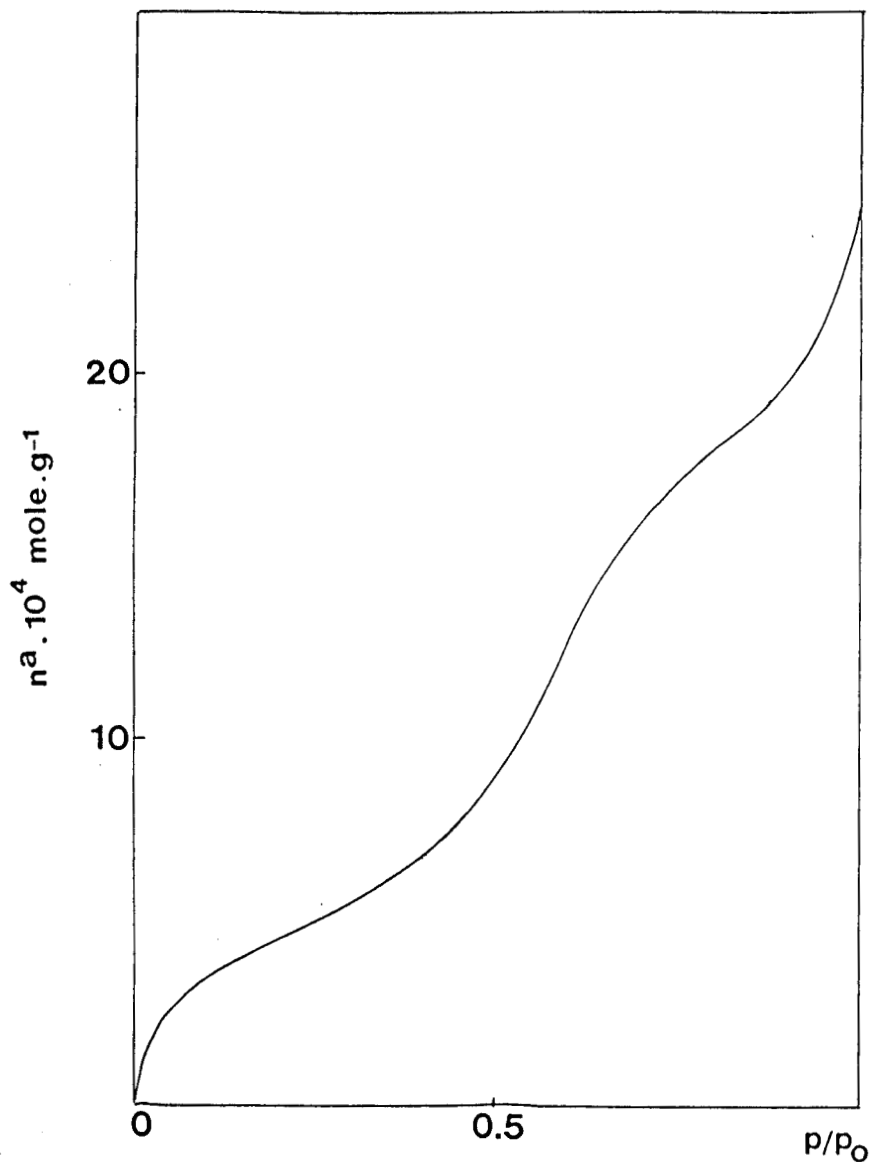


Figure 30 : Isotherme d'adsorption du pentadiène-1,3 trans sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck à 14°C.

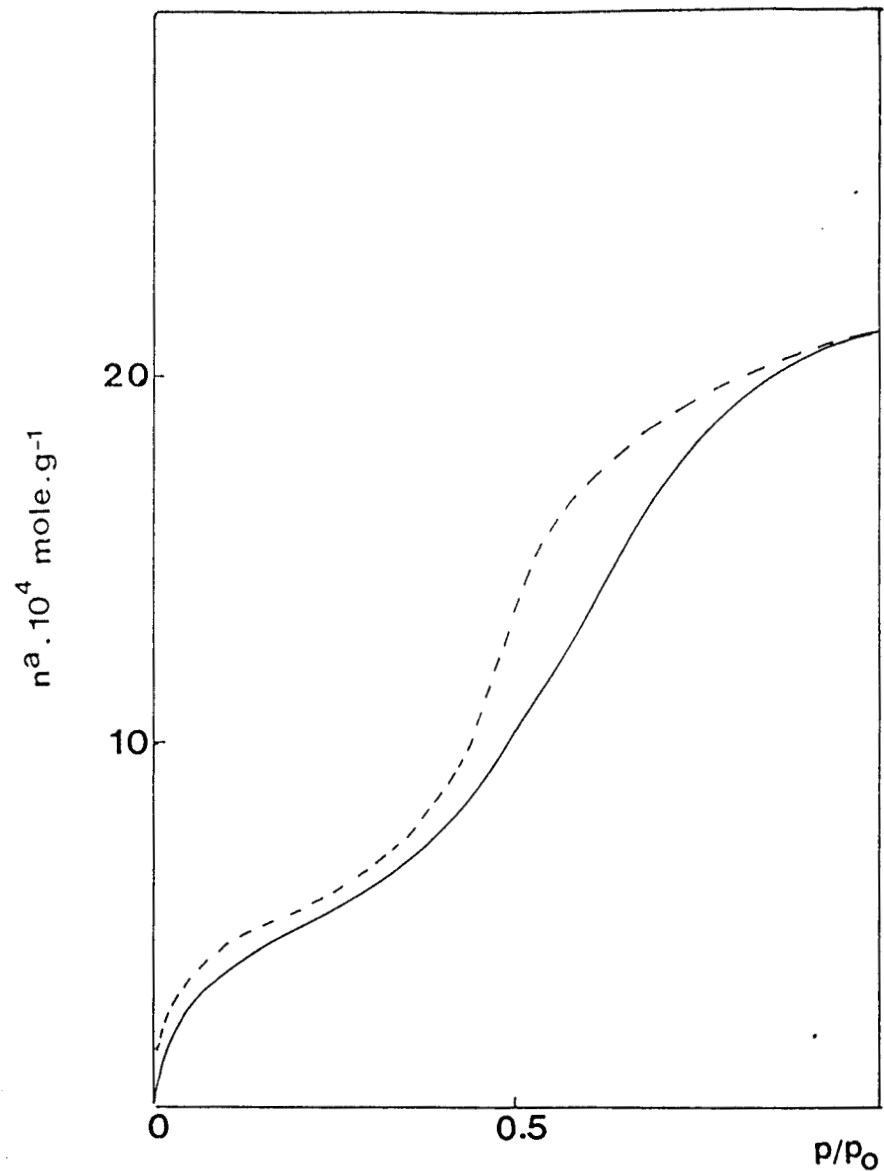


Figure 31 : Isotherme d'adsorption du pentadiène-1,3 trans sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck à 24°C.

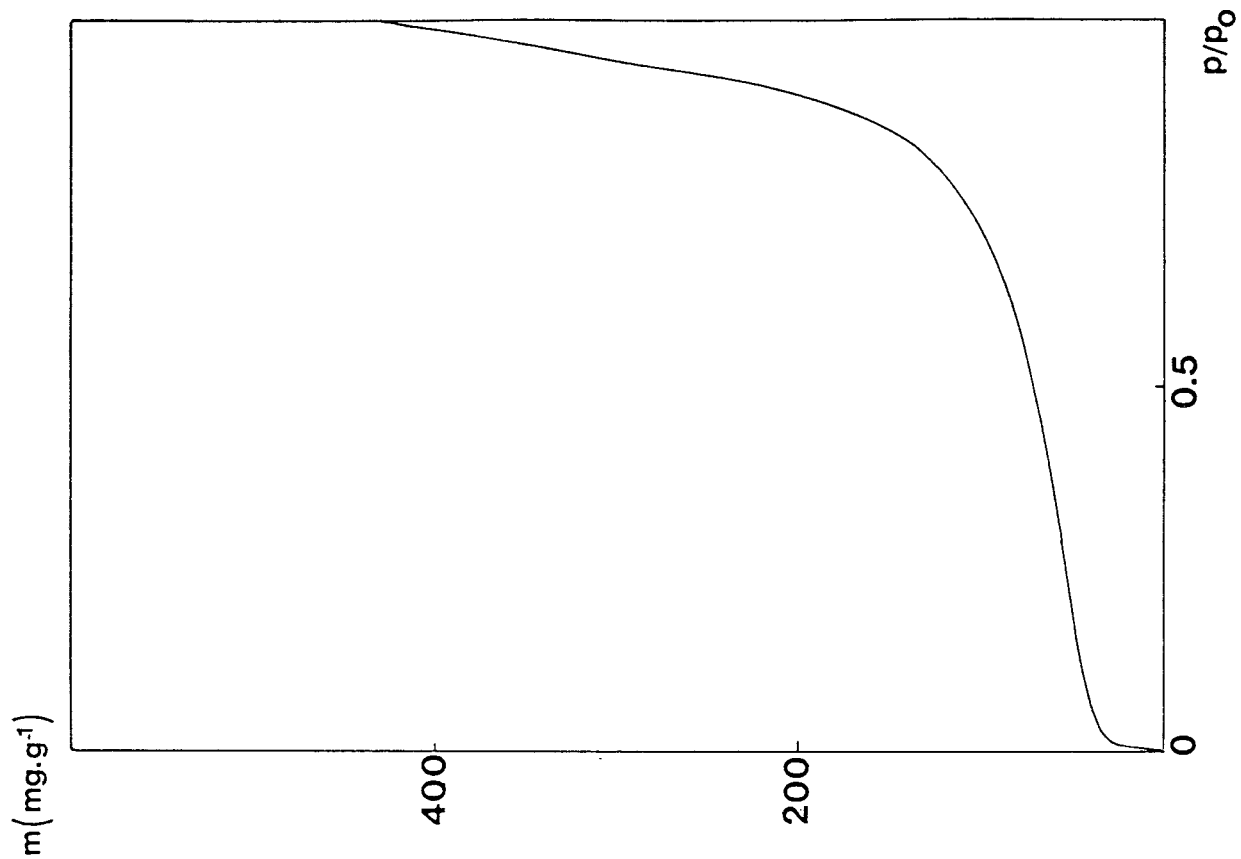


Figure 32 : Isotherme d'adsorption d'azote sur Al_2O_3 γ Merck (77K).

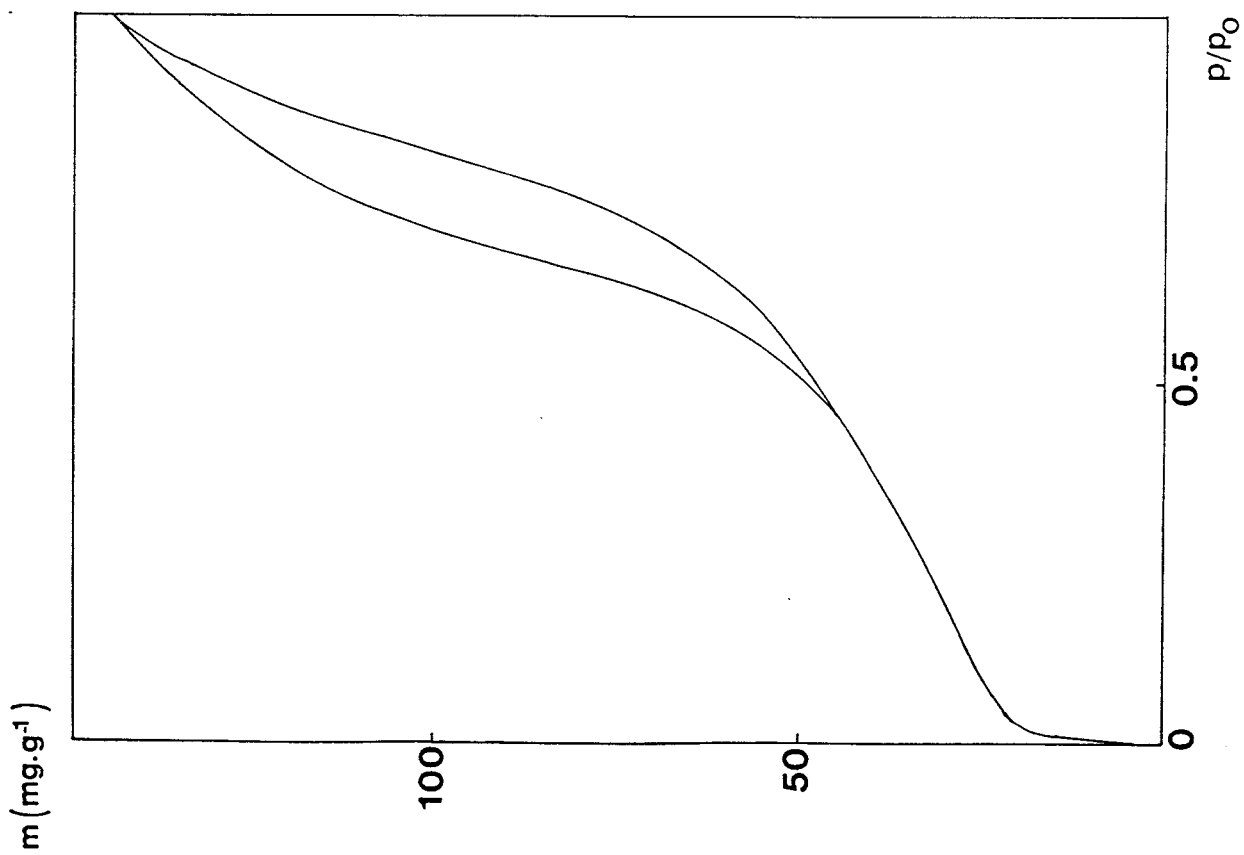


Figure 33 : Isotherme d'adsorption d'azote sur Al_2O_3 γ GFS (77K).

pores ou à l'orifice de pores dont les dimensions sont voisines de celles de l'adsorbat [11]. Les courbes de désorption ne seront donc pas discutées de manière plus poussée.

I.2.2. Etude de la porosité de l'alumine γ Merck.

Les isothermes de type IV obtenues avec ce solide sont caractéristiques des solides possédant des **mésopores** qui, suivant la classification de Dubinin [12,13] ont **des dimensions comprises entre 2 et 50 nm** et dans lesquels, une condensation capillaire va se produire. Mais, le remplissage des pores par un adsorbat ne dépend pas seulement de leurs dimensions mais aussi de leur forme : cylindres, fentes, bouteilles, etc, des interactions molécule-surface, des propriétés de l'adsorbat,... etc.

La forme des isothermes de type IV permet une évaluation de la quantité adsorbée à saturation (lorsque p tend vers p_0) et la détermination du volume poreux total suivant la règle de Gurvitsch [14]. Ainsi, pour les trois adsorbats utilisés, les valeurs du volume adsorbé à saturation (v_s) présentées dans le tableau XIX montrent une bonne application de cette règle.

Adsorbats	v_s ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
Azote	0,18
Isoprène	0,19
Pentadiène	0,19
-1,3 trans	

TABLEAU XIX : Volume adsorbé à saturation par Al_2O_3 γ Merck
(Calculé en volume de liquide)

Le volume poreux total de cette alumine est donc légèrement inférieur à $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

La distribution de taille des pores a été réalisée en appliquant la méthode B.J.H. [15] et en utilisant la courbe de désorption d'azote [Annexe II- 2]. La courbe $\Delta V/\Delta r = f(r)$ présentée sur la figure 34 montre une majorité de mésopores dont le rayon moyen varie de 2 à 3 nm ; ce sont donc des mésopores de faibles dimensions.

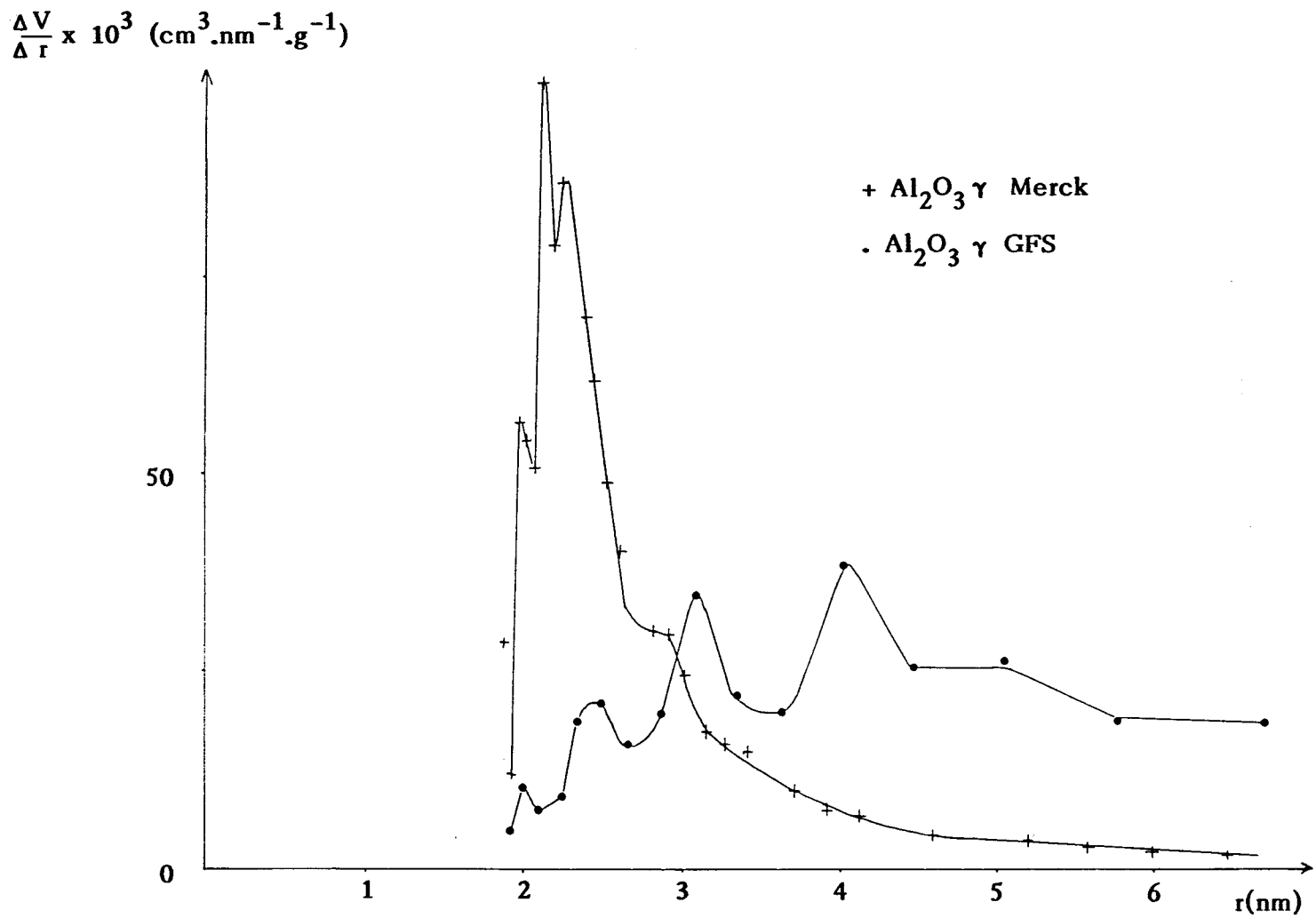
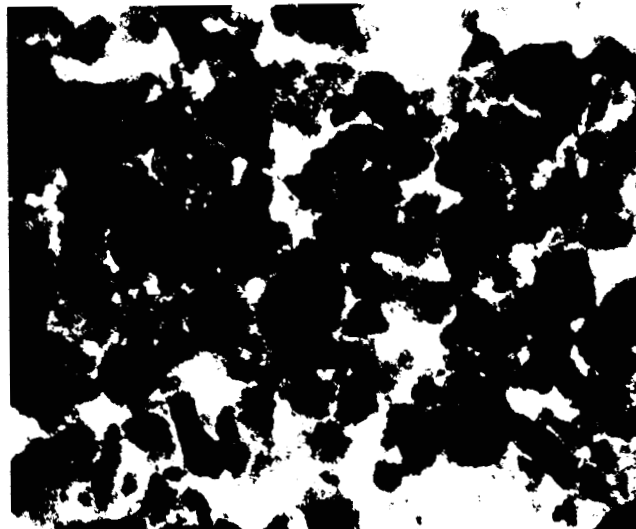


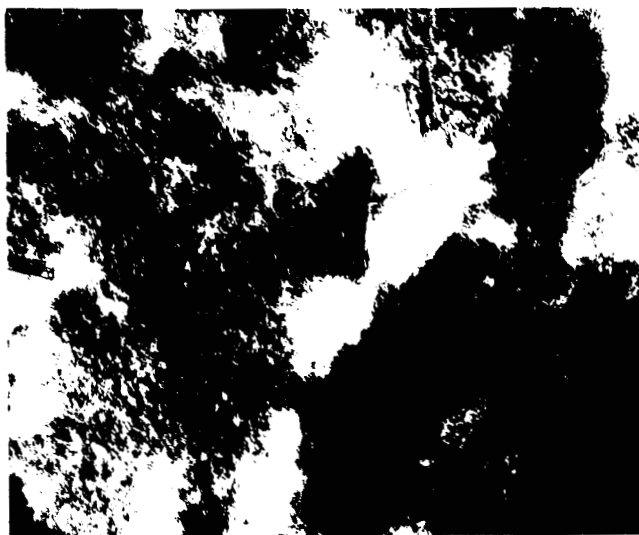
Figure 34 : Courbes de distribution en taille de pores des alumines .



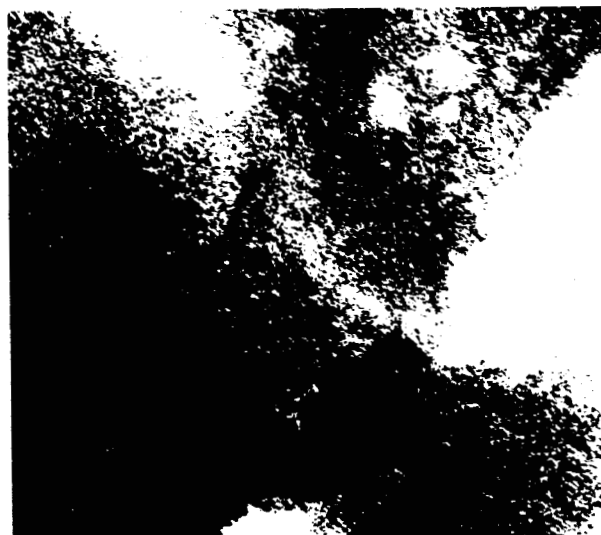
a



b



c



d

Figure 35 : Clichés de microscopie électronique de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck (a et c) et de l' $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS (b et d)

a = x 9600

b = x 4800

c = x 150.000

d = x 65.000

I.2.3. Etude texturale de l'alumine γ GFS

De manière générale, les isothermes de type II caractérisent un solide non poreux ou macroporeux [11]. Dans notre travail, la montée quasi-verticale des isothermes d'adsorption lorsque p/p_0 tend vers 1 (figures 28-b, 29-b et 33) indique la présence de macropores et ne permet plus d'évaluer le volume poreux en utilisant comme précédemment la règle de Gurvitsch. Le volume poreux total de l'alumine γ GFS évalué avant recalcination était de $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. De plus, l'isotherme étant de type II, la distribution de taille des pores n'a pu être faite qu'en utilisant la courbe d'adsorption (cf figure 34). Selon certains auteurs [11], une telle répartition de pores ne peut être envisagée quand l'isotherme est de type II.

I.2.4. Etude comparative des alumines par microscopie électronique

La microscopie électronique a été employée afin de visualiser les différences de textures des deux alumines.

A grossissement relativement faible (figure 35 - photos a et b), l'aspect des deux alumines apparaît déjà bien différent. L'alumine γ Merck forme des agrégats entre lesquels on distingue des cristaux en forme d'aiguilles. Par contre, l'alumine γ GFS semble former des grains relativement réguliers mais recouverts d'une sorte de gel.

A plus fort grossissement (figure 35 - photos c et d) une évaluation des dimensions des pores de l'alumine γ Merck peut être faite et correspond bien à celle obtenue par la distribution de taille des pores précédente.

I.3. APPLICATION DU MODELE B.E.T. en vue de l'évaluation de l'aire moyenne occupée par une molécule de diène dans la monocouche.

Le tracé des isothermes d'adsorption des deux diènes sur chaque alumine permet d'évaluer la quantité adsorbée correspondant à la monocouche. Plusieurs méthodes peuvent être employées [16,17] mais nous nous limiterons pour notre part à l'utilisation de la loi B.E.T. [9]. Cette loi, bien que fondée sur un modèle théorique très souvent discuté, se traduit par l'équation B.E.T. :

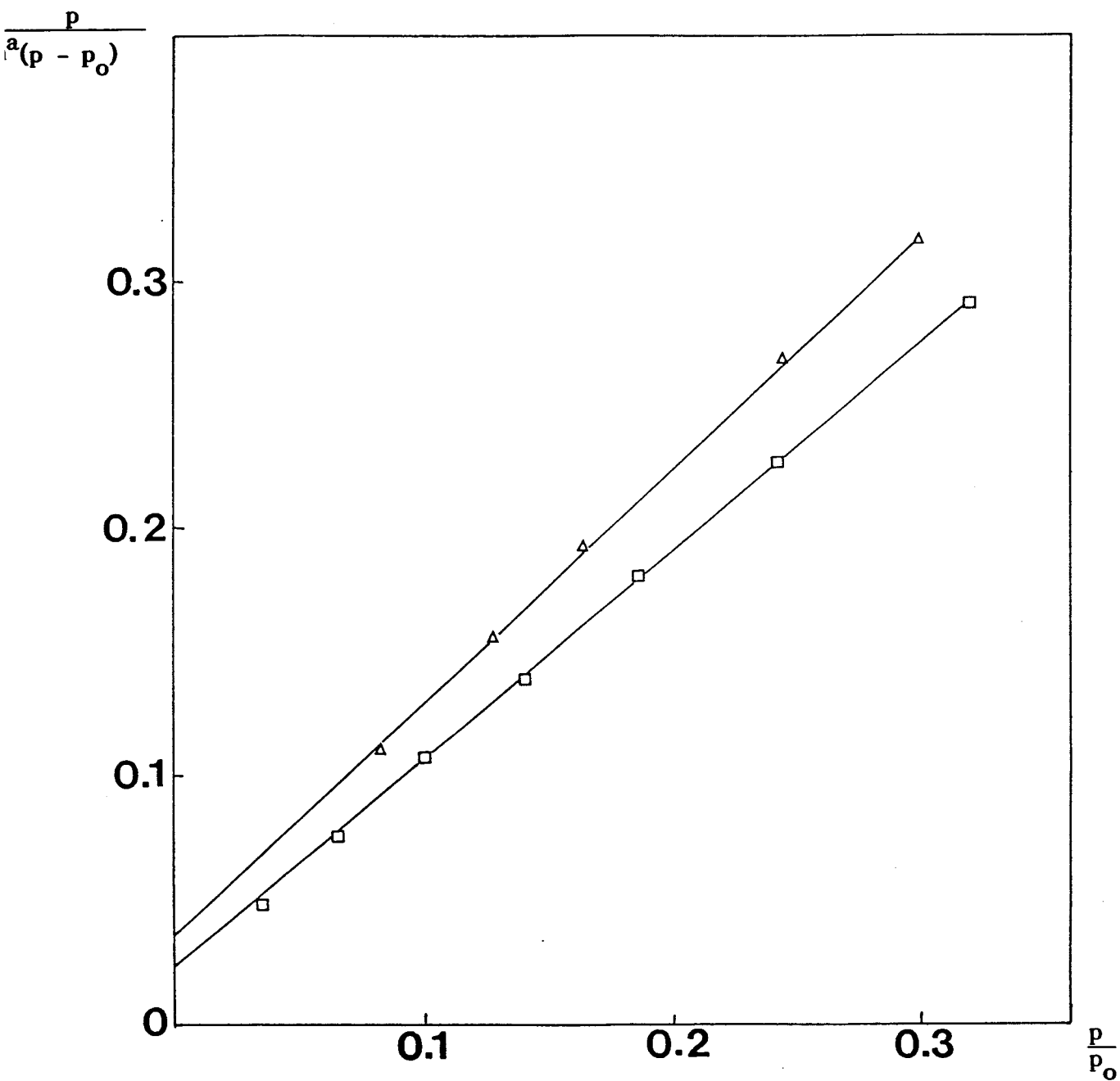


Figure 36 : Courbes B.E.T. : pour l'isoprène sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck
pour le pentadiène-1,3 trans sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck

$$\frac{p}{n^a(p_0-p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1)}{n_m^a \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

dans laquelle n^a = quantité adsorbée à la pression relative p/p_0 (en mole.g⁻¹)

n_m^a = quantité adsorbée dans la monocouche (en mole.g⁻¹)

C = "constante B.E.T."

p = pression de l'adsorbat

p_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbat

Dans le cas où cette loi s'applique, le tracé de $\frac{p}{n^a(p-p_0)} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$ est

une droite à partir de laquelle il est possible de déterminer n_m^a et C. Connaissant l'aire spécifique du solide déterminé au préalable par adsorption d'argon, le calcul de l'aire moyenne occupée par une molécule de diène dans la monocouche (a_m) s'en déduit très facilement :

$$a_m = \frac{a_s}{n_m^a \times N} \times 10^{18} \quad (\text{en nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}) \quad (2)$$

avec a_s = aire spécifique du solide en m².g⁻¹

$$N = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Pour toutes les isothermes obtenues, la loi B.E.T. s'applique bien dans l'intervalle de pressions p tel que $0,05 < p/p_0 < 0,30$ (figure 36). Les tableaux XX et XXI rassemblent les valeurs de n_m^a , C et a_m obtenues.

Température	Adsorbants	n_m^a mole.m ⁻² x 10 ⁶	a_m nm ² .molécule ⁻¹	C
14°C	Al ₂ O ₃ γ Merck	6,5	0,26	36
	Al ₂ O ₃ γ GFS	7,1	0,24	31
24°C	Al ₂ O ₃ γ Merck	5,75	0,29	32
	Al ₂ O ₃ γ GFS	6,7	0,25	37

TABLEAU XX : Aires moyennes (a_m) occupées par une molécule d'isoprène dans la monocouche B.E.T.

Température	n_m^a x 10 ⁶ (mole.m ⁻²)	a_m nm ² .molécule ⁻¹	C
14°C	5,9	0,28	27
24°C	7,8	0,21	19

TABLEAU XXI : Aires moyennes (a_m) occupées par une molécule de pentadiène-1,3 trans dans la monocouche B.E.T. sur Al₂O₃ γ Merck.

I.3.1. Discussion relative à l'aire moyenne occupée par une molécule de diène dans la monocouche.

Nous allons comparer les aires a_m obtenues précédemment (tableaux XX et XXI) avec les aires moléculaires calculées au moyen de formules plus ou moins empiriques. Les méthodes de calcul se répartissent grossièrement en deux groupes.

L'équation caractéristique du premier groupe est :

$$a_m = 1,091 \left(\frac{M}{N\rho} \right)^{2/3} \quad (3)$$

dans laquelle a_m en m^2 molécule⁻¹

M = masse molaire de l'adsorbat

$N = 6,023 \cdot 10^{23}$

ρ = densité de l'adsorbat à l'état liquide ou solide

L'établissement de cette équation est fondée sur un arrangement compact de molécules (considérées comme sphériques) dans la monocouche ce qui suppose une adsorption "à plat" des molécules. Son application suppose des densités analogues à l'état adsorbé et à l'état liquide (ou solide). Cette équation fut utilisée par Brunauer et Coll [9] pour le calcul de l'aire moléculaire de l'azote : la valeur de $0,162 \text{ nm}^2$ obtenue fut alors employée dans les calculs d'aire spécifique par la méthode B.E.T. Cependant, certains travaux ont montré que suivant l'adsorbant, l'aire moléculaire de l'azote pouvait varier de $0,145$ à $0,190 \text{ nm}^2$ à cause très probablement d'effets d'orientation, de compacité ou d'interactions particulières avec le solide [17]. C'est pourquoi des variantes de l'équation (3) ont été proposées en particulier par Livingston [18] :

$$a_m = F \left(\frac{M}{N\rho} \right)^{2/3} \quad (4)$$

Dans cette équation, F est un facteur dépendant de l'adsorbant et qui peut varier de $0,64$ à $1,32$.

Le second groupe de calcul utilise une relation empirique fondée sur l'aire moléculaire d'une substance standard (par exemple l'azote) [19,20] :

$$a_m = a_m(st) \cdot \frac{n_m^a(st)}{n_m^a} \quad (5)$$

dans laquelle $a_m(st)$ = aire moléculaire de l'adsorbat choisi comme référence.

n_m^a (st) = quantité d'adsorbant de référence adsorbé dans la monocouche.

n_m^a = quantité d'adsorbant étudié adsorbé dans la monocouche.

La relation (5) suppose une égale accessibilité de la surface par l'adsorbant et le composé de référence. De plus, son application nécessite l'obtention d'isothermes d'adsorption avec les deux adsorbats. Cependant, si l'on fait l'hypothèse que le volume adsorbé correspondant à la monocouche est constant quel qu'il soit l'adsorbant [21], l'équation (5) s'écrit :

$$a_m = A_{(st)} \frac{M}{\rho} \quad (6)$$

avec $A_{(st)} = a_m^{(st)} \cdot \frac{\rho^{(st)}}{M_{(st)}} = 0,473$ pour N_2 à 77 K.

Le choix entre ces diverses équations conduisant à la valeur de a_m la plus proche de la valeur réelle n'est pas évident et reste controversé [22].

Le tableau XXII rassemble les aires moléculaires de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans obtenues avec certaines des formules précédentes et les aires déterminées à partir de la monocouche B.E.T.

Adsorbant / Equation	Isoprène	Pentadiène-1,3 trans
(3)	0,33 nm ²	0,33 nm ²
(6)	0,47 nm ²	0,47 nm ²
B.E.T.	0,24-0,29 nm ²	0,21-0,28 nm ²

TABLEAU XXII

Il apparaît clairement que l'aire moyenne occupée par chaque diène dans la monocouche B.E.T. est nettement inférieure à celles obtenues au moyen de calculs empiriques. Par conséquent, d'une part **les sites d'adsorption physique** doivent être **nombreux** sur les deux alumines étudiées et d'autre part, **les molécules ne peuvent être adsorbées "à plat"** comme cela est supposé dans l'établissement de l'équation (3). Ce résultat est bien en accord avec le modèle d'adsorption E de l'isoprène sur Al_2O_3 γ Merck proposé précédemment (cf Partie I - Chapitre III), modèle dans lequel la molécule se trouve située dans un plan perpendiculaire à la surface. Il n'élimine cependant pas le modèle D dans lequel la molécule est fixée par une de ses extrémités à la surface.

Par ailleurs, si le modèle d'adsorption décrit par BOROVKOV et Coll. [7] s'applique à nos observations de spectroscopie RMN ^{13}C , le maximum observé sur la courbe (figure 26) correspondrait à la formation de la monocouche ce qui, dans notre cas, se situe à un recouvrement compris entre 7 et 8 $\mu\text{mole.m}^{-2}$. Dans ces conditions, l'aire moyenne occupée par molécule serait comprise entre 0,24 et 0,21 nm^2 . Or, une adsorption "à plat" de la molécule correspond selon la formule (3) à une aire moléculaire de 0,33 nm^2 et par conséquent à un recouvrement de 5 $\mu\text{mole.m}^{-2}$. De plus, la comparaison avec l'aire moyenne déterminée à partir de la monocouche B.E.T. montre également un écart non négligeable puisque sur l'alumine γ Merck, a_m est évaluée à 0,26 nm^2 à 14°C et 0,29 nm^2 à 24°C. Deux points peuvent venir expliquer ces écarts : d'une part, l'incertitude sur la détermination de la quantité adsorbée correspondant à la monocouche (n_m^a) par le calcul B.E.T. est assez grande lorsque les valeurs de C_{BET} sont relativement faibles [23] et d'autre part, il est possible que le modèle développé dans la théorie B.E.T. ne s'applique pas correctement à notre système. Toutefois, le fait que les molécules ne puissent être adsorbées "à plat" est bien mis en évidence quelquesoit le modèle utilisé.

1.3.2. Discussion relative à la "constante B.E.T." : C_{BET}

Selon la théorie B.E.T., la constante B.E.T. C_{BET} qui apparaît dans l'équation (1) est relié exponentiellement à la chaleur d'adsorption dans la première couche (E_1) par la relation :

$$C_{\text{BET}} = \frac{a_1 b_2}{a_2 b_1} \exp \frac{(E_1 - L)}{RT} \quad (7)$$

dans laquelle L = chaleur de liquéfaction de l'adsorbat

R = Cte des gaz parfaits

T = température absolue

a_1, a_2 = coefficients de condensation respectivement dans la première et la deuxième couche adsorbée.

b_1, b_2 = fréquences d'oscillation des molécules adsorbées suivant une direction perpendiculaire à la surface respectivement dans la première et la deuxième couche.

La valeur de C_{BET} permet donc théoriquement le calcul de l'enthalpie d'adsorption E_1 si toutefois a_1, a_2, b_1 et b_2 peuvent être déterminés préalablement. Or, les fréquences b_i sont impossibles à évaluer expérimentalement. En

faisant l'hypothèse que $\frac{a_1}{b_1} = \frac{a_2}{b_2}$, l'équation (7) se simplifie et l'on obtient :

$$(E_1 - L) = RT \ln C_{\text{BET}}$$

L'application de cette relation conduit à des valeurs de E_1 le plus souvent erronées car en réalité le facteur $\frac{a_1 b_2}{a_2 b_1}$ peut varier de 10^{-5} à 10 suivant le

système étudié [24]. Il est donc maintenant admis que l'enthalpie d'adsorption ne peut être déduite directement à partir de C_{BET} [11]. Néanmoins, la constante B.E.T. n'est pas à négliger pour autant car elle donne un aperçu de l'énergie d'interaction adsorbat - solide.

En effet, la théorie B.E.T. [9] est la traduction mathématique de l'existence d'un équilibre dynamique entre chaque couche adsorbée : le nombre de molécules qui s'évaporent par seconde de la couche i est égal au nombre de molécules qui se condensent durant le même temps dans la couche $(i-1)$. Le modèle d'adsorption choisi est représenté sur le schéma 8 et découle de celui préconisé par Langmuir en 1916.

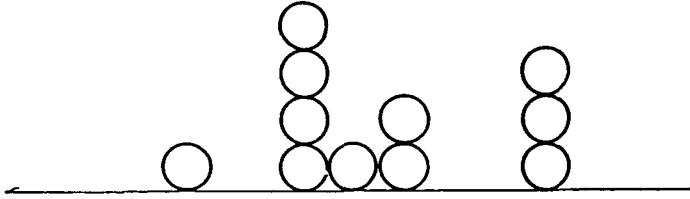


Schéma 8 : Modèle B.E.T.

L'équation (7) peut encore s'écrire :

$$C_{\text{BET}} = \frac{\frac{a_1}{b_1 \exp(-E_1/RT)}}{\frac{a_2}{b_2 \exp(-L/RT)}}$$

$b_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})$ représente le nombre de molécules s'évaporant d'un site

donné de la surface par seconde. L'inverse de cette quantité peut être considéré comme la durée de vie moyenne τ_1 d'une molécule à l'état adsorbé dans la première couche [25].

$$\tau_1 = \frac{1}{b_1 \exp(-\frac{E_1}{RT})}$$

De même $\tau_2 = \frac{1}{b_2 \exp(-\frac{E_2}{RT})}$ représente la durée de vie moyenne d'une

molécule adsorbée dans la deuxième couche.

Or, dans la théorie B.E.T. [9], deux hypothèses supplémentaires sont faites :

- les chaleurs d'adsorption dans les couches au-dessus de la première sont toutes égales à L chaleur de liquéfaction.

- les rapports $\frac{b_2}{a_2}, \frac{b_3}{a_3}, \dots, \frac{b_i}{a_i}$ sont tous égaux pour les couches autres que la première.

En conséquence, l'équation (7) peut s'écrire :

$$C_{\text{BET}} = \frac{a_1 \tau_1}{a_2 \tau_2} \quad (8)$$

et devient :

$$C_{\text{BET}} = \frac{\tau_1}{\tau_2} \quad (9)$$

si l'on suppose que $a_1 = a_2$ (hypothèse qui n'est pas tout à fait exacte mais les évaluations de a montrent qu'elle est parfaitement admissible).

C_{BET} représente alors, dans ces conditions, le rapport entre les durées de vie moyennes à l'état adsorbé dans la première couche et la deuxième couche. Par conséquent, **plus grande est la valeur de C_{BET} , plus grand est l'écart entre la durée de vie dans la première couche et celle dans les couches supérieures** (considérées à l'état liquide dans la théorie de B.E.T.) [23].

Si l'on se reporte maintenant à nos résultats rassemblés dans les tableaux XX et XXI, on constate que globalement $19 < C_{\text{BET}} < 37$. C est donc relativement faible. Pour l'isoprène, aucune variation n'est constatée ni avec l'alumine : $C_{\text{BET}} = 34 \pm 3$, ni avec la température. Par contre, avec le pentadiène-1,3 trans, la valeur de C_{BET} est plus faible et de plus, elle diminue notablement lorsqu'on élève la température d'adsorption.

D'un point de vue purement qualitatif, la comparaison $C_{\text{BET}}(\text{isoprène}) / C_{\text{BET}}(\text{pentadiène-1,3 trans})$ pour une même alumine et à une même température indique bien une interaction adsorbat - surface plus grande dans le cas de

l'isoprène. De plus, la diminution notable de C_{BET} lorsque l'adsorption du pentadiène-1,3 trans sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck se fait à 24°C au lieu de 14°C semble montrer que l'état liquide est nettement plus favorisé avec ce diène qu'avec l'isoprène : la durée de vie à l'état adsorbé est beaucoup plus courte du fait probablement d'une mobilité beaucoup plus intense dans les couches supérieures. Ce résultat est donc bien compatible avec les différences de température d'ébullition des deux diènes.

I.4 DISCUSSION DES RESULTATS DE SPECTROSCOPIE RMN ^{13}C en relation avec la porosité des alumines γ .

I.4.1. Données de la littérature

I.4.1.1. : En RMN ^1H , les études de largeurs de raies en fonction du recouvrement de la surface ont été relativement nombreuses et de plus, réalisées sur divers supports : zéolites, silice, alumine... La présence de cavités dans les zéolites ou la structure poreuse de certains solides est à l'origine - semble-t-il - d'un ensemble de faits expérimentaux que nous résumons brièvement ci-dessous. Ainsi, **l'existence d'effets stériques à fort remplissage** des cavités d'une zéolithe A serait la cause de l'élargissement de la raie de l'eau adsorbée sur ce support [6].

Certains auteurs vont même jusqu'à préconiser l'utilisation de la RMN ^1H de l'eau ou de l'éthanol adsorbé dans des zéolites pour déterminer leur aire spécifique [26] ; ils ont en effet constaté que la largeur de raie reste constante jusqu'à la formation de la monocouche puis diminue brutalement ensuite. Des variations de largeurs de raies avec le recouvrement sont également observées par Karagounis [27] avec le méthyène adsorbé sur une silice, par Pickett [28] avec des hydrocarbures sur silice et par Derouane [3,4,5] lors de l'adsorption d'éthanol sur une alumine γ . Ce dernier utilise la théorie de Zimmerman et Brittin [29] relative à **l'existence d'un échange entre divers "phases" adsorbées** (cf Annexe) et l'applique au système éthanol - alumine. C'est ainsi qu'il met en évidence trois "phases" : les premières couches proches

de la surface et fortement perturbées, l'adsorbat comprimé et contenu dans les "micropores" (diamètre 40 Å, 52 Å, 67 Å) et enfin, le liquide non perturbé contenu dans les macropores. Un échange rapide entre ces diverses "phases" permet d'expliquer les variations des largeurs de raies en fonction du recouvrement et d'évaluer les temps de relaxation transversale propres à chaque "phase". Derouane montre que la mobilité moléculaire va croissante au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface et que les temps de relaxation T_2 dépendent non seulement de la région considérée mais aussi du caractère polaire de l'adsorbat. De plus, lors de la saturation des "micropores", l'augmentation des largeurs de raies est expliquée par **une diminution de la mobilité des molécules d'adsorbat suite à un blocage stérique sous l'effet des forces de compression**. La comparaison entre divers adsorbats permet à Derouane de proposer des modèles d'adsorption correspondant à des orientations particulières lors du remplissage des micropores. Néanmoins, dans ces études, les recouvrements utilisés sont relativement importants (plusieurs couches stastitiques) et les molécules se trouvent certainement plus proches d'un état liquide que d'un état reflétant les interactions avec la surface.

Cependant, lorsque des mesures de temps de relaxation T_1 et T_2 du proton ont pu être réalisées, l'existence de deux ou plusieurs régions entre lesquelles s'opère un échange plus ou moins rapide a bien été mise en évidence dans le cas des solides poreux [30]. Ainsi, selon Winkler [1], **les temps de relaxation d'un adsorbat dans les micropores ou les mésopores d'une alumine γ ($r < 10$ nm) sont beaucoup plus petits que ceux du même adsorbat dans les macropores ($r > 100$ nm)**. Par conséquent, lorsque des solides présentent ces différents types de pores, un échange peut intervenir entre les diverses régions ainsi créées. La vitesse de cet échange dépendra de l'écart relatif entre d'une part, les durées de vie τ_a et τ_b des molécules adsorbées dans les régions a et b et d'autre part, les temps de relaxation T_{1a} et T_{1b} (cf Annexe). Il est d'ailleurs possible de faire varier cette vitesse d'échange par exemple en introduisant des espèces paramagnétiques ou en changeant d'adsorbat [30].

1.4.1.2. En RMN ^{13}C , les données bibliographiques sont peu nombreuses [cf Annexe III - Chapitre I) en ce qui concerne les variations de largeurs de raies avec le recouvrement de la surface. D. Michel et Coll. [8] observent une augmentation considérable de l'unique raie correspondant au seul carbone enrichi en ^{13}C de butanol adsorbé sur une zéolithe Na-Y lorsque le

facteur de remplissage des cavités passe de 0,8 à 1 ; ils attribuent ce phénomène à **une diminution brutale de la mobilité de translation des molécules**. Un effet relativement similaire observé avec du benzène adsorbé dans une zéolithe Na-Y [7] est expliqué par **l'occupation de tous les sites d'adsorption contenus dans chaque cavité** conduisant à une probabilité de saut d'un site à un autre proche de zéro.

I.4.2. Correlation entre les résultats de spectroscopie RMN ^{13}C des diènes adsorbés sur les alumine γ et la porosité de ces solides.

L'ensemble des résultats bibliographiques précédents met en valeur l'importance de la porosité des solides dans les phénomènes de relaxation en R.M.N. Or, l'étude texturale des aluminés γ que nous avons utilisées montre que l'alumine γ Merck présente des mésopores de faibles dimensions (diamètre voisin de 4 à 5 nm) alors que la GFS est essentiellement macroporeuse. Aussi, allons nous discuter du phénomène RMN propre à l'alumine γ Merck en le reliant à sa porosité et en nous appuyant sur les données de la littérature.

Tout d'abord, un parallélisme apparaît entre l'élargissement des raies RMN ^{13}C de l'isoprène adsorbé sur Al_2O_3 γ Merck observé lorsque le recouvrement passe de 5 à 8 $\mu\text{mole.m}^{-2}$ et celui très important constaté lors du remplissage des cavités de zéolites. Par conséquent, nous pouvons utiliser **le modèle simple d'adsorption décrit par Borovkov et Coll. [7]** et appliqué au cas du benzène/zéolithe Na-Y. Selon ce modèle, la mobilité des molécules d'isoprène à la surface peut être décrite par des sauts successifs entre les sites vacants de l'alumine. Si l'on fait l'hypothèse que le système est décrit par un seul temps de corrélation τ_c caractéristique de la translation moléculaire [cf Annexe I.2] le temps de relaxation transversale T_2 est inversement proportionnelle à τ_c [31] ; par conséquent, la largeur de raie (considérée comme $\Delta H_{\frac{1}{2}} \approx 1/\pi T_2$) varie proportionnellement à τ_c .

Si l'on appelle θ la fraction de sites occupés à la surface, la probabilité pour une molécule de sauter d'un site à un autre est proportionnelle à $(1 - \theta)$; le temps de corrélation τ_c est donc inversement proportionnel à cette fraction de sites libres. En conséquence, la largeur de raie doit suivre théoriquement une loi en $(1/1 - \theta)$ lorsque θ est inférieur à 1.

Quand tous les sites d'adsorption sont occupés, les molécules qui continuent à s'adsorber forment une phase très mobile et la largeur de raie doit décroître de manière importante indiquant par là, l'obtention d'un état proche de l'état liquide.

Ce modèle peut en effet expliquer de manière simple l'élargissement constaté sur l'alumine γ Merck : **le maximum observé pour les largeurs de raies ($\approx 8 \mu\text{mole.m}^{-2}$) correspondrait à l'occupation de tous les sites d'adsorption superficiels présents dans les mésopores** de cette alumine et par conséquent, à la constitution de la monocouche [32]. Il faut toutefois remarquer que dans le cas du benzène/zéolithe Na-Y, l'interaction adsorbat - surface est plus forte (les largeurs sont d'environ 300 Hz à faible remplissage) et que les cavités d'une zéolithe ont des dimensions plus restreintes que les mésopores de l'alumine γ Merck.

Les observations faites par D. Michel et Coll. [8] également sur une zéolithe Na-Y vont dans le même sens. D'après ces auteurs, l'augmentation considérable du temps de corrélation lorsque le coefficient de remplissage des cavités atteint la valeur 1 ne peut s'expliquer que par une diminution considérable de la mobilité de translation des molécules. (τ_c atteint 10^{-6} s pour $\theta = 1$ alors qu'il varie entre 10^{-8} et 10^{-10} s à $\theta = 0,8$). Par ailleurs, ces résultats sont à rapprocher des mesures de coefficients de diffusion du butane dans des zéolithes Na-X [33] indiquant une diminution brutale de ce coefficient lorsque $\theta = 1$.

Nos résultats pourraient donc être liés à **un ralentissement de diffusion par translation des molécules dans les mésopores** de l'alumine γ Merck alors que la vitesse de diffusion resterait rapide et constante sur l'autre alumine. Ceci est à rapprocher de l'étude de la dynamique moléculaire du méthanol adsorbé sur différents gels de silice par RMN ^1H et ^2H réalisée par Fripiat [34] : dans les pores très étroits d'une silice ($d < 1$ nm) le méthanol ne peut plus diffuser alors que cette diffusion apparaît dans les pores plus larges d'une autre silice.

Cependant, la plupart du temps, les informations obtenues (telles que temps de corrélation, coefficient de diffusion ...) à partir des résultats de relaxation s'appuient sur des modèles théoriques développés pour des systèmes tridimensionnels [35,36,37] et qui ne s'appliquent pas forcément à des systèmes de plus basse dimensionalité comme peuvent l'être des fluides physisorbés [38].

C'est ainsi, par exemple que les valeurs de T_1 obtenues pour des adsorbats physisorbés sur du graphite présentent plusieurs minima à certaines températures pouvant être interprétés par un ralentissement considérable des mouvements moléculaires au voisinage de la surface (si l'on se fonde sur des théories valables pour des systèmes tridimensionnels). Or, d'autres techniques telles que la R.M.N. par gradient de champ pulsé et la diffusion quasi-élastique de neutrons montrent au contraire que les mouvements moléculaires restent très rapides. La contradiction qui apparaît entre les deux résultats peut être levée en appliquant une théorie développée par J.P. KORB [39,40,41] où l'on prend réellement en compte la microdynamique des systèmes c'est-à-dire **i) la nature bidimensionnelle des mouvements de diffusion ii) l'aspect de diffusion restreinte due à la nature du substrat**. Cette théorie est fondée sur la restriction des mouvements de diffusion sur une surface bidimensionnelle finie. Cette théorie a permis d'interpréter les résultats RMN dans le cas de fluides moléculaires physisorbés tels que le méthane ou le néopentane/graphite [38].

Même si jusqu'à présent, cette théorie n'a été appliquée qu'à des adsorbats simples sur des surfaces homogènes, il n'est pas impossible de concevoir son application à des systèmes plus complexes et en particulier aux solides poreux. Pour l'instant, nous ne pouvons rester que sur un plan purement qualitatif et supposer que, dans les mésopores de l'alumine γ Merck, la diffusion des molécules d'isoprène se fasse aussi rapidement que sur l'autre alumine mais bornée par la topologie du système poreux. La différence de comportement observée en RMN ^{13}C serait alors, selon l'hypothèse précédente, essentiellement liée à la taille du domaine bidimensionnel sur lequel les molécules diffusent.

Au cours de cette discussion, nous n'avons pas évoqué l'existence d'éventuels effets stériques qui ont souvent été mis en avant [3,4,5,6] pour justifier des augmentations de largeurs de raies avec le recouvrement. De tels effets sont susceptibles d'intervenir particulièrement entre des molécules adsorbées dans des pores relativement étroits. Cependant, la taille géométrique de la molécule d'isoprène (environ 0,4 nm x 0,6 nm) ne peut à elle seule, justifier un encombrement stérique dans des pores dont le diamètre est environ dix fois plus grand. Il est évident que la forme géométrique du pore intervient et que nous ne possédons pas d'information directe sur celle-ci. Toutefois, de tels effets stériques ne sont pas à exclure a priori ; en effet, c'est pour le recouvrement de 8 $\mu\text{mole.m}^{-2}$ que le glissement chimique du groupement méthyle (C5) est le plus important [cf Partie I - Chapitre II].

La spectroscopie RMN de molécules adsorbées voit essentiellement des mouvements "moyennés" de molécules et il est tout à fait concevable que ces mouvements puissent être plus affectés dans l'espace restreint des mésopores.

I.4.3. Cas du pentadiène-1,3 trans

L'élargissement des raies ^{13}C moins important avec ce diène qu'avec l'isoprène est probablement lié à un mouvement moléculaire plus intense dans la couche adsorbée. La comparaison des valeurs de la constante B.E.T. C pour l'isoprène et le pentadiène-1,3 trans montre bien une durée de vie plus courte à l'état adsorbé pour ce diène. Les interactions de Van der Waals intermoléculaires l'emportent sur les interactions molécule - surface. Dans ce cas, la spectroscopie RMN ^{13}C perd toute information concernant l'approche de la surface par la molécule.

Si l'effet observé sur les largeurs de raies est dû à un mouvement de diffusion restreinte dans les mésopores, il est tout à fait compréhensible que ce mouvement soit moins perturbé dans le cas du pentadiène-1,3 trans pour lequel la phase adsorbée est plus désordonnée. Ce plus grand désordre vient certainement de la température d'ébullition plus élevée de ce diène.

I.5 CONCLUSION

La spectroscopie RMN ^{13}C de diènes physisorbés sur des alumines γ a permis de mettre en évidence des phénomènes liés à la porosité de ces solides. En effet, la présence de pores de faibles dimensions semble provoquer une diminution notable du mouvement de translation moléculaire au voisinage de la monocouche si l'on raisonne en termes de relaxation dans les systèmes tridimensionnels. Cependant, l'hypothèse de la conservation d'un mouvement moléculaire rapide se produisant dans un domaine de taille finie n'est pas à exclure compte-tenu du fait que la relaxation de spin peut différer selon les dimensions des systèmes étudiés.

La spectroscopie RMN ^{13}C se révèle être une technique très fine de l'interface gaz physisorbé/solide à condition toutefois d'utiliser une molécule - sonde appropriée : l'isoprène. En effet, dans le cas où les interactions intermoléculaires s'avèrent plus intenses (cas du pentadiène-1,3 trans), cette

technique ne permet plus de visualiser les interactions molécule - surface.

Par ailleurs, une exploitation différente des isothermes d'adsorption - par l'utilisation de modèles autres que le modèle B.E.T. - peut apporter des renseignements complémentaires sur l'existence et l'état des films d'adsorbant au voisinage de la monocouche. C'est ce que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

BIBLIOGRAPHIE

--oooOooo--

- [1] H. WINKLER
Z. Naturforsch 16a, 780, (1961)

- [2] S. REBALL, H. WINKLER
Z. Naturforsch 19a, 861 (1964)

- [3] E.G. DEROUANE
Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 89 (1969)

- [4] E.G. DEROUANE
Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 101 (1969)

- [5] E.G. DEROUANE
Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 111 (1969)

- [6] I.V. MATYASH, V.V. MANK, Ya.Ya. SHCHERBAK, M.A. PIONTKOVSKAYA,
R.S. TYUTYUNNIK
Russian J. Inorg. Chem. **14**, 2 (1969)

- [7] V. Yu. BOROVKOV, W.K. HALL, V.B. KAZANSKI
J. Catal. **51**, 437 (1978)

- [8] D. MICHEL, H. PFEIFER, J. DELMAU
J. Magn. Reson. **45**, 30 (1981).

- [9] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)

- [10] S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING, E. TELLER
J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1723 (1940)

- [11] K.S.W. SING
Pure and Appl. Chem. **54**, 2201 (1982)

- [12] M.M. DUBININ
Quart. Rev. Chem. Soc. **9**, 101 (1959)
- [13] M.M. DUBININ
Chem. Rev. **60**, 235 (1960)
- [14] L. GURVITSCH
J. Phys. Chem. Soc. Russ. **47**, 805 (1915)
- [15] E.P. BARRETT, L.G. JOYNER, P.H. HALENDA
J. Amer. Chem. Soc. **73**, 373 (1951)
- [16] J.M. THOMAS and W.J. THOMAS
"Introduction to the principles of heterogeneous catalysis" Academic Press Inc. (London) - (1967) p.82
- [17] W.B. INNES
"Experimental Methods in Catalytic Research" Vol.1 - R.B. Anderson ed. Acad. Press. inc (1968) - p.54
- [18] H.K. LIVINGSTON
J. Colloid Sci. **4**, 447 (1949)
- [19] M.M. DUBININ
"Proc. First All-Union Conf. on Theoretical Problems of Adsorption" 2 - (Nauka - Moscou) (1968) - p.3
- [20] A.L. Mc CLELLAN, H.F. HARSNBERGER
J. Coll. Interf. Sci. **23**, 577 (1967)
- [21] N.A. SAMOILOV
React. Kinet. Catal. Lett. **23**, 55 (1983)
- [22] R.V. ZAGRAFSKAYA, A.PK KARNAUKHOV, V.B. FENELONOV
React. Kinet. Catal. Lett. **16**, 223 (1981)
- [23] S.J. GREGG - K.S.W. SING
"Adsorption, surface area and porosity"
Academic Press (1967)

- [24] C. KEMBALL, G.D.L. SCHREINER
J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5605 (1950)
- [25] J.H. DE BOER
"The Dynamical Character of Adsorption"
Oxford Univ. Press (1953)
- [26] V. SUSIC, R. VUCELIC, V. PAUSAK, B. KARaulIC, V. MILAKOVIC-
VUCELIC J. Phys. Chem. **73**, 1975 (1969)
- [27] G. KARAGOUNIS
Nature **201**, 604 (1964)
- [28] J.H. PICKETT, L.B. ROGERS
Anal. Chem. **39**, 1872 (1967)
- [29] J.R. ZIMMERMAN - W.E. BRITTIN
J. Phys. Chem. **61**, 1328 (1957)
- [30] H. WINKLER, D. MICHEL
Adv. Colloid Interf. Sci. **23**, 149 (1985).
- [31] H.A. RESING
"Advances in Molecular Relaxation Processes" Elsevier, Amsterdam p.109
(1967/1968)
- [32] M. RIGOLE, C. CHOAIN, S. PIETRZYK, M. GUELTON, J.P. BONNELLE
C.R. Acad. Sc. Paris, t.303, Série II, 1289 (1986)
- [33] J. KARGER, H. PFEIFER, M. RAUSCHER, A. WALTER
J. Chem. Soc., Faraday Trans I **76**, 717 (1980)
- [34] J.J. FRIPIAT
J. Coll. Interf. Sci. **58**, 511 (1977)
- [35] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL, R.V. POUND
Phys. Rev. **73**, 679 (1947)

- [36] A. ABRAGAM
"Les principes du magnétisme nucléaire" P.U.F.(1961)

- [37] R. KUBO, K. TOMITA
J. Phys. Soc. (Jpn) **9**, 8 (1954)

- [38] J. TABONY, J.P. KORB
Mol. Phys. **56**, 1281 (1985)

- [39] J.P. KORB, D.C. TORNEY, H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys. **78**, 5782 (1983)

- [40] J.P. KORB, M. WINTERHALTER, H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys. **80**, 1059 (1984)

- [41] J.P. KORB
J. Chem. Phys. **82**, 1061 (1985)

CHAPITRE II

- = o o o O o o o = -

ETUDE DE LA PHASE ADSORBÉE A LA SURFACE DES SUPPORTS ALUMINE γ - COMPARAISON AVEC LES CATALYSEURS $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$

II.1. INTRODUCTION

Une autre manière d'étudier le phénomène d'adsorption physique consiste à s'intéresser aux caractéristiques et aux propriétés du film d'adsorbat formé. La R.M.N. ^1H a déjà démontré son utilité dans de telles études ; ainsi Fripiat [1] a pu établir les équations d'état des films de méthanol adsorbé sur deux gels de silice différents grâce aux informations recueillies sur les mouvements moléculaires au moyen de la R.M.N. ^1H et ^2H .

Pour décrire l'équilibre dynamique qui existe entre le gaz et la phase adsorbée à la surface d'un solide, il existe un grand nombre de modèles possibles qui ont été traduits sous forme mathématique [2,3] ; ces différents modèles s'appuient sur un certain nombre d'hypothèses concernant principalement :

- la surface du solide considérée comme homogène ou hétérogène
- le film d'adsorbat qui peut être localisé ou non
- l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées.

Notre but, ici, n'est pas d'établir l'équation d'état du film d'adsorbat formé à la surface des solides que nous avons étudiés. Ceci ne peut être envisagé que sur des systèmes beaucoup plus simples que les nôtres = solide aussi homogène que possible et molécules d'adsorbat de faibles dimensions (symétriques si possible pour pouvoir être assimilées à des sphères). Cependant, la mise en évidence et l'étude de phases adsorbées bidimensionnelles dont les propriétés sont en général bien différentes de celles de leurs analogues tridimensionnelles [4,5,6] nous ont conduits à examiner la possibilité de formation d'un film bidimensionnel "condensé" aux alentours de la monocouche en utilisant la loi Harkins-Jura [7,8].

La confrontation des résultats obtenus sur les alumines γ et les catalyseurs $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\gamma$ avec les observations de spectroscopie R.M.N. ^{13}C permet de discuter de l'organisation dans la phase diénique adsorbée.

II.2. ISOTHERMES HARKINS-JURA

II.2.1. Théorie

* Cas des films bidimensionnels acides gras/eau :

Les films d'acides gras formés à la surface de l'eau présentent généralement plusieurs états suivant l'augmentation de la pression superficielle (π) ou la diminution de l'aire occupée par molécule (A) [9,10]. Les états les mieux définis sont : état gazeux, état "liquide épandu", état "liquide condensé". Expérimentalement, les mesures de la pression superficielle π du film ainsi que sa surface permettent de tracer les courbes $\pi = f(A)$ ou $\pi A = f(\pi)$ dans lesquelles vont apparaître les changements d'état de la phase bidimensionnelle constituée par l'acide gras à la surface de l'eau.

L'état appelé "liquide condensé" peut être décrit par l'une ou l'autre des équations empiriques suivantes :

$$\pi (A - A_0) = ikT \quad (10)$$

$$\pi = b - aA \quad (11)$$

dans lesquelles : A_0 = aire incompressible d'une molécule adsorbée (analogue à b dans l'équation de Van der Waals pour les liquides)

i = facteur < 1 reflétant l'attraction des molécules adsorbées entre elles $k = R/N$.

a et b = constantes

T = température (Kelvin)

Suivant que l'on choisisse l'équation (10) ou l'équation (11), l'état "liquide condensé" se manifestera par une représentation linéaire des courbes $\pi A = f(\pi)$ ou $\pi = f(A)$.

* Cas des films formés à l'interface gaz/solide :

Dans le cas d'un film d'adsorbat à la surface d'un solide, la pression superficielle π ne peut plus être déterminée expérimentalement. Cependant, il est possible de l'obtenir à partir de l'isotherme d'adsorption par intégration de l'équation d'adsorption de Gibbs [11,12] (cf. Annexe II.3).

En reliant la formule nous donnant la pression superficielle π dans le cas d'un interface gaz/solide avec l'équation (11), Harkins et Jura [7,8] obtiennent l'équation (12) :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = D - \frac{B}{x^2} \quad (12)$$

expression dans laquelle :

x = quantité adsorbée en mole par g de solide

P = pression de l'adsorbat

P₀ = pression de vapeur saturante de l'adsorbat

B est reliée à l'aire spécifique du solide par une relation :

$$\sqrt{a_s} = k B$$

D = voir Annexe II.3

Selon Harkins et Jura [7,8,13,14,15] :

- 1° - Le tracé de $\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = f\left(\frac{1}{x^2}\right)$ correspond à une droite de pente (-B) si la phase adsorbée est dans un état appelé "liquide condensé". Le critère utilisé pour déterminer l'existence d'un film "condensé" est la linéarité dans la courbe $\pi = f(A)$ ou $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = f\left(\frac{1}{x^2}\right)$. Si une telle droite n'apparaît pas, il faut abaisser la température ou choisir un autre adsorbat.
- 2° - La pente de la droite est proportionnelle au carré de l'aire spécifique du solide : le facteur de proportionnalité dépendrait uniquement de la nature de l'adsorbat.

- 3° - Dans certains cas, le tracé de $\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = f\left(\frac{1}{2}\right)$ fait apparaître deux droites de pentes différentes correspondant alors à deux phases condensées dans lesquelles la compressibilité est différente ; (contrairement à ce qui se passe dans les films acides gras/eau, c'est la phase correspondant aux aires les plus faibles qui est la plus compressible).

L'obtention d'une portion linéaire dans les courbes Harkins-Jura a été discutée en relation avec le domaine de pression relative donnant une droite B.E.T. ($0,05 < \frac{P}{P_0} < 0,35$) et avec les valeurs de $C_{B.E.T.}$ [16]. Selon Emmett, l'obtention d'une droite Harkins-Jura se fera dans des domaines de pression différents suivant que $C_{B.E.T.}$ a une valeur faible ou élevée. Dans ce travail, les valeurs des constantes B.E.T. sont faibles et relativement voisines (cf. Chapitre précédent) et, par conséquent, les isothermes Harkins-Jura pourront être comparés dans un même domaine de pression.

II.2.2. Application à l'étude des diènes adsorbés sur $Al_2O_3 \gamma$ et $Cu/Al_2O_3 \gamma$

Les courbes $\ln P = f\left(\frac{1}{2}\right)$ ont été tracées pour les deux diènes sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck (figure 37 pour l'isoprène et figure 38 pour le pentadiène-1,3 trans) et pour l'isoprène sur $Al_2O_3 \gamma$ GFS (figure 39). La température de 14°C a été choisie puisque la formation d'un film "condensé" est favorisée à plus basse température.

Quand on compare les isothermes Harkins-Jura obtenues avec l'isoprène sur chaque support, on constate :

- sur l' $Al_2O_3 \gamma$ Merck, l'existence de deux droites dont l'intersection se situe à proximité du point correspondant à la monocouche B.E.T. (Tableau XXIII).
- sur $Al_2O_3 \gamma$ GFS, une portion de droite n'apparaît qu'à partir d'une pression relative P/P_0 voisine de 0,14 qui correspond à la formation de la monocouche B.E.T.. Selon Harkins et Jura, sur cette alumine, une phase dite "condensée" ne se formerait qu'après la monocouche.

Avec le pentadiène-1,3 trans, sur $Al_2O_3 \gamma$ Merck, une seule droite apparaît sur un très grand intervalle de pression.

Les courbes Harkins-Jura ont également été tracées pour l'adsorption d'isoprène sur les catalyseurs $Cu/Al_2O_3 \gamma$ Merck et $Cu/Al_2O_3 \gamma$ GFS (figures

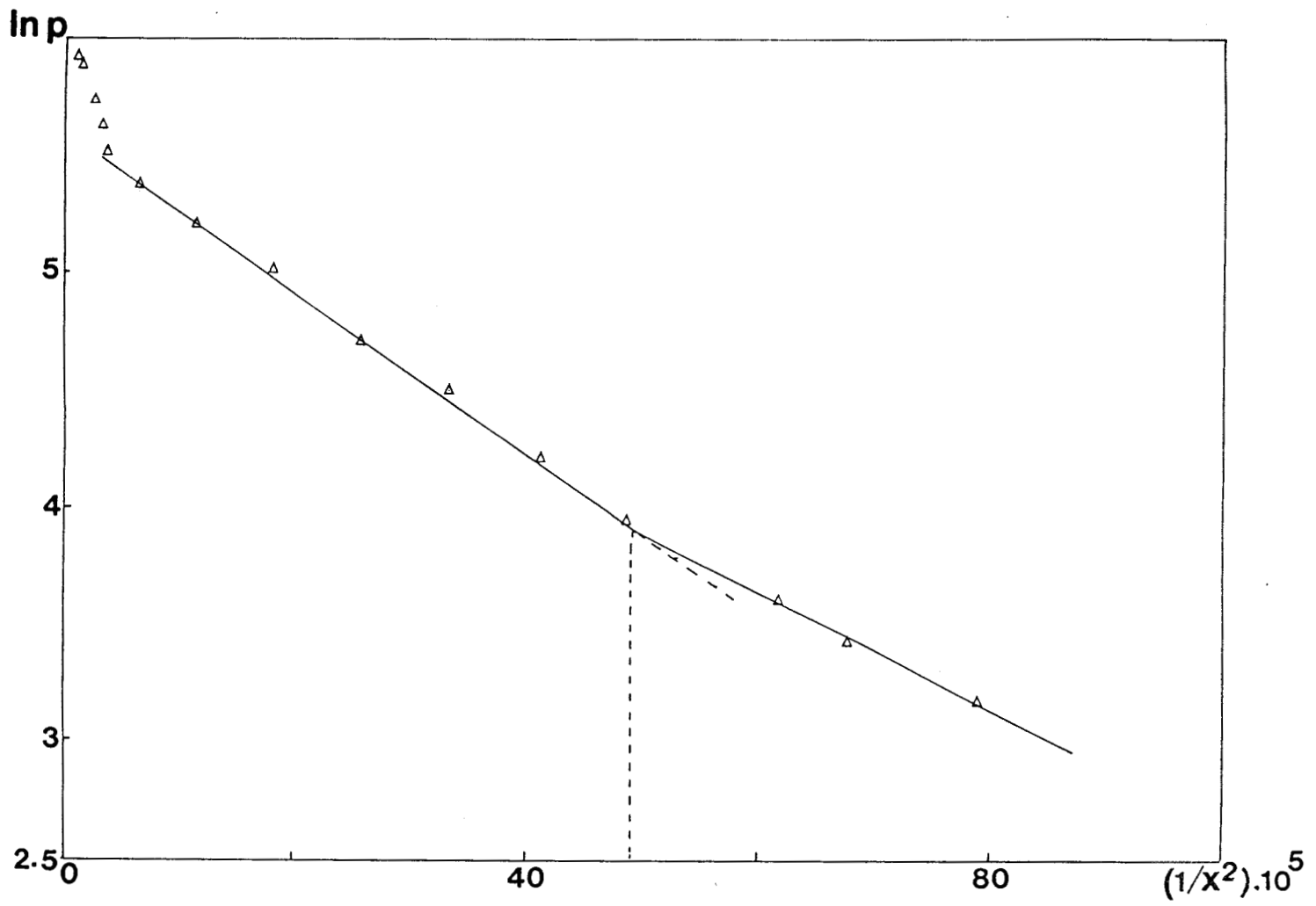


Figure 37 : Isotherme Harkins-Jura concernant l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck

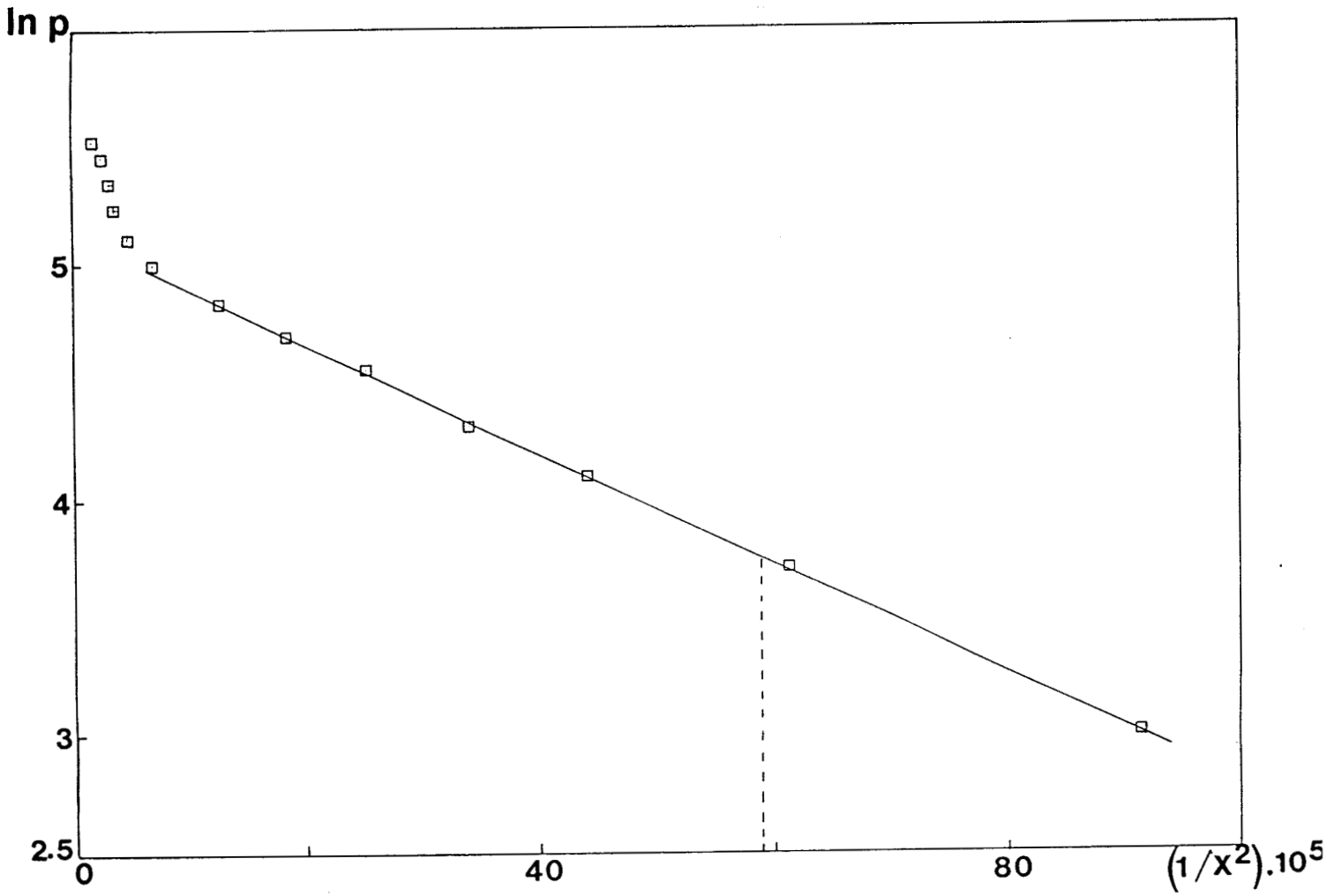


Figure 38 : Isotherme Harkins-Jura concernant le pentadiène-1,3 trans sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck

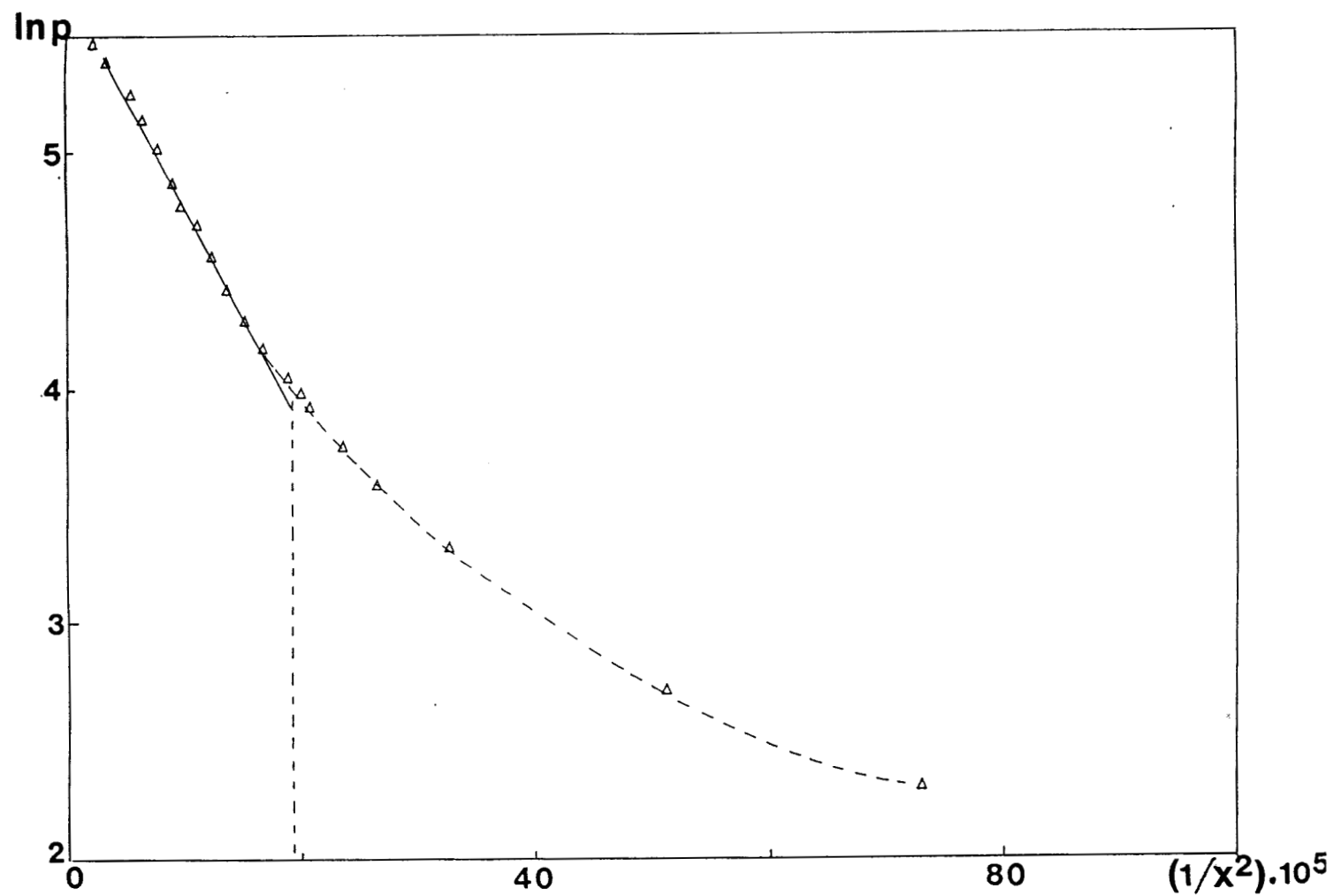


Figure 39 : Isotherme Harkins-Jura concernant l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS

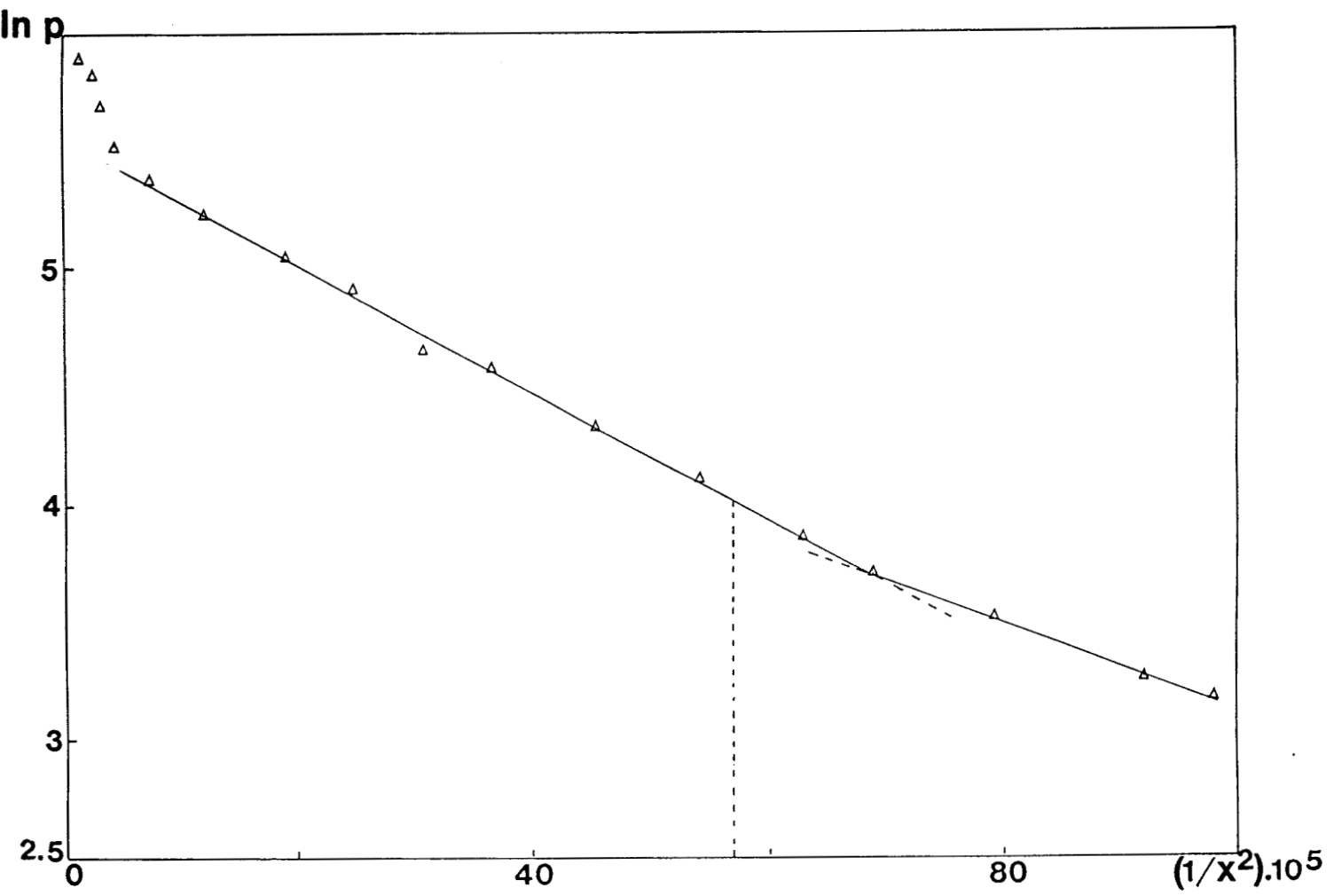


Figure 40 : Isotherme Harkins-Jura concernant l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck

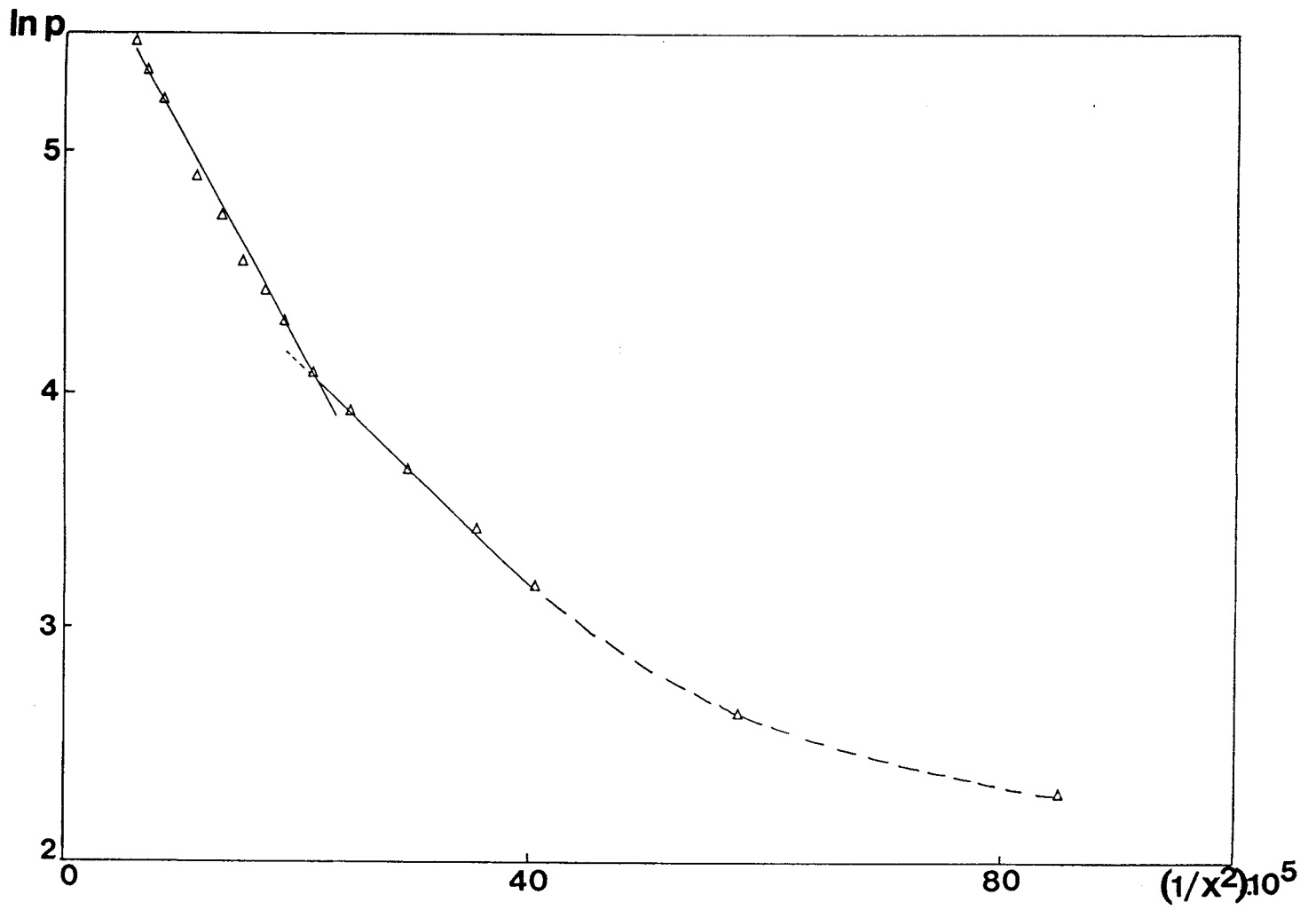


Figure 41 : Isotherme Harkins-Jura concernant l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ GFS

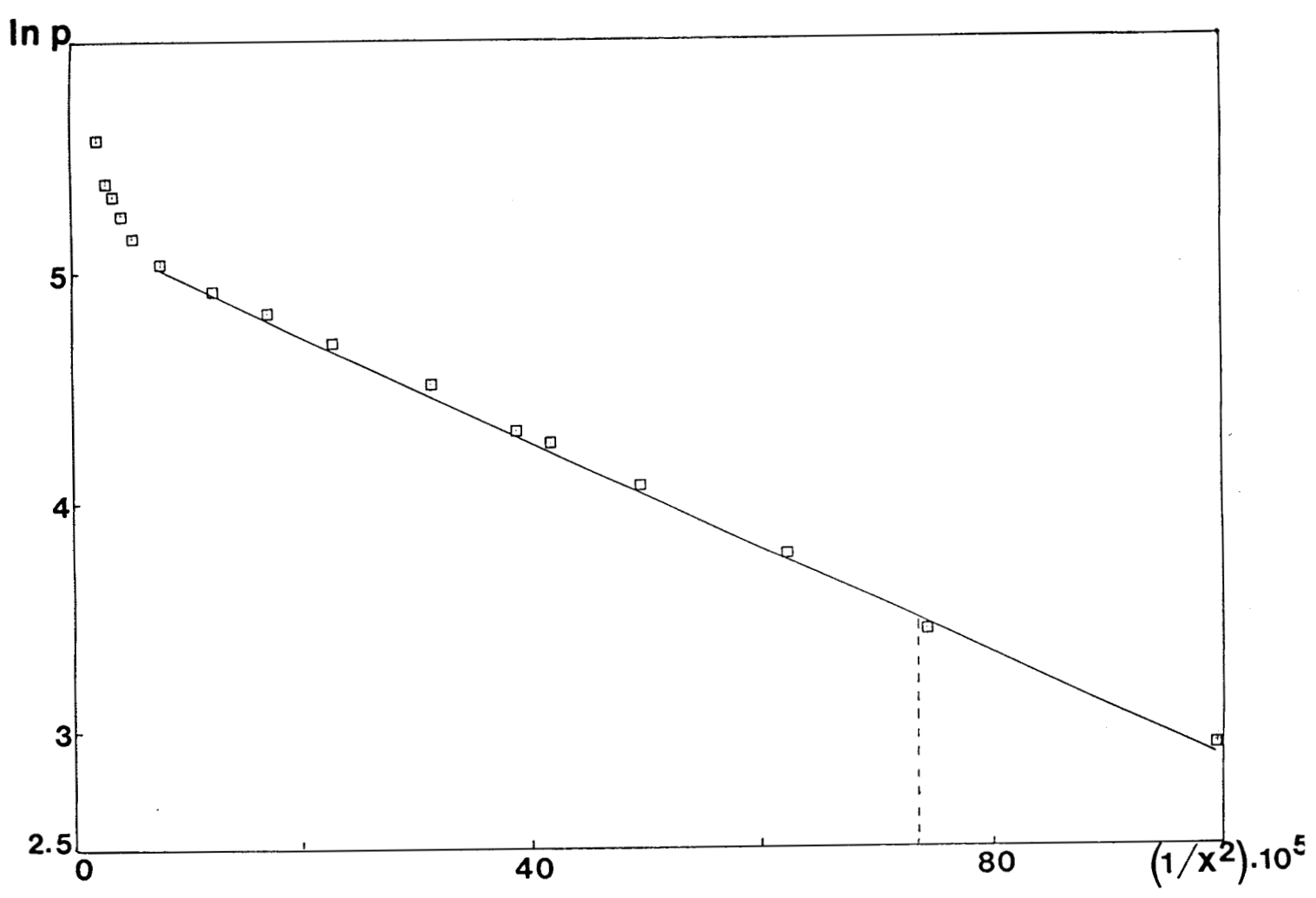


Figure 42 : Isotherme Harkins-Jura concernant le pentadiène-1,3 trans sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck

40 et 41) et pour le pentadiène-1,3 trans sur Cu/Al₂O₃ γ Merck (figure 42). Les résultats sont comparables à ceux obtenus sur les supports seuls. Toutefois, sur le catalyseur Cu/Al₂O₃ γ GFS, une phase "condensée" semble se former un peu avant la monocouche.

SOLIDE	TEMPERATURE	n (μ mole.m ⁻²)	
		B.E.T.	Cassure H.J.
Al ₂ O ₃ γ Merck	14°C	6,46	6,39
	24°C	5,75	5,51
Cu/Al ₂ O ₃ γ Merck	14°C	6,96	6,36
	24°C	6,40	6,20

TABLEAU XXIII

II.3. DISCUSSION RELATIVE A L'ORGANISATION DE LA PHASE ADSORBEE SUR Al₂O₃ γ ET Cu/Al₂O₃ γ

II.3.1. Cas de l'isoprène

II.3.1.1. Adsorption sur Al₂O₃ γ Merck (Figure 26) :

Aux faibles recouvrements de la surface, l'isoprène adsorbé forme un film moléculaire bidimensionnel avant d'atteindre le recouvrement correspondant à la monocouche B.E.T.. Même si la R.M.N. met en évidence un mouvement relativement isotrope de l'ensemble des molécules, il apparaît cependant une interaction préférentielle avec la surface par le biais des carbones 1 et 3 (modèle E) ; ce dernier point résulte en partie de l'utilisation complémentaire de la spectroscopie R.D.I.R.T.F. (cf. Partie I - Chapitre III).

Au fur et à mesure que le recouvrement augmente, cette phase adsorbée est de plus en plus comprimée dans les mésopores de cette alumine et le mouvement moléculaire est très probablement ralenti ou affecté par les interactions intermoléculaires latérales. Ceci se traduit par une augmentation des largeurs de raies de l'isoprène adsorbé en R.M.N. ^{13}C . Il faut d'ailleurs remarquer que l'élargissement est plus important pour les carbones 1, 2 et 3 (cf. figure 26) au voisinage de la monocouche que pour les carbones 4 et 5. La compression ou les interactions intermoléculaires latérales semble donc avoir un effet "collectif" sur l'orientation moléculaire décrite suivant le modèle E.

Dès que l'on dépasse le recouvrement de $8 \mu\text{mole.m}^{-2}$, les molécules acquièrent une très grande mobilité correspondant à un état quasi-liquide = mobilité équivalente à celle d'une phase tridimensionnelle. Les forces intermoléculaires tridimensionnelles l'emportent sur les interactions molécule-surface ou molécule-molécule bidimensionnelle.

Le schéma 9 résume ces différentes observations.

II.3.1.2. Adsorption sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ GFS (Figure 26) :

Les largeurs de raies R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé, **même à très faible recouvrement** ($2,5 \mu\text{mole.m}^{-2}$), sont faibles et les différences constatées avec l'alumine Merck peuvent être liées à un taux d'impuretés paramagnétiques différent dans chaque support. Toutefois, **la grande mobilité des molécules d'isoprène** est également liée à la **présence des macropores** puisqu'elle n'est pas affectée par le recouvrement en isoprène au voisinage de la monocouche. De plus, il semble que cette grande mobilité ne favorise pas la formation d'un film "condensé" selon la dénomination Harkins-Jura puisque sur ce support, il ne se forme qu'après la monocouche.

Il est également intéressant de noter qu'à **fort recouvrement** ($15 \mu\text{mole.m}^{-2}$), **les largeurs de raies R.M.N. ^{13}C de l'isoprène adsorbé sont strictement identiques sur les deux aluminés** montrant ainsi la formation, dans les deux cas, **d'un état quasi-liquide.**

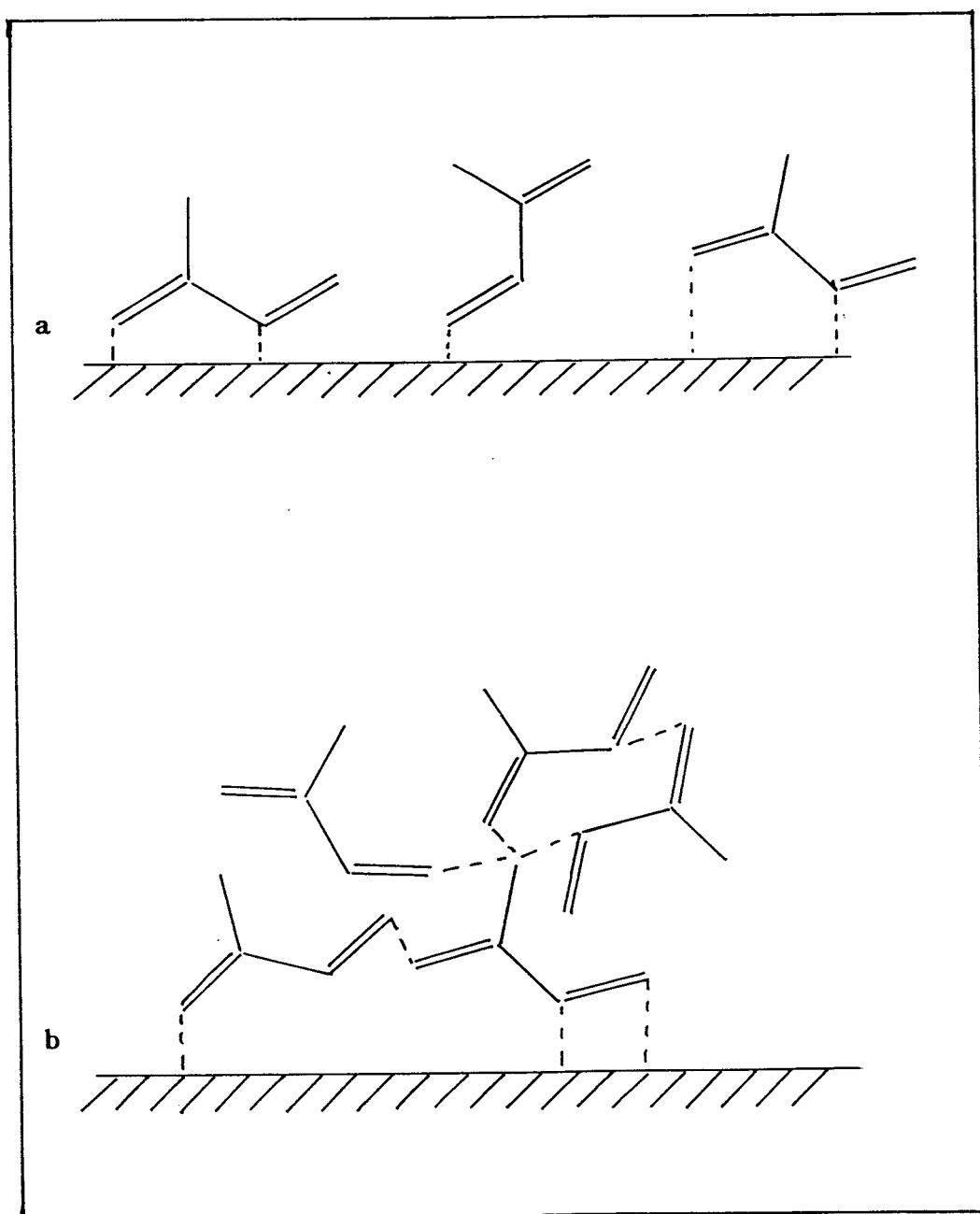


Schéma 9 : Adsorption de l'isoprène sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck
a : à faible recouvrement
b : à fort recouvrement

II.3.1.3. Adsorption sur Cu/Al₂O₃ γ Merck (Figure 8, Chapitre I) :

Le point essentiel discuté dans la Partie I (Chapitres I et III) est l'orientation des molécules d'isoprène par les espèces cuivre à l'état Cu⁺ et/ou Cu⁰ : ce sont les carbones 3 et 4 de l'isoprène qui sont les plus fortement liés à la surface (modèle A). Par conséquent, le film moléculaire formé avant la constitution de la monocouche contient essentiellement des molécules orientées vis-à-vis de la surface.

Au fur et à mesure que le recouvrement croît, des interactions intermoléculaires apparaissent mais l'orientation de la molécule se fait sentir bien au-delà de la monocouche. En effet, l'état liquide tridimensionnel obtenu très rapidement sur le support seul n'est pas atteint ici : à fort recouvrement, les largeurs de raies des carbones 2 et 5 augmentent fortement et dépassent même celles des carbones 3 et 4. La phase adsorbée obtenue à fort recouvrement n'est donc pas une phase désordonnée mais conserve l'empreinte de l'orientation préférentielle des molécules adsorbées dans la première couche.

Si l'on compare les isothermes Harkins-Jura de l'isoprène sur Al₂O₃ γ Merck (figure 37) et sur Cu/Al₂O₃ γ Merck (figure 40), peu de différences apparaissent ce qui peut sembler contradictoire avec ce que l'on observe en R.M.N. ¹³C à fort recouvrement. Il faut se rappeler que lorsque deux portions de droites apparaissent, celles-ci correspondent à deux phases "condensées" dans lesquelles la compressibilité est différente [8]. Par conséquent, dans le cas du Cu/Al₂O₃ γ, la phase adsorbée après la monocouche est plus comprimée mais trop ordonnée (à cause de l'effet du cuivre) pour se transformer en état quasi-liquide.

Le schéma 10 permet de rendre compte des différences avec le support seul.

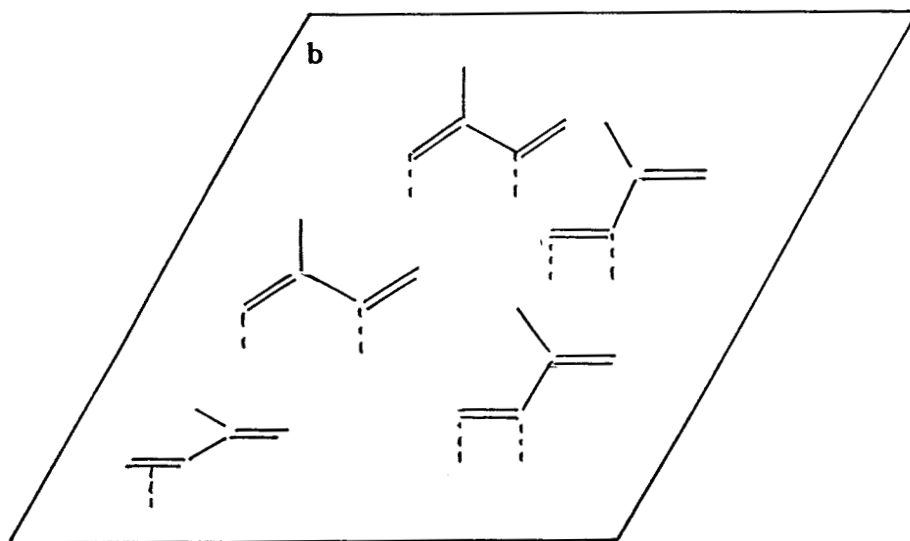
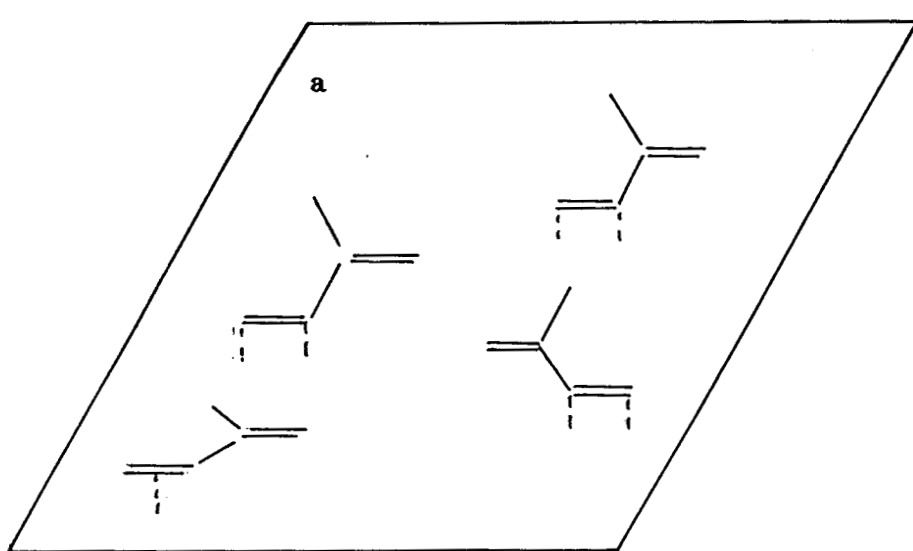


Schéma 10 : Adsorption de l'isoprène sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck (a) et sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS (b)

II.3.1.4. Adsorption sur Cu/Al₂O₃ γ GFS (Figure 4, Chapitre I) :

Sur ce solide, l'orientation des molécules d'isoprène apparaît clairement à faible recouvrement tout comme sur le précédent catalyseur. Là aussi, une phase "condensée" type Harkins-Jura apparaît avec la formation de la monocouche. On constate également que l'état liquide tridimensionnel n'est pas atteint même à fort recouvrement ($18 \mu\text{mole.m}^{-2}$). Les interactions intermoléculaires viennent s'ajouter aux interactions molécule-surface mais sans les détruire.

Cependant, les largeurs de raies des carbones 2 et 5 ne varient pratiquement pas avec le recouvrement sur ce catalyseur alors qu'elles augmentent fortement après la monocouche sur Cu/Al₂O₃ γ Merck (figure 8). Une telle différence entre les deux catalyseurs semble due à l'apparition d'un état un peu plus désordonné sur Cu/Al₂O₃ γ GFS. Afin d'expliquer ce phénomène, nous pouvons remarquer que les espèces cuivre sont moins dispersées sur le catalyseur Cu/Al₂O₃ γ Merck ; sur ce solide, la quantité de cuivre déposée correspond à 3 atomes de cuivre par nm² alors que sur l'autre catalyseur, elle n'est que de 2 atomes de cuivre par nm². Or, l'adsorption anisotrope de l'isoprène (modèle A ou B) ne se produit qu'au voisinage des atomes de cuivre ; aux plus forts recouvrements en isoprène, les molécules s'adsorbent également sur la surface de l'alumine GFS non recouverte par le cuivre. Dans ces conditions, la phase isoprène adsorbée est donc moins ordonnée que dans le cas où le cuivre recouvre presque totalement l'alumine (Cu/Al₂O₃ γ Merck).

Le schéma 10 permet de visualiser cette différence avec le catalyseur Cu/Al₂O₃ γ Merck.

II.3.2. Cas du pentadiène-1,3 trans

Il est clair que pour cette molécule les interactions de Van der Waals intermoléculaires sont beaucoup plus importantes que pour l'isoprène. Il ne faut pas oublier que le moment dipolaire de ce diène est environ deux fois plus grand que celui de l'isoprène. Par ailleurs, les isothermes Harkins-Jura font apparaître une seule phase "condensée" à 14°C que ce soit sur Al₂O₃ γ ou Cu/Al₂O₃ γ .

Les résultats de R.M.N. ne font apparaître aucune approche préférentielle de la surface pour cette molécule à faible recouvrement. A fort recouvrement, l'état liquide est cette fois vite atteint, que ce soit sur Al₂O₃ γ ou Cu/Al₂O₃ γ . Le fait que les molécules ne soient pas orientées par le cuivre comme dans le

cas de l'isoprène provoque un désordre plus rapide et l'état liquide est favorisé.

IL.4. CONCLUSION

L'utilisation d'un modèle d'adsorption différent du modèle B.E.T. a permis de discuter de l'existence de films bidimensionnels d'adsorbat formés par les molécules physisorbées sur $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ et $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ au voisinage de la monocouche. La formation de tels films dépend non seulement de la texture du solide mais aussi de l'intensité relative des interactions molécule-surface par rapport à celle des interactions intermoléculaires.

De plus, pour des recouvrements en isoprène dépassant largement la monocouche, les interactions intermoléculaires viennent s'ajouter aux interactions molécule-surface, mais sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$, l'ordre lié à l'orientation préférentielle de cette molécule dans la première couche adsorbée n'est pas détruit rapidement. L'état désordonné quasi-liquide qui est atteint rapidement sur le support seul ne l'est pas sur le catalyseur au cuivre.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = o o o O o o o = -

- [1] J.J. FRIPIAT
J. Colloïd Interf. Sci. 58n 511 (1977).
- [2] J.H. DE BOER
"The dynamical character of adsorption", Oxford University Press (1953).
- [3] S. ROSS, J.P. OLIVIER
"On Physical Adsorption", Interscience Publishers (1964), p. 17.
- [4] A. THOMY, X. DUVAL
J. Chim. Phys. 66, 1966 (1969).
- [5] A. THOMY, X. DUVAL
J. Chim. Phys. 67, 286 (1970).
- [6] J.A. MORRISON
Pure and Appl. Chem. 59, 7 (1987).
- [7] W.D. HARKINS, G. JURA
J. Chem. Phys. 11, 430 (1944).
- [8] W.D. HARKINS, G. JURA
J. Amer. Chem. Soc. 66, 1366 (1944).
- [9] N.K. ADAM
"The Physics and Chemistry of Surfaces", Dover-New-York (1968).
- [10] W.D. HARKINS
"The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New-York (1952).

- [11] N.K. ADAM, E.A. GUGGENHEIM
Proc. Roy. Soc. 139A, 218 (1933).
- [12] T.L. HILL
Adv. Catal. 4, 211 (1952).
- [13] G. JURA, W.D. HARKINS
J. Am. Chem. Soc., 68, 1941 (1946).
- [14] G. JURA, E.H. LOESER, P.R. BASFORD, W.D. HARKINS
J. Chem. Phys. 14, 117 (1946).
- [15] E.H. LOESER, W.D. HARKINS
J. Am. Chem. Soc. 72, 3427 (1950).
- [16] P.H. EMMETT
J. Am. Chem. Soc. 68, 1784 (1946).

CONCLUSION

--oooOooo--

L'ensemble des résultats d'adsorption d'isoprène obtenus en spectroscopie RMN ^{13}C corrélés avec ceux de spectroscopie R.D.I.R.T.F. ont été discutés en relation d'une part, avec la porosité des supports et d'autre part, avec la formation de phases "condensées".

La compétition entre les interactions molécule - surface et les interactions intermoléculaires est bien mise en évidence par le comportement différent de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans sur un même solide. - **L'isoprène se révèle une molécule intéressante permettant une analyse fine de la porosité de différents solides.**

Par ailleurs, **lorsqu'il s'agit des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$** , l'intensité des interactions isoprène-surface se fait sentir au-delà de la monocouche. Alors que sur les supports seuls, l'état liquide tridimensionnel est très vite atteint à fort recouvrement, il n'en est pas de même sur les catalyseurs au cuivre. **L'ordre lié à l'orientation moléculaire dans la première couche adsorbée n'est pas détruit rapidement et transparait encore même si le recouvrement dépasse largement la monocouche.** Néanmoins, cet effet dépend de la concentration superficielle en atomes de cuivre.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble de nos résultats nous a permis de proposer des **modèles d'adsorption de l'isoprène sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ à l'état réduit** (ainsi que sur le support seul).

La phase physisorbée d'isoprène est orientée par le cuivre réduit supporté et constitue une phase préordonnée intermédiaire entre la phase gaz et les espèces adsorbées réactionnelles responsables de la réaction d'hydrogénation sélective de l'isoprène en monoènes.

D'une manière plus précise, sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ à l'état réduit, la modélisation que nous proposons concerne à la fois la physisorption de l'isoprène (fortement majoritaire) et sa chimisorption par la formation d'un **complexe- π avec les sites Cu^+ superficiels** (modèles A et B respectivement).

Bien que ce soit la spectroscopie de réflexion diffuse associée à l'I.R.T.F. qui mette en évidence une très faible quantité de cette espèce chimisorbée, c'est la spectroscopie R.M.N. ^{13}C qui démontre clairement l'adsorption préférentielle de la molécule d'isoprène par son extrémité la moins encombrée stériquement (c'est-à-dire par les carbones 3 et 4). Ces deux techniques s'avèrent donc parfaitement complémentaires pour analyser des phénomènes extrêmement fins.

De plus, cet effet dû à l'encombrement stérique du groupement méthyle de l'isoprène peut être nettement corrélé à la catalyse par l'étude comparative de l'adsorption du pentadiène-1,3 trans sur les mêmes catalyseurs. Pour ce diène, aucune préorientation de la molécule n'est observée en spectroscopie R.M.N. ^{13}C et aucun effet stérique du méthyle n'intervient en catalyse. C'est donc bien l'encombrement du groupement méthyle placé sur le carbone 2 dans la molécule d'isoprène qui induit l'orientation de celle-ci à l'approche de la surface et conduit à la formation d'un intermédiaire réactionnel non conjugué dans la réaction d'hydrogénation de ce diène sur les catalyseurs à base de cuivre. La sélectivité observée dans cette réaction (formation à plus de 80% de M2B1) correspond parfaitement à l'orientation préférentielle des molécules d'isoprène observée par R.M.N. ^{13}C dès l'étape de physisorption.

Par ailleurs, la comparaison de l'adsorption de ces diènes (par l'étude des spectres R.M.N. ^{13}C et des isothermes d'adsorption) sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ d'une part, et sur les supports seuls d'autre part, a permis de corréler tous ces phénomènes et d'obtenir les informations importantes suivantes :

- 1° - C'est bien la présence de cuivre à l'état réduit (Cu^+ et/ou Cu^0) qui est à l'origine de l'interaction préférentielle de la double liaison $\text{C}(3)=\text{C}(4)$ de l'isoprène avec la surface.
- 2° - La présence de mésopores de faibles dimensions sur l'alumine γ ralentit le mouvement moléculaire lorsque le recouvrement avoisine la monocouche. Un état désordonné quasi-liquide est ensuite rapidement obtenu lorsque le recouvrement augmente. Un modèle d'adsorption de l'isoprène sur cette alumine mésoporeuse a été proposé (modèle E).
- 3° - La porosité du support n'influence pas l'orientation préférentielle de la molécule d'isoprène lors de son adsorption sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ aux faibles recouvrements de la surface mais joue sur les interactions intermoléculaires qui viennent s'ajouter aux interactions molécule-surface au fur et à mesure que le recouvrement augmente.
- 4° - L'ordre lié à l'orientation moléculaire de l'isoprène dans la première couche adsorbée sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ persiste nettement au-delà de la monocouche. L'état désordonné "quasi-liquide" très vite atteint sur les supports seuls n'apparaît pas en présence de cuivre. Toutefois, la dispersion du cuivre influence notablement ce phénomène.
- 5° - L'adsorption du pentadiène-1,3 trans met en évidence des interactions intermoléculaires plus intenses pour ce diène, en bon accord avec certaines de ses propriétés physiques (géométrie, température d'ébullition). Dans ce cas, aucune information n'est obtenue sur les interactions molécule-surface. Ceci met en évidence le rôle de molécule-sonde judicieuse que constitue l'isoprène.

L'utilisation de cette molécule-sonde pourrait être envisagée sur d'autres systèmes catalytiques tels que MoS_2 où les sites actifs sont également des sites présentant des insaturations de coordination comme les ions $\text{Cu}_{\text{octa}}^+$ dans les catalyseurs à base de cuivre.

En ce qui concerne l'analyse fine de la structure poreuse des solides, l'isoprène apparaît comme une molécule-sonde prometteuse. D'autres molécules ont déjà été utilisées dans ce but, en particulier le propène sur des solides "U-Sb-O" [1] et le xénon 129 dans les zéolithes [2]. La technique mise au point par Fraissard et Coll. [2] par R.M.N. du xénon a été appliquée tout récemment à des solides mésoporeux [3] et pourrait éventuellement être testée sur l'alumine γ -Merck que nous avons étudiée. L'utilisation en parallèle des différentes molécules-sondes pourrait certainement apporter des informations complémentaires.

--oooOooo--

BIBLIOGRAPHIE

- = 0 0 0 O 0 0 0 = -

- [1] J.B. NAGY, S. MAROIE, H. COLLETTE, A. MICHEL
Surface Science 163, L693 (1985).
- [2] T. ITO, J. FRAISSARD
J. Chem. Phys. 76, 5225 (1982).
- [3] W. CURTIS CONNER, E.L. WEIST, T. ITO, J. FRAISSARD
J. Phys. Chem. 93, 4138 (1989).

A N N E X E I

-=00000000=-

A N N E X E I

-=0000000=-

PARTIE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS Cu/Al₂O₃γ

I.1. CARACTERISTIQUES DES SUPPORTS UTILISES

Deux alumines de structure cristallographique γ ont été utilisées :

- une alumine γ fournie par Merck et qui, avant utilisation a été recalcinée à 650°C sous air pendant 6H puis tamisée (0,080 < d < 0,125 mm). Son aire spécifique déterminée par B.E.T. sous argon est de 70 m².g⁻¹.

- une alumine γ GFS fabriquée industriellement sous forme d'extrudés (PROCATALYSE). Cette alumine est broyée puis calcinée dans les mêmes conditions que la précédente. Son aire spécifique est de 120 m².g⁻¹. Les principales impuretés contenues dans cette alumine sont :

- Na₂O < 50 ppm
- CaO < 100 ppm
- MgO < 50 ppm
- TiO₂ < 2500 ppm
- Fe₂O₃ < 150 ppm
- SiO₂ < 300 ppm

I.2. PREPARATION DES CATALYSEURS AU CUIVRE DEPOSE SUR ALUMINE γ (contenant 3% en poids de CuO)

Les catalyseurs au cuivre déposé sur alumine γ sont préparés par imprégnation du support avec une solution 0,1 M de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (R.P. Merck), suivie d'un séchage à l'étuve à 100-110°C durant une nuit et d'un traitement sous air à 500°C pendant 20 heures. La quantité de nitrate de cuivre employée est telle que le dépôt de cuivre corresponde théoriquement à 3% en poids de CuO. Cette quantité équivaut à environ 3 atomes de cuivre par nm^2 pour l'alumine γ Merck et à un peu plus de 2 atomes de cuivre par nm^2 pour l'alumine γ GFS.

L'aire spécifique déterminée par B.E.T. sous argon du $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck est de 60 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, celle du $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ GFS est de 106 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

I.3. ETUDE DE LA STRUCTURE ET DE LA TEXTURE DES SUPPORTS ET DES CATALYSEURS $\text{Cu}/\text{AL}_2\text{O}_3 \gamma$

I.3.1. Diffraction X

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS PW 1008 équipé d'une anticathode de cuivre (filtre Ni).

Les deux aluminés utilisées sont bien de structure cristallographique γ (tableau 1).

Le dépôt de cuivre sur ces deux supports ne révèle aucune formation de CuO, ni d'aluminate cuivrique CuAl_2O_4 . Seules apparaissent les raies de l'alumine γ .

Al ₂ O ₃ (A.S.T.M.)			Al ₂ O ₃ (Merck)			Al ₂ O ₃ (GFS)	
d(Å)	I/I1	h kl					
2,80	(20)	220	2,752		tf	2,75	tf
2,39	(80)	311	2,42	2,36	F	2,39	F
2,28	(50)	222	2,266		m	2,26	m
1,977	(100)	400	1,98		F	1,96	TF
1,520	(30)	511	1,523		m	1,517	tf
1,395	(100)	440	1,405		TF	1,405	TF
1,140	(20)	444	1,140		tf	1,135	f
1,027	(10)	731					
0,989	(10)	800	0,989		tf	0,987	f
0,884	(10)	840	0,878		m	0,884	f
0,806	(20)	844				0,806	F

Tableau 1

Diagrammes de diffraction X des supports alumines utilisés

I.3.2. Microscope électronique

Des clichés des deux alumines γ ont été réalisés à l'aide d'un microscope électronique PHILIPS EM 300 travaillant sous une tension de 100 KV.

I.3.3. Isothermes d'adsorption. Aires spécifiques

La physisorption d'azote à la température de l'azote liquide est mesurée par gravimétrie à l'aide d'une balance SARTORIUS 4102. Le tracé des isothermes d'azote a été utilisé pour la détermination de la distribution de taille des pores des alumines .

Les isothermes d'adsorption des diènes ont également été tracées à partir des mesures gravimétriques réalisées sur cette électrobalance SARTORIUS. Le montage est conçu pour traiter les échantillons en atmosphère contrôlée avant les mesures d'adsorption.

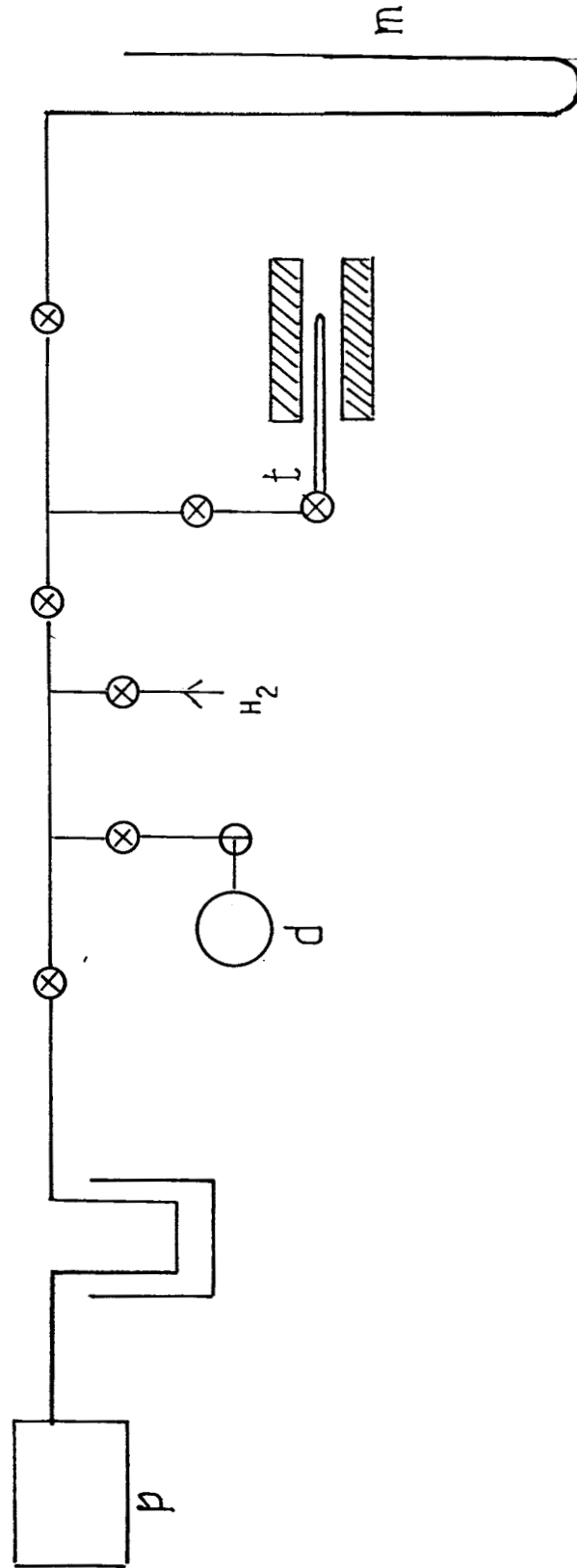


Figure 1

Rampe pour la préparation des échantillons

p = groupe de pompe t = tube RMN

d = ballon contenant le diène m = manomètre

Les aires spécifiques des supports et des catalyseurs supportés ont été calculées par application de la méthode B.E.T. en utilisant l'argon comme adsorbat (aire moléculaire de l'argon = $0,152 \text{ nm}^2$).

II. ADSORPTION DES DIENES - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Avant l'adsorption d'un diène, chaque échantillon est soumis à une même série de traitements. Une masse d'1 gramme d'alumine γ (ou de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\gamma$) est placée dans un tube R.M.N. de diamètre 8 mm équipé d'un robinet en verre. Ce tube est ensuite fixé sur une rampe permettant à la fois le pompage sous vide primaire et secondaire et l'introduction de gaz (figure 1). Un four relié à un régulateur de température permet le chauffage de l'échantillon.

Les traitements suivants sont ensuite effectués :

- mise sous vide primaire à température ambiante
- montée en température jusqu'à 350°C toujours sous vide primaire
- passage sous vide secondaire à 350°C et dégazage à cette température pendant 18 heures (la pression résiduelle est alors d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ torr)
- introduction d'hydrogène sous une pression égale à la pression atmosphérique et à 350°C ; maintien de ce traitement pendant 4 heures
- pompage sous vide primaire à 350°C puis on abaisse la température en maintenant le traitement sous vide jusqu'à atteindre la température ambiante.

Adsorption du diène

Les hydrocarbures utilisés : isoprène et pentadiène-1,3 trans sont des produits Fluka dont la pureté est supérieure à 99%.

Avant leur introduction sur l'échantillon, ils sont soigneusement dégazés par pompage sous vide. Leur adsorption est ensuite effectuée à 20°C sous une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du diène à cette température. Les différents recouvrements en isoprène sont calculés volumétriquement et sont compris entre 2,5 μ mole.m⁻² et 18 μ mole.m⁻².

III. SPECTROSCOPIE R.M.N. ¹³C

III.1 CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES

Le tube R.M.N. contenant l'échantillon est placé de manière concentrique dans un autre tube R.M.N. de diamètre 10 mm contenant du D₂O. L'ensemble ne tourne pas.

Les spectres de R.M.N. ¹³C découplés des protons (découplage par bruit) ont été obtenus sur un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER WP 80 calé sur la fréquence du deutérium. La fréquence de résonance du ¹³C est de 20,150 MHz. L'angle d'impulsion est de 30° (3 μ s) et le temps de répétition de 0,8 s. L'obtention d'un spectre présentant un rapport signal/bruit correct nécessite en moyenne 60 000 accumulations.

Les positions des raies sont repérées par rapport au signal du benzène enregistré avant et après chaque accumulation. (le glissement chimique du benzène par rapport au T.M.S. est de 128.5 ppm). Les glissements chimiques de fréquence des différents carbones sont toujours données par rapport au T.M.S. Aucune correction liée à la susceptibilité magnétique macroscopique de l'échantillon n'est appliquée. Le tracé des spectres se fait après introduction d'un facteur d'élargissement lié à la multiplication exponentielle (L.B.) de 20 Hz (parfois de 10 Hz).

III.2. SPECTRES DES DIENES A L'ETAT LIQUIDE

Les spectres des diènes à l'état liquide ont été réalisés en utilisant un découplage sélectif des protons afin de permettre l'attribution des différentes raies. Les spectres R.M.N. ^{13}C (découplés des protons) de l'isoprène liquide et du pentadiène-1,3 trans liquide sont présentés sur les figures (2) et (3).

Dans les tables R.M.N. ^{13}C (1), l'attribution des raies du pentadiène-1,3 trans est donnée et correspond à nos résultats. En ce qui concerne l'isoprène, nous n'avons pas trouvé d'attribution dans la littérature.

III.3. CONVOLUTION DES SPECTRES

Alors qu'à l'état liquide, chaque raie correspondant à un carbone est bien séparée de ses voisines, il n'en est plus de même à l'état adsorbé. En effet, les spectres R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées présentent des raies élargies. Par conséquent, des raies relativement proches à l'état liquide vont se recouvrir partiellement ou totalement à l'état adsorbé. Il s'avère donc nécessaire d'effectuer une décomposition spectrale si l'on veut déterminer les largeurs et les positions respectives de chaque composante.

Un programme de décomposition a été mis au point par C. CHOAIN sur un microordinateur SORD 100.

La résolution repose sur une procédure itérative permettant d'optimiser la fonction décrivant le spectre théorique par la variation des paramètres de chaque composante en l'occurrence la forme de la raie, la largeur à mi-hauteur et la position.

Dans le cas des spectres R.M.N. ^{13}C obtenus, les raies ne sont formées au plus que de deux composantes ce qui facilite le travail de décomposition. De plus, la possibilité offerte par le programme de laisser "flotter" certains paramètres est intéressante en permettant l'obtention

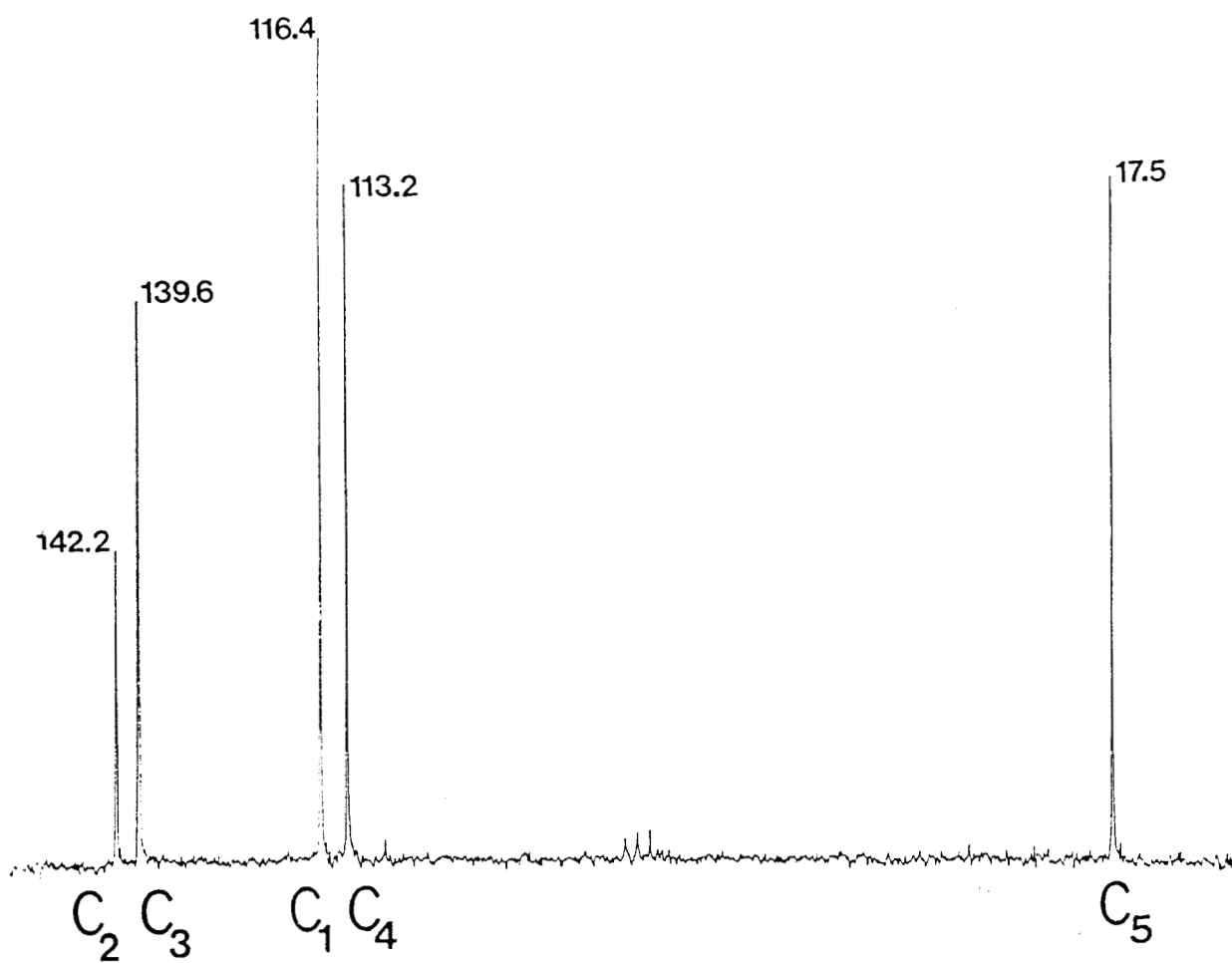


Figure 2
Spectre RMN ^{13}C (découplé des protons)
de l'isoprène liquide

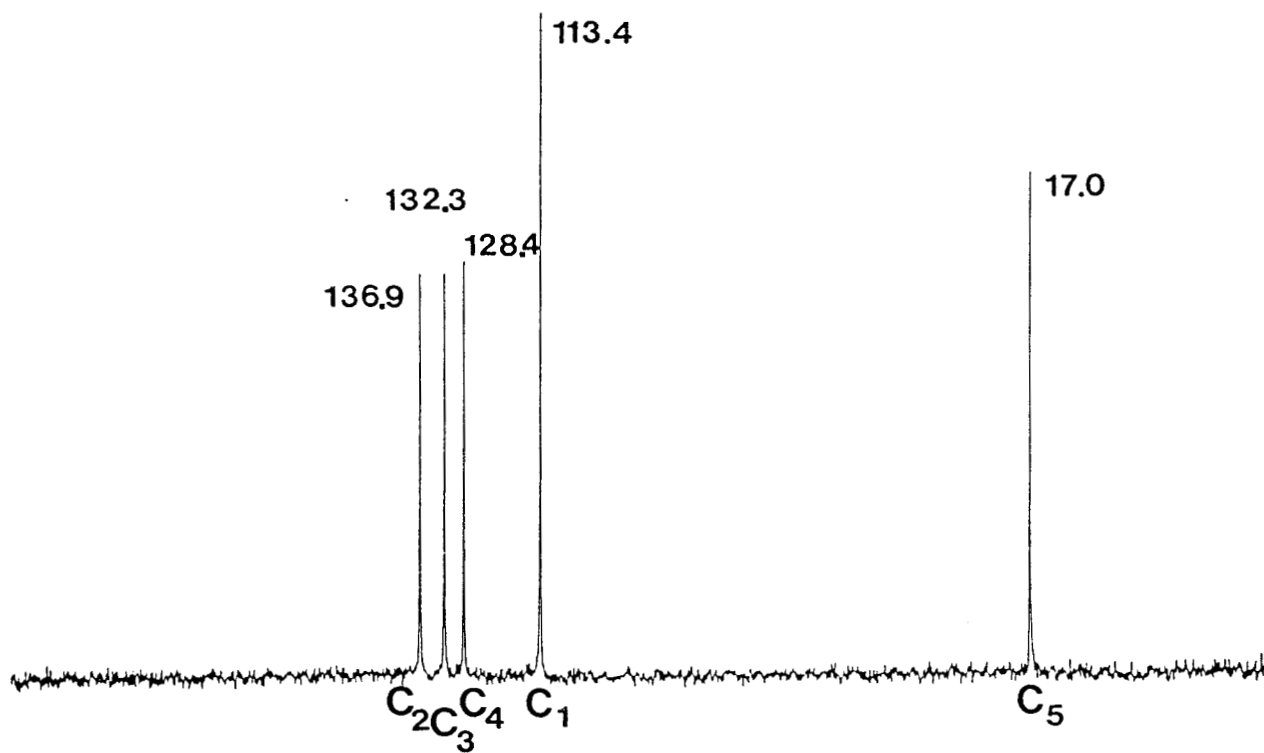


Figure 3
Spectre RMN ^{13}C (découplé des protons)
du pentadiène-1,3 trans liquide

de la meilleure décomposition en un temps plus restreint. Des exemples de décomposition sont données pour l'isoprène (figure 4) et le pentadiène-1,3 trans (figure 5). Il faut remarquer que dans le cas de l'isoprène adsorbé, deux décompositions sont nécessaires : l'une concerne les raies des carbones 2 et 3, l'autre les raies des carbones 1 et 4. Dans le cas du pentadiène-1,3 trans, seules les raies des carbones 3 et 4 se chevauchent et nécessitent un tel traitement.

L'incertitude maximale sur les largeurs de raies est estimée à 5 Hz, celle sur les glissements chimiques de fréquence se situe entre 0,3 et 0,5 ppm

IV SPECTROSCOPIE DE REFLEXION DIFFUSE ASSOCIEE A L'I.R.T.F.

Les spectres de réflexion diffuse associée à la spectroscopie I.R.T.F. ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER IFS 113 V équipé d'un détecteur MCT (mercure-cadmium-tellure). L'accessoire de réflexion diffuse commercialisé par Harrick est couplé avec une chambre HVC-DRP 1 permettant une analyse "in situ" de l'échantillon. Le flux gazeux passe au travers de l'échantillon et celui-ci peut également être chauffé (la pression peut varier de 10^{-3} à 12 bars et la température de 20°C à 550°C).

Les spectres sont enregistrés dans le domaine allant de 4000 à 500 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Suivant la nature du traitement effectué et le rapport signal/bruit, le nombre d'accumulations est de 512, 96 ou 48.

Le KBr sec et finement broyé est employé comme référence pour calibrer les spectres. La soustraction est réalisée directement en unités Kubelka-Munk.

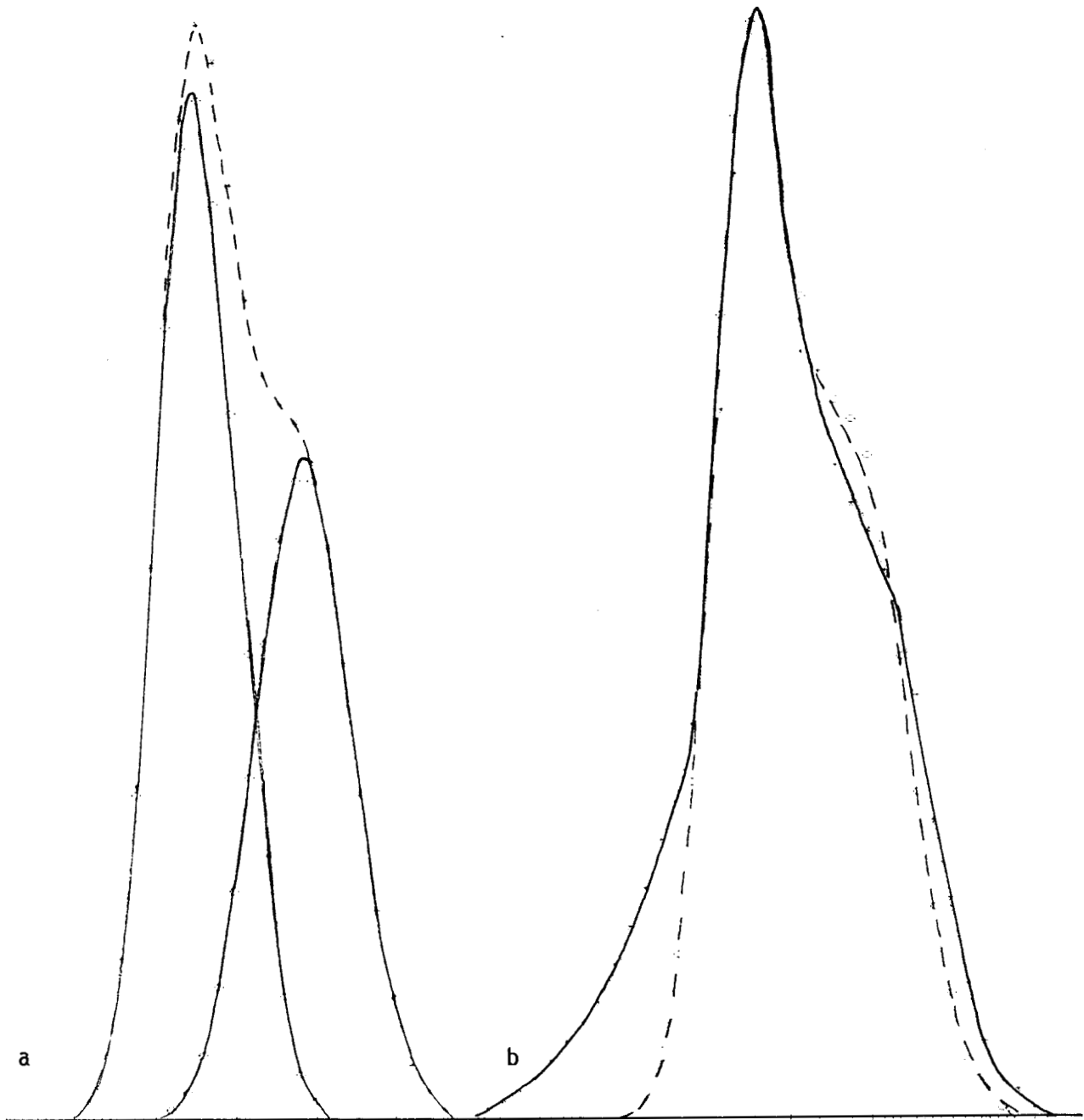


Figure 4

Décomposition spectrale du spectre de l'isoprène adsorbé
sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ Merck.

a : convolution des deux pics

b : courbe expérimentale (traits pleins)
courbe calculée (en pointillés)

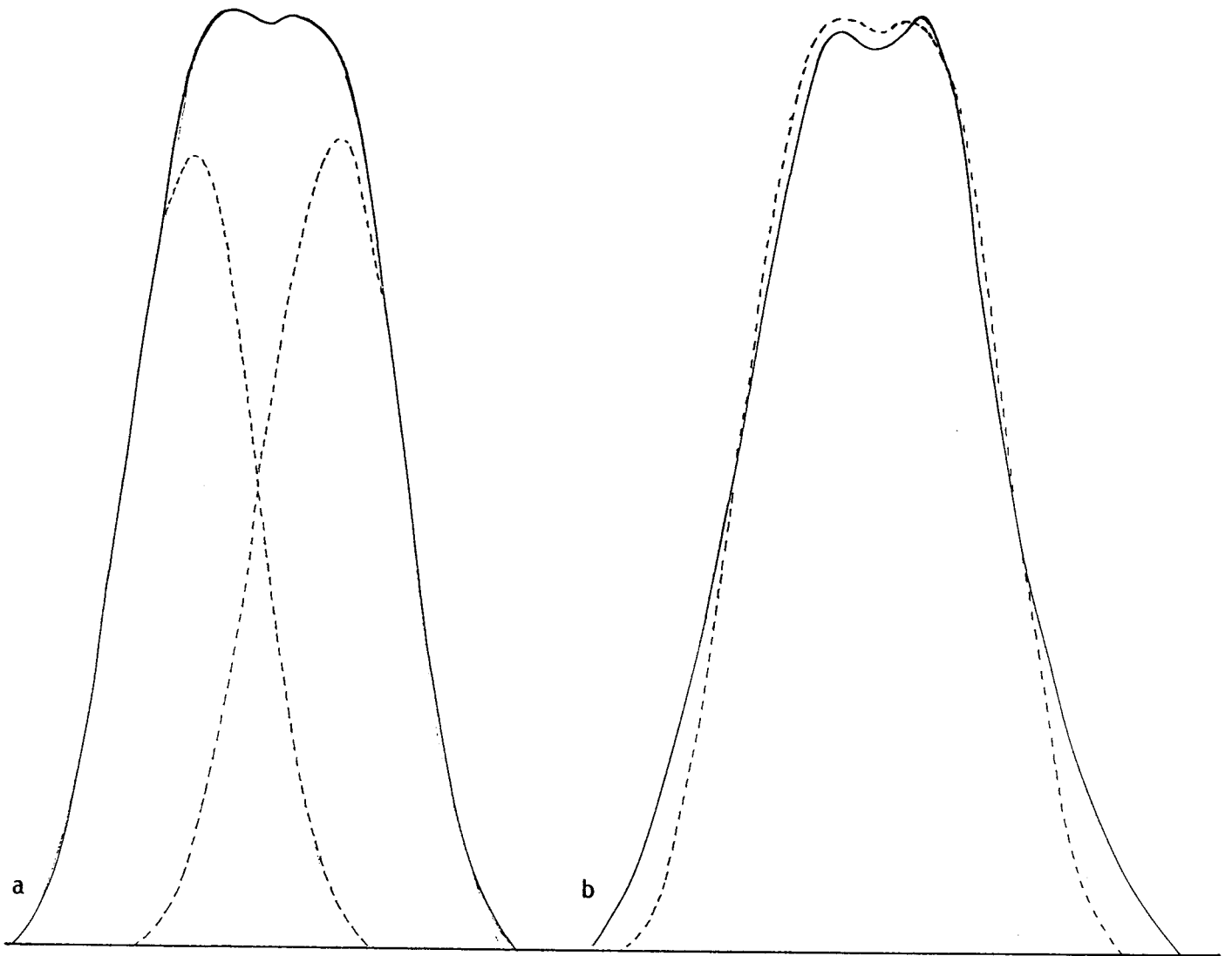


Figure 5

Décomposition spectrale du spectre du pentadiène-1,3 trans
adsorbé sur $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ Merck.

a : convolution des deux pics

b : courbe expérimentale (traits pleins)

courbe calculée (en pointillés)

A N N E X E I I

-=0000000=-

A N N E X E I I

--0000000--

MISE AU POINT CONCERNANT L'ETAT DU CUIVRE DANS LES CATALYSEURS $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ AVANT ET APRES REDUCTION

Du fait de l'importance industrielle des catalyseurs supportés à base de cuivre, le système $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ a été abondamment étudié par une multitude de techniques : diffraction X (1,2,3,4,5,6,7), R.P.E. (3,5,8,9,10), X.P.S. (3,7,11,12), spectroscopie par réflectance diffuse (1,3,11,13,14,15), analyse par microsonde (16), E.X.A.F.S. (3), susceptibilité magnétique (1,13), analyse thermique (2,13,17), spectrométrie de masse des ions secondaires (18), spectroscopie d'ions lents rétrodiffusés (7,19), spectroscopie photoacoustique P.A.S (7).

La première synthèse des résultats obtenus par ces diverses techniques a été publiée en 1978 par FRIEDMAN et coll. (3). Un modèle de la structure superficielle des catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ à l'état oxyde y est proposé. Par la suite, certains auteurs se sont intéressés à la réduction de ces solides (7,15). Nous discuterons donc séparément de ces deux états : état précurseur oxyde et état réduit.

1. ETAT PRECURSEUR OXYDE

Les principales conclusions auxquelles sont parvenues FRIEDMAN et coll. (3) peuvent se résumer ainsi :

1) pour de faibles teneurs en cuivre (c'est à dire $< 4\%$ en poids de Cu sur une alumine d'aire spécifique égale à $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et une température de calcination inférieure à 500°C , le cuivre pénètre dans le réseau spinelle lacunaire de l'alumine γ et forme une phase dispersée que Friedman appelle "aluminat de surface" qui n'est pas décelable en diffraction X. Dans cette phase, les ions Cu^{2+} occupent majoritairement des sites octaédriques distordus tétraonalement ; seulement 10% d'entre eux environ occupent des sites tétraédriques.

Cette phase "spinelle de surface" est donc différente de l'aluminat cuivrique CuAl_2O_4 massique dans lequel la répartition des ions Cu^{2+} se fait suivant le rapport sites O/sites T = 40/60. Dans cette phase dispersée, même pour les plus fortes teneurs en cuivre, aucune formation de microcristaux de CuO n'apparaît.

2) si l'on augmente le rapport teneur en Cu/aire spécifique du support sans augmenter la température de calcination ($< 600^\circ\text{C}$), l'oxyde de cuivre CuO semblable au CuO massique se forme à la surface et est bien décelé par diffraction X. Le facteur aire spécifique jouant un rôle essentiel, les auteurs (3) suggèrent que les ions cuivre pénètrent dans le réseau de l'alumine pour y occuper les sites vacants ; quand tous les sites sont occupés, le cuivre ne peut plus pénétrer dans le solide et forme à la surface de l'oxyde CuO.

3) l'augmentation de la température de calcination à 900°C provoque la formation de l'aluminat cuivrique CuAl_2O_4 massique seul ou avec $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$.

Depuis 1978, d'autres études menées sur les catalyseurs $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ n'ont pas remis en cause les conclusions auxquelles étaient parvenues Friedman et Coll (3). Ainsi, STROHMEIER et coll. (7) mettent bien en évidence à faible teneur en cuivre ($< 10\%$ en poids de cuivre pour une alumine dont l'aire spécifique est de $195 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) l'existence d'ions Cu^{2+} bien dispersés en interaction avec le support $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$. Ce "spinelle de surface" est différent de CuAl_2O_4 massique.

La présence d'ions Cu^{2+} en site octaédrique est confirmée par la spectroscopie photoacoustique (7) mais il n'est pas exclu que des ions Cu^{2+} se trouvent en position tétraédrique. Certains vont même jusqu'à évaluer à 98% l'occupation des sites O par Cu^{2+} (15).

Par ailleurs, deux points importants viennent conforter et préciser le modèle proposé par FRIEDMAN (3). Tout d'abord, en spectroscopie X.P.S., le traitement sous vide à 275°C produit une faible réduction du solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en Cu_2O (7,11) ; dans des conditions similaires, le CuO massique subit une réduction plus profonde alors que le CuAl_2O_4 n'est pas du tout réduit. Les ions Cu^{2+} se trouvent donc bien en interaction avec le support alumine. De plus, les résultats X.P.S. indiquent un changement de composition superficielle correspondant à l'apparition du CuO massique lorsque le dépôt de cuivre atteint 9 à 10% (toujours pour une aire spécifique de $195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette valeur correspond bien à la teneur de 4% pour $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ avancée par FRIEDMAN et coll. (3). En outre, la linéarité observée dans les courbes représentant l'intensité des pics X.P.S. en fonction de la teneur en cuivre lorsque celle-ci augmente graduellement de 0 à 10% traduit une bonne dispersion des espèces cuivre (7). La diffusion des ions Cu^{2+} à l'intérieur du support se fait donc de façon uniforme sur toute la surface et un "spinelle de surface" se constitue. Ce dernier est également mis en évidence par LO JACONO et coll. (15).

2. ETAT REDUIT

Contrairement aux systèmes $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, les solides $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont facilement réduits.

Ainsi, un simple traitement sous vide (10^{-4} torr) à des températures allant de 100 à 700°C (7,11,13,20) réduit les ions Cu^{2+} très certainement en ions Cu^+ . La formation de Cu métal semble exclue (21) et n'est d'ailleurs pas détectée par spectroscopie I.R. du CO (13). L'état +1 du cuivre pouvant difficilement être stable dans le réseau spinelle, il est suggéré que les ions Cu^+ se trouvent alors sous forme de Cu_2O supporté sur Al_2O_3 .

Cette facilité de réduction apparaît également par traitement sous hydrogène dès 250°C (7). Après avoir été soumis à un flux d'hydrogène pendant une heure à 350°C, plus aucune espèce Cu^{2+} n'est visible dans les spectres X.P.S. Les pics restants correspondent soit à Cu_2O soit à Cu° (les énergies de liaison $\text{Cu}2p_{3/2}$ des espèces Cu^+ et Cu° sont presque identiques). De plus, les catalyseurs réduits contenant plus de 5% de cuivre présentent les raies du Cu métal dans leur diagramme de diffraction X. Pour ceux contenant moins de 5% de cuivre, seules les raies de l'alumine γ apparaissent (mais ceci n'est pas suffisant pour prouver l'absence totale de Cu métal).

Pour terminer cette étude sur l'état réduit des solides $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, il faut mentionner le travail réalisé par LO JACONO et coll. (15). Ces derniers ont soumis les solides à des cycles successifs d'oxydation et de réduction et déterminé les fractions molaires des espèces Cu^{2+} , Cu^+ et Cu° en fonction du degré de réduction. **A faible teneur en cuivre** (2 à 4% d'atomes de cuivre pour 100 atomes d'Al) ce sont les ions Cu^+ qui sont formés **préférentiellement**. Le support Al_2O_3 semble jouer un rôle vis à vis de la réduction des ions Cu^{2+} en maintenant un état métastable dans lequel la réduction complète en cuivre métal n'est pas atteinte. Cette réduction totale, bien que thermodynamiquement favorable, est empêchée d'un point de vue cinétique.

3. CONCLUSION

L'ensemble des résultats précédents peut se résumer ainsi :

- sur le solide $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$ non réduit, le cuivre forme, sous certaines conditions, une phase superficielle appelée "spinnelle de surface" ou "aluminat de surface" dans laquelle les ions Cu^{2+} occupent en majorité les sites octaédriques de l'alumine γ .

- la phase "spinnelle de surface" se forme à condition :

i) de ne pas introduire plus de 4% en poids de cuivre sur un support d'aire spécifique égale à $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

ii) de ne pas calciner le solide à des températures trop élevées ($T < 600^\circ\text{C}$).

- les solides $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ sont facilement réduits. L'espèce cuivre (I) est formé préférentiellement au cuivre métal. Le support $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$ joue un rôle dans le maintien de la réduction du cuivre à l'état (I).

- (1) M. LO JACONO, M; SCHIAVELLO
" Preparation of Catalysts" : B. Delmon, P.A. Jacobs, G. Poncelet eds.
Elsevier, Amsterdam 1976 p. 474.
- (2) E.D. PIERRON, J.A. RASHKIN, J.F. ROTH
J. Catal. 9, 38, (1967)
- (3) R.M. FRIEDMAN, J.J. FREEMAN, F.W. LYTLE
J. Catal. 55, 10 (1978)
- (4) S.V. KETCHIK, L.M. PLYASOVA, A.E. SEREDKIN, V.U. KOSTROV, L.N. MOROZOV
React. Kin. Catal. Lett. 14 (4), 429 (1980)
- (5) A. WOLBERG, J.F. ROTH
J. Catal. 15, 250 (1969)
- (6) J.C. SUMMERS, R.L. KLIMISCH
Proc. Int. Cong. Catal. 5 th, (1972) - 1, 293 (1973)
- (7) B.R. STROHMEIER, D.E. LEYDEN, R.S. FIELD, D.M. HERCULES
J. Catal. 94, 514 (1985)
- (8) P.A. BERGER, J.F. ROTH
J. Phys. Chem. 71 (13), 4307 (1967)
- (9) R. Th. DEEN, P.I. SCHELTUS, G. DE VRIES
J. Catal. 41, 218 (1976)
- (10) Y. MATSUNAGA
Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1291 (1961)
- (11) G. ERTL, R. HIERL, H. KNÖZINGER, N. THIELE, H.P. URBACH
Appl. Surf. Sci. 5, 49 (1980)

- (12) A. WOLBERG, J.L. OGILVIE, J.F. ROTH
J. Catal. 19, 86 (1970)
- (13) R. HIERL, H. KNÖZINGER, H.P. URBACH
J. Catal. 69, 475 (1981)
- (14) J.J. FREEMAN, R.M. FRIEDMAN
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 758 (1978)
- (15) M. LO JACONO, A. CIMINO, M. INVERSI
J. Catal. 76, 320 (1982)
- (16) H.C. CHEN, R.B. ANDERSON
J. Catal. 43, 200 (1976)
- (17) G.W. BAILEY, J.T. WADE
Thermochim. Acta, 8, 149 (1974)
- (18) M. BARBER, P.K. SHARPE, J.C. VICKERMAN
J. Catal. 41, 240 (1976)
- (19) M. SHELEF, M.A.Z. WHEELER, H.C. YAO
Surf. Sci. 47, 697 (1975)
- (20) Yu. A. LOKHOV, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 20(6), 1498 (1979)
- (21) Yu. A. LOKHOV, Z. MUSIL, A.A. DAVYDOV
Kinet. Katal. 20, 256 (1979)

A N N E X E I I I

-=000O000=-

A N N E X E I I I

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A LA RMN 13C DE MOLECULES ADSORBEES

CHAPITRE I : LARGEURS DE RAIES

I.1 : Introduction

I.2 : Relation entre les largeurs de raies et la mobilité des espèces adsorbées

I.2.1. Ordre de grandeur des largeurs de raies

I.2.2. Influence de la nature du solide

I.2.3. Influence des impuretés paramagnétiques

I.3 : Importance du choix de l'adsorbat

I.3.1. Mise en évidence d'interactions spécifiques avec le solide

I.3.2. Mise en évidence d'effets stériques

I.4. : Influence du recouvrement de la surface et de la température

I.5. : Conclusion

CHAPITRE II : ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE A PARTIR DE LA MESURE DES TEMPS DE RELAXATION ET DE L'EFFET N.O.E.

II.1. : Introduction

II.2. : Comparaison des valeurs de T_1 pour des molécules à l'état gaz, liquide ou adsorbé

II.3. : Effet de la relaxation par les impuretés paramagnétiques

II.4. : Influence sur T_1 de la présence de différents cations à la surface des solides

II.5. : Etudes des temps de relaxation en fonction du recouvrement de la surface et de la température. Etude de la dynamique moléculaire

II.6. : Conclusion

A N N E X E I I I

-=0000000=-

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE A LA R.M.N. ^{13}C DE MOLECULES ADSORBEES

C'est en 1972 que fut publié le premier spectre R.M.N. ^{13}C haute résolution de molécules adsorbées sur un solide par D. GESCHKE (1). Depuis, un grand nombre de travaux relatifs à ce sujet (2,3) ont permis d'obtenir des informations intéressantes d'une part sur les interactions molécule-surface et d'autre part dans l'étude des réactions à la surface. Il est évident qu'une grande partie de ces travaux intéresse le domaine de la catalyse hétérogène.

Les principaux paramètres mesurables en R.M.N. ^{13}C sont :

- les largeurs de raies mesurées à mi-hauteur : $\Delta H_{1/2}$ (Hz)
- les glissements chimiques de fréquences : δ (ppm)
- les temps de relaxation : spin-réseau ou longitudinal T_1
spin-spin ou transversal T_2
- le facteur N.O.E. (Nuclear Overhauser Effect)
- les constantes de couplage.

Dans le cadre de l'étude de molécules adsorbées à la surface d'un solide par spectroscopie R.M.N. ^{13}C , nous avons rassemblé dans une première partie, les résultats bibliographiques relatifs aux largeurs de raies spectrales. Une

seconde partie est consacrée à l'étude des temps de relaxation T_1 et T_2 ainsi que du facteur N.O.E. ; ces grandeurs, lorsqu'elles peuvent être déterminées, permettent en effet une véritable description de la dynamique moléculaire. En ce qui concerne les glissement chimiques de fréquence, des mises au point très exhaustives existent déjà (2,3).

C H A P I T R E I

-==00000000==-

LARGEURS DE RAIES

I.1. INTRODUCTION

D'une manière générale en R.M.N., la raie observée a toujours une forme et une largeur bien définies. Ainsi, dans les systèmes gazeux ou liquides, les raies sont de forme Lorentzienne alors qu'à l'état solide, elles sont Gaussiennes (4).

En R.M.N. ^{13}C haute résolution, la largeur de raie est gouvernée par le processus de relaxation spin-spin ou transversale (cf Annexe : Relaxation) suivant la relation :

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$$

qui permet théoriquement le calcul de T_2 (temps de relaxation spin-spin). Cependant, dans la plupart des cas, le champ magnétique H_0 auquel est soumis l'échantillon n'est jamais parfaitement homogène et la largeur mesurée est en fait :

$$\Delta H_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2^*} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{\Delta'} \quad T_2^* < T_2$$

(Δ' = inhomogénéité du champ en Hz)

Sans perdre de vue cet effet d'inhomogénéité du champ appliqué sur la largeur de raie, il faut néanmoins se rappeler que la relaxation spin-spin intervient grâce à l'existence de champs magnétiques locaux (figure 1-a)

$$H_{loc} \sim \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r} \right)$$

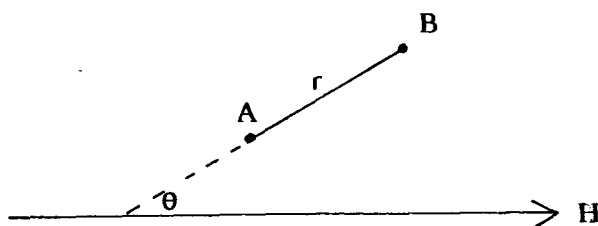


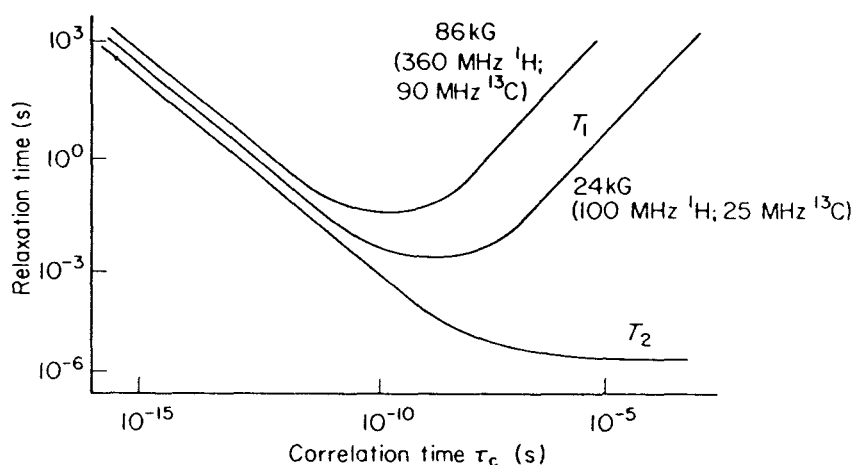
Figure 1-a

Dans le cas des liquides ou des gaz, le mouvement brownien des molécules donne lieu à une valeur moyenne de $(3 \cos^2 \theta - 1) = 0$ d'où des raies très fines. Dans le cas des solides ou de systèmes dans lesquels les molécules ont des mouvements moins rapides, ceci n'est plus vrai et les raies vont être élargies.

Dans l'étude des molécules adsorbées à la surface d'un solide, même si la largeur de raie contient une contribution non négligeable provenant de l'instrumentation (inhomogénéité du champ H_0 - découplage proton en R.M.N. ^{13}C), son examen peut apporter des renseignements sur la mobilité des espèces adsorbées : à une espèce voisine de l'état liquide correspondra une raie très fine qui s'élargira au fur et à mesure que le mouvement moléculaire sera perturbé.

Si l'on veut étudier précisément la relaxation spin-spin et calculer T_2 , il faut être prudent dans son évaluation à partir de la largeur de raie comme l'a noté I.D. GAY (5) dans l'une des toutes premières études en R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées. La mesure exacte de T_2 peut être réalisée en utilisant des

méthodes dites d'échos de spins qui sont plus délicates à mettre en oeuvre et nécessitent l'utilisation de molécules enrichies en ^{13}C si l'on étudie des molécules adsorbées. C'est pourquoi, les résultats bibliographiques sont extrêmement rares (6). Cependant, lorsqu'elle est possible, l'évaluation de T_2 est très intéressante puisqu'elle permet d'obtenir des informations sur des mouvements moléculaires plus lents ($\tau_c \cdot 10^{-4}$ s) que ceux obtenus à partir des mesures de T_1 ($\tau_c \cdot 10^{-7}$ s). (figure 1.b).



τ_c représente le temps de corrélation moléculaire c'est-à-dire le temps nécessaire pour que la molécule subisse une rotation d'un angle de 2π radians ou le temps moyen entre deux sauts de la molécule (cf Annexe Temps de corrélation).

I.2 RELATION ENTRE LES LARGEURS DE RAIES ET LA MOBILITE DES ESPECES ADSORBEES

I.2.1. Ordre de grandeur des largeurs de raies

Le tableau I.a présente les valeurs numériques des largeurs de raies dans les spectres R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées, valeurs relevées dans la littérature. D'une manière générale et à quelques exceptions près

Tableau I
LARGEURS DE RAIES

adsorbat	solide	recouvrement θ	largeur de raie	Réf.
C_2H_4	SiO_2 ZnO zéolithe HY zéolithe NaY	0,14	25 Hz	(5)
			65 Hz	(7)
			25Hz(20°C) 60Hz(-70°C)	(8)
			15Hz(20°C) 25Hz(-70°C)	
Butène C_4H_8 Butène 1	SiO_2 zéolithe NaY zéolithe NaGeX	< 1 0,9 0,5 0,9	entre 10 et 20 Hz	(9)
			20 Hz (60°C)	(10)
			35 Hz (25°C) 30Hz(C1,2) 25Hz(C3)	(11)
			20 Hz (C4)	
C_4H_8 cis	SiO_2 SiO_2 ZnO	0,91	=CH- -CH ₃	(5)
			45 Hz 37 Hz	
			20 20	(7)
C_4H_8 trans	SiO_2 SiO_2 ZnO	0,29 0,45 0,75 1,10	78 53	(5)
			64 53	
			41 31	
			44 35	
	zéolithe NaY zéolithe NaGeX	0,75 0,8	20 20	(7)
			25 25	(7)
			20 20	
Méthyl-2 Butène 2	SiO_2 ZnO		C(1) C(2) C(3) C(4)	(7)
			25 30 60	(7)
			30 35	
Diméthyl-2,3 Butène 2	SiO_2 ZnO		50 20	(7)
			110 25	(7)
Propène	SiO_2 ZnO zéolithes		C(1) C(2) C(3)	(7)
			20 20 40	(7)
			65 70 80	(7)
			< 10	(8)

Méthyl-2 Propène	SiO ₂ ZnO		C(1) C(2) C(3) 15 20 20 25 45 25	(7)
Pentène-1 Hexène-1 Heptène-1 Octène-1 Benzène	SiO ₂ et Ag/SiO ₂ zéolithe	θ < 4 molécules/ cage θ = 4 θ = 6	raies étroites (aucune valeur numérique) ΔH(C1) > ΔH(C2) > ΔH(autres) 300 Hz	(12) (13)
Toluène	SiO ₂	0,49	43 (-CH ₃)	(5)
Cyclohexane	SiO ₂	0,24 0,48 0,74	54 43 45	(5)
Néopentane	TiO ₂	θ = 1	< 50 Hz	(14)
Butanol	zéolithe NaY	θ = 0,8 θ = 1	≈ 200 Hz (305 K) ≈ 100 Hz (393 K) non mesurable	(6)
Acétone	SiO ₂	0,22 0,47 0,82	-CH ₃ -C=O 65 43 48 37 50 41	(5)
Propanol	SiO ₂ SiO ₂		≈ 29 Hz	(15)
			≈ 1 à 1,5 ppm 100 à 200 Hz	(16)
Amines	SiO ₂ Al ₂ O ₃ SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,5 0,9 ≈ 0,9	30 Hz 430 Hz si dégazé à 250°C ↗ si dégazé à 450°C plus étroite que sur Al ₂ O ₃ encore plus étroite si traitée avec H ₂ O	(17) (17) (17)

(benzène/zéolithes, propène/zéolithes, amines /Al₂O₃), les largeurs de raies sont comprises entre 20 et 100 Hz.

Pour certains auteurs (16), de telles largeurs correspondent bien à des molécules physisorbées et mobiles car sur silice, en particulier, des molécules chimisorbées présentent des raies beaucoup plus larges (18). DENNEY et coll. (8) trouvant des largeurs de 10 Hz pour le propène adsorbé dans des zéolithes NaY en déduisent que le comportement des molécules à l'état adsorbé est similaire à celui d'un état liquide ou d'une solution dans un liquide. Les mêmes auteurs réfutent l'idée d'un équilibre dynamique entre des molécules fortement adsorbées et d'autres physisorbées en se fondant sur le fait que les glissements chimiques de fréquence sont indépendants du recouvrement de la surface et de la température.

D'autres auteurs (12) constatent que les raies d'alcènes adsorbés sur gels de silice sont plus larges que celles obtenues à l'état liquide. Ce constat, qui n'est pas surprenant, serait plus intéressant s'il était assorti de valeurs numériques. Cette absence de données est d'ailleurs à regretter dans beaucoup de publications.

A côté des adsorbats les plus étudiés et répertoriés dans le tableau I.a, d'autres molécules telles que Ni (CO)₄ et Fe (CO)₅ adsorbées sur des zéolithes et de l'alumine donnent des largeurs de raies comprises entre 20 et 50 Hz (19). Dans ce cas, une étude menée en parallèle concernant les glissements chimiques de fréquence montre que plus l'interaction molécule-surface est importante, plus grande est la largeur de raie.

I.2.2. Influence de la nature du solide

Après avoir testé un grand nombre de molécules sur un même solide : la silice, I.D. GAY et S. LIANG (17) ont mesuré les largeurs de raies d'amines adsorbées sur trois solides différents : silice, alumine et silice-alumine. Alors que sur silice, les raies ont entre 30 et 80 Hz, un élargissement considérable apparaît lorsque l'adsorption se fait sur alumine (les largeurs atteignent 430 Hz) ; de plus, cet élargissement s'accroît au fur et à mesure que l'on augmente la température de dégazage de l'échantillon. Les auteurs en déduisent que sur la

Teneur en ions Fe ³⁺	$\Delta H_{1/2}$ (Hz)
5000 ppm	80
1000 ppm	17
10 ppm	10

Tableau I.b

Cet effet s'explique par une relaxation beaucoup plus efficace (par le biais de la relaxation dipolaire avec les électrons) produisant des temps de relaxation plus courts et donc des largeurs de raies plus importantes. DENNEY et coll. en déduisent que la largeur de raie dans le cas de molécules adsorbées est liée à la fois à la quantité d'impuretés paramagnétiques présentes dans le solide et à la durée de vie sur un site donné d'adsorption.

I.3 IMPORTANCE DU CHOIX DE L'ADSORBAT

I.3.1. Mise en évidence d'interactions spécifiques avec le solide

La différence entre les largeurs de raies des différents atomes de carbone d'une molécule doit permettre de distinguer les atomes se trouvant en interaction plus forte avec la surface (5). Ainsi, pour le cyclohexène adsorbé sur de la silice(7), les largeurs des raies des carbones 3 et 4 sont identiques (55 Hz) alors qu'elles diffèrent notablement lorsque l'adsorption est faite sur ZnO (70 et 40 Hz respectivement). Selon ALI et GAY, la partie du cycle comportant les carbones 1,2,3,6 est plus liée avec ZnO tandis que les carbones 4 et 5 conservent une relative liberté. Par contre, sur la silice, c'est l'ensemble de la molécule de cyclohexène qui possède un mouvement plus isotrope.

Dans le même ordre d'idées, lors de l'adsorption d'alcènes-1 sur Ag/gel de silice (12), la largeur de raie du C(1) est supérieure à celle du C(2) elle-même supérieure à celle des autres carbones (aucune valeur numérique n'est indiquée). Parallèlement, les auteurs observent un déplacement chimique du carbone 1 nettement supérieur à celui des autres carbones. Ils concluent à une interaction préférentielle de la molécule par l'intermédiaire des électrons π de

la double liaison $C(1) = C(2)$ avec les ions Ag^+ (formation d'un complexe π oléfine- Ag^+).

Par ailleurs, GAY et coll. (7) constatent que d'une manière générale, les raies des carbones non protonés sont plus étroites que celles des carbones protonés dans le cas de diverses oléfines adsorbées sur silice et sur ZnO . Ce résultat montre que le couplage dipolaire $^{13}C-^1H$ contribue très certainement à la largeur de raie et que cette dernière n'est pas liée exclusivement à l'effet des impuretés paramagnétiques.

Il apparaît donc, au vu de ces résultats, que le choix de la molécule à adsorber est important. En effet, beaucoup d'études ont porté sur des molécules "symétriques" comme l'éthylène et les butènes-2, molécules qui ne permettent pas d'avoir des informations relatives au comportement de chaque carbone.

I.3.2. Mise en évidence d'effets stériques

L'observation des largeurs de raies pour différents adsorbats sur un même solide a permis de mettre en évidence un effet stérique lié à la plus ou moins grande facilité d'approche de la surface par la molécule. Ainsi, S. LIANG et I.D. GAY (17) trouvent des raies plus étroites lors de l'adsorption de la N,N-diéthylaniline sur alumine comparativement à celles de l'aniline sur le même solide. Ce résultat est surprenant car la N,N-diéthylaniline est une base plus forte que l'aniline et devrait logiquement être en interaction plus forte avec la surface de l'alumine. Les auteurs en concluent que les deux groupements éthyle de la molécule gênent la liaison entre les atomes d'azote d'une part et les sites acides de surface d'autre part ; par conséquent, la molécule est tenue relativement éloignée de la surface et conserve donc un mouvement relativement rapide.

Un phénomène analogue a également été observé avec deux isomères de la diméthylpyridine : une raie plus étroite est obtenue avec l'isomère 2,6 comparativement à l'isomère 3,5 bien que tous deux soient des bases de force équivalente. Là encore, c'est un effet d'encombrement stérique qui explique ce phénomène, effet qui avait déjà été signalé par KNÖZINGER et coll. (20).

la silice, les molécules adsorbées effectuent des mouvements rapides (en utilisant des modèles simples, le temps de corrélation τ_c calculé ne dépasse pas 10^{-6} s). Même si l'observation en R.M.N. est celle d'une moyenne de molécules ayant des mobilités différentes, il est incontestable que la grande majorité des molécules effectue des mouvements rapides au moins de rotation. De plus, GAY et LIANG (17) observent des déplacements chimiques peu importants ce qui prouve l'existence d'interactions molécule-surface de faible intensité et qui pourraient être des liaisons-hydrogène. Par contre, sur alumine, l'existence d'un échange entre deux types de sites : sites d'adsorption forte et sites d'adsorption faible peut expliquer les largeurs de raies plus importantes. L'accroissement des largeurs avec la température de dégazage serait alors dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption forte.

Dans un domaine un peu différent, TABONY et ROSER (14) remarquent que les raies du néopentane adsorbé sur TiO_2 sont nettement plus étroites que sur graphite. Ils expliquent cette différence par la valeur très élevée de la susceptibilité magnétique du graphite ; ce sont, dans ce cas, les gradients de champs locaux créés à l'intérieur de l'échantillon qui produisent un élargissement inhomogène de la raie de résonance.

Cependant, l'interprétation des résultats obtenus sur des solides différents doit être faite avec prudence. Ainsi, GAY et coll (7) observent des raies plus fines sur silice (15 à 60 Hz) que sur ZnO (25 à 110 Hz) mais estiment que ces écarts peuvent être liés à des concentrations différentes d'impuretés paramagnétiques dans les deux solides. En effet, de telles espèces induisent une relaxation beaucoup plus efficace conduisant à un élargissement des raies.

I.2.3. Influence des impuretés paramagnétiques

DENNEY et coll (8) ont réalisé des spectres R.M.N. ^{13}C d'éthylène adsorbé sur une zéolithe Na-Y renfermant différentes quantités d'ions Fe^{3+} . Les mesures des largeurs de raies obtenues montrent la nette influence des espèces paramagnétiques (tableau I.b).

I.4 INFLUENCE DU RECOUVREMENT DE LA SURFACE ET DE LA TEMPERATURE

Alors que les études de largeurs de raies en R.M.N. ^1H de molécules adsorbées en fonction du recouvrement de la surface sont relativement nombreuses (21), en ^{13}C , elles sont rares et concernent essentiellement les zéolithes.

C'est ainsi que BOROVKOV, KAZANSKI et HALL (13) ont mis en évidence des variations de largeurs de raies très importantes suivant le recouvrement lors de l'adsorption de benzène sur une zéolithe Na-Y. De 300 Hz environ à faible recouvrement, la largeur atteint presque 1000 Hz quand la zéolithe contient 4 molécules par cavité puis chute brutalement à 100 Hz lorsque le recouvrement continue de croître (figures 1-c et 1-d).

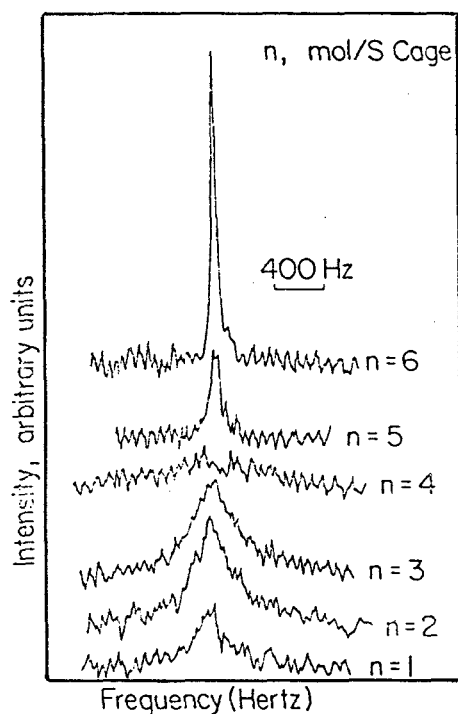


Figure 1-c
Spectres RMN ^{13}C du benzène adsorbé sur une zéolithe Na-Y

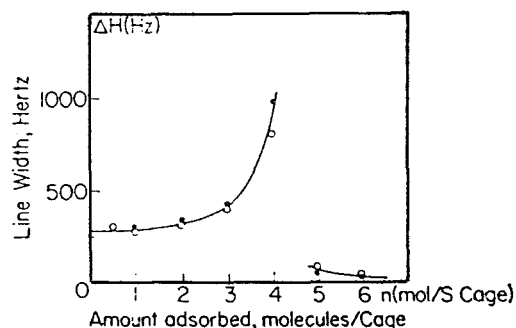


Figure 1-d
Variation de la largeur de raie RMN ^{13}C du benzène adsorbé sur la zéolithe en fonction du recouvrement

Selon BOROVKOV et coll., ces résultats suggèrent qu'à fort recouvrement, deux phases coexistent : une phase très mobile donnant lieu à la raie étroite et une autre phase dans laquelle les molécules sont pratiquement immobilisées ce qui provoque un élargissement considérable de la raie de résonance qui devient impossible à observer.

Ces observations sont à rapprocher de celles de D. MICHEL et coll. (6) concernant du butanol (enrichi en ^{13}C sur le carbone porteur du groupement alcool) adsorbé également sur une zéolithe Na-Y ; en effet, ils constatent que lorsque les cavités sont remplies, il n'est plus possible d'observer la raie ^{13}C du carbone enrichi alors que celle-ci est nettement visible lorsque le coefficient de remplissage des cavités est de 0,8. (figures 1-e et 1-f).

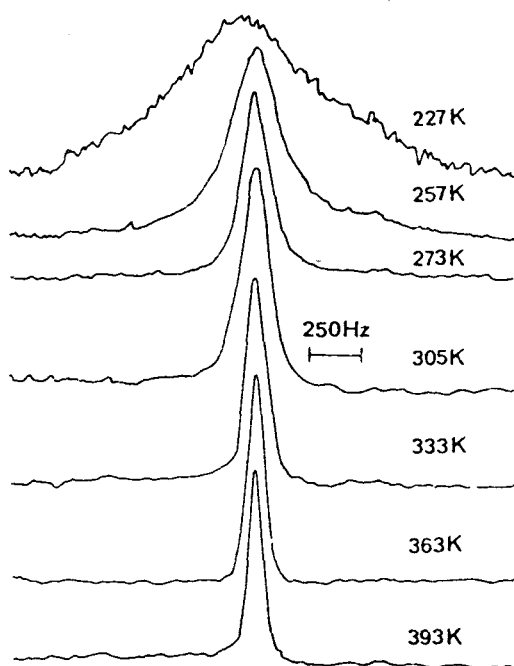


Figure 1-e : Spectres RMN ^{13}C du butanol/NaY à différentes températures $\theta = 0,8$ (6)

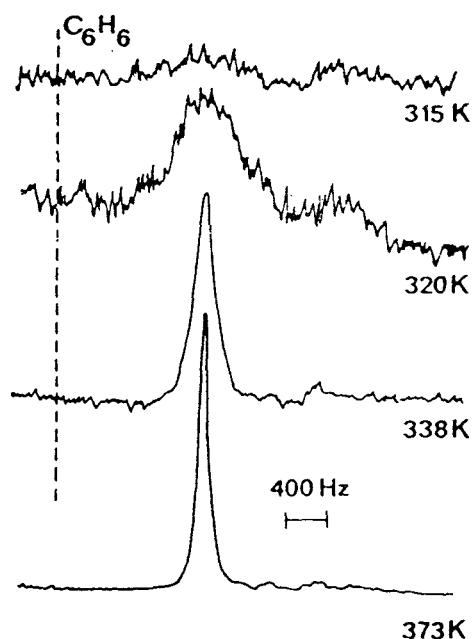


Figure 1-f : Spectres RMN ^{13}C du butanol/NaY à différentes températures $\theta = 1$ (6)

Dans le cas du benzène/zéolithe Na-Y, un complexe se forme entre une molécule de benzène et un ion Na^+ . Tant que le nombre de molécules de benzène reste inférieur au nombre de sites Na^+ (il existe 4 ions Na^+ par cavité), ces molécules peuvent sauter d'un site à un autre et leur mouvement peut être décrit par un temps de corrélation τ_c (des mesures du temps de relaxation T_1 des protons du benzène adsorbé vérifient bien cette hypothèse). Ce temps de corrélation correspond à la durée de vie moyenne des complexes formés et suivant PFEIFER (22), τ_c peut être relié à l'équation d'Eyring relative aux vitesses absolues de réaction (23).

La probabilité pour qu'une molécule saute d'un site à un autre est proportionnelle à la fraction de sites libres à la surface c'est-à-dire $(1 - \theta)$ et τ_c est inversement proportionnel à cette probabilité de saut. Au fur et à mesure que les cavités se remplissent, la probabilité de saut diminue et par conséquent τ_c augmente ainsi que la largeur de raie. Quand tous les sites sont occupés ($\theta = 1$), les molécules qui continuent à s'adsorber forment une phase très mobile proche de l'état liquide et l'on perd alors toute information concernant l'interaction molécule-surface.

En ce qui concerne le butanol adsorbé (figures 1.e et 1.f), MICHEL et coll. attribuent l'élargissement considérable de la raie pour $\theta = 1$ à une diminution brutale de la mobilité de translation moléculaire. En effet, une évaluation du temps de corrélation faite à partir des spectres ^1H donne une valeur de $4 \cdot 10^{-6}$ s à 300 K pour $\theta = 1$ alors que pour le remplissage correspondant à $\theta = 0,8$, une distribution de temps de corrélation compris entre 10^{-8} s et 10^{-10} s est observée. Dans cette étude, il est intéressant de noter que les valeurs de T_2 obtenues par deux méthodes différentes (calcul à partir des largeurs de raies et mesure directe par la méthode de Hahn) coïncident parfaitement tant que la température reste inférieure à 270 K. Au dessus de cette valeur, un écart apparaît, lié probablement à un élargissement inhomogène de la raie.

D'une manière générale, lorsqu'on abaisse la température, les largeurs de raies augmentent à cause de la diminution de mobilité des molécules. Les variations de largeurs de raies avec la température pour des butènes adsorbés sur une zéolithe Na-Ge X(11) montrent une plus grande interaction du butène-2 trans avec la surface (tableau I.c)

	T°C	C1	C2	C3	C4
Butène-1 $\theta = 0,9$	30°	30	30	25	20
	2°	30	30	25	25
	-23°	90	80	45	30
Butène-2, trans $\theta = 0,8$	29°	30	40		
	-15°	65	90		
	-26°	65	120		
	-38°	100	700		
	-59°	300	1300		

Tableau I-c

I.5 CONCLUSION

En conclusion, malgré un nombre assez restreint de résultats, les mesures de largeurs de raies ^{13}C de molécules adsorbées permettent de discuter d'un grand nombre d'informations concernant :

- la mobilité des espèces adsorbées
- l'interaction plus importante d'un ou plusieurs atomes de la molécule avec la surface
- la formation de différentes "phases" à la surface suivant le recouvrement
- l'accessibilité des sites d'adsorption par la mise en évidence d'effets stériques liés à la géométrie moléculaire.

Néanmoins, l'obtention d'informations s'avère parfois difficile car beaucoup de paramètres influencent les largeurs de raies. Il est donc indispensable de fixer un grand nombre de facteurs afin de dégager l'influence de ceux qui sont importants dans le domaine de la catalyse = effet de support, présence de cations différents sur un même solide, étude d'adsorbats différents mais judicieusement choisis sur un même catalyseur, variation du recouvrement à une température donnée... etc...

CHAPITRE I I

ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE A PARTIR DE LA MESURE DES TEMPS DE RELAXATION ET DE L'EFFET N.O.E.

-=0000000=-

II.1 INTRODUCTION

Peu d'études complètes concernant les mesures de temps de relaxation de molécules adsorbées en R.M.N. ^{13}C ont été réalisées et ceci, à cause de la **faible sensibilité du noyau ^{13}C** . En effet, de telles mesures faites pour de faibles recouvrements superficiels nécessitent **l'utilisation de molécules enrichies en ^{13}C** ce qui augmente considérablement le coût des expériences. De plus, certaines molécules enrichies sont difficiles à obtenir et bien souvent, l'enrichissement en carbone 13 n'est réalisable que sur un seul carbone. Malgré ces difficultés, des mesures de T_1 principalement et de facteur N.O.E. ont été réalisées. Un tableau relativement complet de l'ensemble de ces résultats en a été dressé par J.B. NAGY et coll. (2).

Nous allons, dans ce chapitre, essayer de montrer les informations intéressantes qui peuvent être déduites de ces mesures lorsque celles-ci sont possibles.

II.2 COMPARAISON DES VALEURS DE T₁ POUR DES MOLECULES A L'ETAT GAZEUX, LIQUIDE OU ADSORBE

I.D. GAY (5) fut l'un des premiers à mesurer le temps de relaxation longitudinal T₁ du butène-2 trans et de l'acétone adsorbés sur une silice (Tableau II.a)

Adsorbats	θ	T ₁ (s)		T ₂ (s)
Butène-2 trans	1,10	-CH ₃	0,33 ± 0,06	0,09 ± 0,01
		-CH=	0,16 ± 0,03	0,07 ± 0,01
Acétone	0,83	-CH ₃	0,15 ± 0,02	0,07 ± 0,01
		-C=O 	0,09 ± 0,02	0,07 ± 0,01

Tableau II.a

Les valeurs de T₁ pour les molécules adsorbées sont nettement inférieures à celles des molécules à l'état liquide (≈ 10 s). Cette diminution notable de T₁ correspond à **une relaxation plus efficace dans l'état adsorbé**. Relaxation dipôle-dipôle bien meilleure à cause du mouvement plus ralenti à la surface ou relaxation par les impuretés paramagnétiques de la silice ? La question est posée.

D'autre part, des mesures de temps de relaxation T₁ du propène adsorbé dans des zéolithes, en solution ou à l'état gazeux sont rassemblées dans le tableau suivant (Tableau II.b).

A	T ₁ (C1)	T ₁ (C2)	T ₁ (C3)	Ref.
propène gaz		95 ms (20°C) 20 ms (35°C)		(8) (24)
propène en solution dans CDCl ₃	59,9 s	58,7 s	65,2 s	(8)
propène ads/zéolithe Na-Y	0,81 s	1,6 s	0,81 s	(8)
propène ads/zéolithe Na-Y		2 0,3 s		(24)

Pour des alcènes-1 adsorbés sur un gel de silice (12), les T₁ mesurés sont de l'ordre de 2 à 3 s, également très inférieurs à ceux des liquides (≈ 10 s).

Ces différents résultats montrent donc qu'en règle générale :

$$T_1 \text{ liquide} > T_1 \text{ état adsorbé} > T_1 \text{ gaz}$$

Il est alors possible d'imaginer la phase adsorbée comme étant dans un état intermédiaire entre le gaz et le liquide.

Les temps de relaxation beaucoup plus courts observés dans la phase gaz (presque 100 fois moindres qu'à l'état adsorbé) peuvent s'expliquer par un mécanisme de relaxation de spin-rotation. Cette hypothèse est confirmée par un effet N.O.E. égal à 1 pour le propène à l'état gazeux.

A l'état adsorbé dans une zéolithe contenant une quantité négligeable d'espèces paramagnétiques, A.D.H. CLAGUE et coll. (24) supposent que la relaxation n'est pas purement réalisée par interaction dipôle-dipôle (car l'effet N.O.E. observé n'atteint jamais la valeur maximale 3) et qu'un autre processus de relaxation probablement de spin-rotation intervient.

II.3 EFFET DE LA RELAXATION PAR LES IMPURETES PARAMAGNETIQUES

La relaxation par les impuretés paramagnétiques présentes dans la plupart des solides utilisés apparaît dans pratiquement toutes les discussions sur les mécanismes de relaxation. I.D. GAY (5) ne faisait que l'évoquer. D. MICHEL (10) la suggère comme phénomène supplémentaire de relaxation d'un des carbones du butène-1 adsorbé sur une zéolithe Na-Y- (Tableau II.c)

	=CH-	=CH ₂	-CH ₂ -	-CH ₃
T ₁ (exper.) ms.	60	49	56	75
T _{1d} (calc.) ms.	99	49,5	49,5	33

Tableau II.c

Comparaison entre les temps de relaxation T₁ mesurés et les temps de relaxation T_{1d} calculés en supposant un mécanisme purement dipolaire ¹³C - ¹H (10)

Un écart important apparaissant entre le T₁ expérimental et le T_{1d} calculé pour le groupement =CH-, D.MICHEL suggère qu'une interaction C-ion paramagnétique provoque une relaxation plus efficace de ce carbone et montre par là même, une interaction plus forte de ce carbone avec la surface.

Dans le système propène adsorbé sur une zéolithe Na-Y (24), la variation du temps de relaxation longitudinal T₁ avec la concentration en espèces paramagnétiques est clairement démontrée (figure 2.a). La comparaison de ce résultat avec les mesures d'effet N.O.E. effectuées sur les mêmes solides (figure 2.b) montre que pour des (Fe³⁺) > 200 ppm, c'est le mécanisme de relaxation dû à ces impuretés qui prédomine. Un tel effet avait déjà été observé dans l'étude de l'adsorption du ¹³CO₂ sur des tamis moléculaires contenant des concentrations variables de Fe³⁺ ; l'influence de la relaxation par les ions paramagnétiques est la plus importante dans les cages

de petit diamètre ($< 8 \text{ \AA}$) tandis que le mécanisme de spin-rotation l'emporte dans les cages de plus grandes dimensions.

Au fur et à mesure que (Fe^{3+}) diminue, l'effet N.O.E. croît mais n'atteint jamais sa valeur maximale, ce qui semble prouver l'intervention d'un autre mécanisme de relaxation qui pourrait être le spin-rotation.

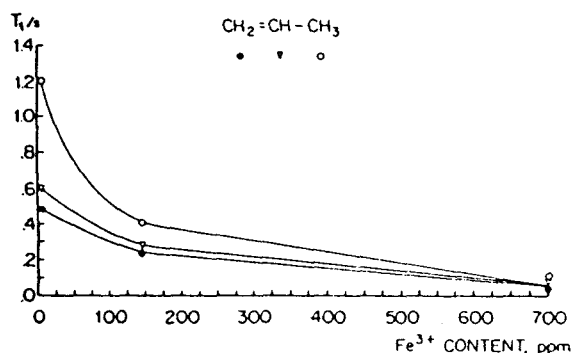


Figure 2-a

Variation de T_1 du propène adsorbé sur une zéolithe en fonction de (Fe^{3+})

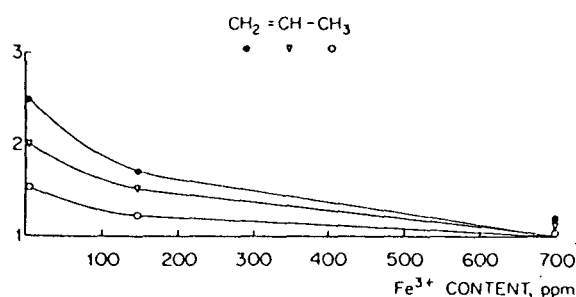


Figure 2-b

Variation du facteur N.O.E. du propène adsorbé sur une zéolithe en fonction de (Fe^{3+})

II.4 INFLUENCE SUR T_1 DE LA PRESENCE DE DIFFERENTS CATIONS A LA SURFACE DES SOLIDES

Les temps de relaxation longitudinale T_1 des différents carbones du propène adsorbé sur des zéolithes de type X ou Y et contenant un des ions suivants : Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+ varient très légèrement avec la nature du cation échangé (24) (figure 2.c).

Par contre, les valeurs des T_1 des carbones des alcènes-1 adsorbés sur un gel de silice diminuent notablement lorsque ce support contient des ions Ag^+ : T_1 passe de quelques secondes à 0,1 s (12). Cette tendance est expliquée par la formation d'un complexe π entre la double liaison oléfinique et les ions Ag^+ à la surface.

II.5 ETUDE DES TEMPS DE RELAXATION EN FONCTION DU RECOUVREMENT DE LA SURFACE ET DE LA TEMPERATURE. ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

Lors de l'adsorption du propène sur des zéolithes Na-Y et Na-X (24), les temps de relaxation de tous les carbones dépendent nettement du recouvrement de la surface (figure 2.c).

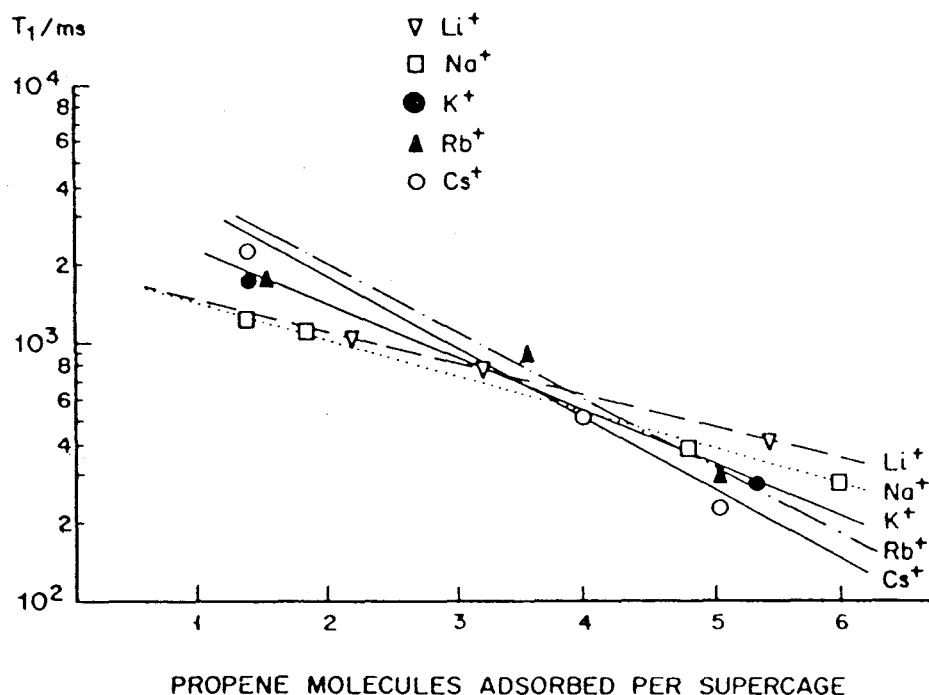


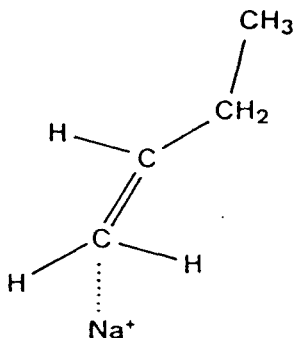
Figure 2-c

Temps de relaxation T_1 du propène adsorbé en fonction du recouvrement.

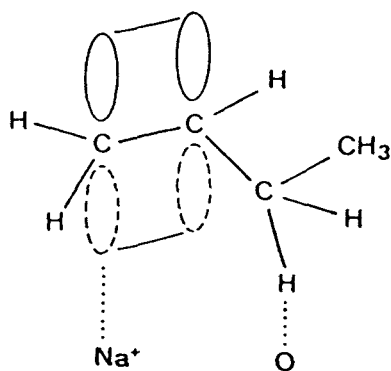
A.D.H. CLAGUE et coll. constatent que la valeur de T_1 est la plus élevée aux faibles recouvrements. Or, précédemment (paragraphe II.2), l'état adsorbé a été décrit comme un état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état liquide, état dans lequel la relaxation intervenait par interaction dipôle-dipôle mais aussi par spin-rotation. Dans cette optique et selon (24), la figure (2.c) laisse à penser qu'à faible θ , le temps de résidence des molécules à la surface est plus long d'où un mouvement moléculaire plus ralenti et une moins grande efficacité du mécanisme de relaxation par spin-rotation. Au contraire, à fort recouvrement, c'est l'inverse qui se produirait.

L'intervention du mécanisme supplémentaire de relaxation par spin-rotation ne semble cependant pas être le cas dans d'autres travaux. Ainsi J.B. NAGY et coll (25) évoquent plutôt une relaxation par l'intermédiaire d'espèces paramagnétiques (ions Fe^{3+}) pour expliquer le fait que les facteurs N.O.E. n'atteignent jamais la valeur 3 lors de l'adsorption de butène-1 et de butène-2 trans sur une zéolithe Na Ge X. Dans cette étude, les temps de corrélation des différents atomes de carbone ont été calculés à partir de mesures de T_1 et de N.O.E. et des modèles d'adsorption proposés. Le tableau (II.d) rassemble les valeurs de T_1 et de facteur N.O.E. concernant le butène-1 adsorbé sur une zéolithe Na Ge X à deux recouvrements et à deux températures. Deux modèles d'adsorption sont proposés :

- l'un, à température ambiante, correspond à la formation d'un complexe- η avec la surface du fait de la mobilité restreinte des carbones 1 et 2 : $T_1(\text{C4}) > T_1(\text{C3}) > T_1(\text{C2}) > T_1(\text{C1})$



- l'autre, à basse température (250 K) correspond à un complexe de type cyclique puisque, à cette température $T_1(\text{C1}) \approx T_1(\text{C3}) < T_1(\text{C2}) \approx T_1(\text{C4})$. La molécule est adsorbée "à plat" sur la surface, l'interaction des quatre carbones avec le solide étant plus importante qu'à 300 K.



T° (K)	recouvrement θ	T ₂ (s) N.O.E.	T ₁ (s) C1	T ₁ (s) C2	T ₁ (s) C3 C4
300	0,5	0,11 (2,2)	0,22 (2,0)	0,33 (2,2)	1,1 (2,2)
	0,9	0,10 (2,2)	0,20 (2,0)	0,41 (2,2)	1,08 (2,2)
250	0,5	0,13 (1,8)	0,32 (1,6)	0,17 (1,9)	0,27 (2,6)
	0,9	(1,7)	0,2 (1,5)	0,14 (1,7)	0,21 (2,6)
		0,18	0,71	0,35	1,32

Tableau II.d

Valeurs de T₁(s) et d'effet N.O.E. pour les carbones du butène-1 adsorbé sur NaGeX (25)

La corrélation des mesures de T₁ et des facteurs N.O.E. permet une étude plus approfondie des mécanismes possibles de relaxation par le calcul de T₁(D-D) = temps de relaxation dipôle-dipôle puis de τ_C(D-D) = temps de corrélation (à condition d'être toujours dans le domaine de rétrécissement extrême). En effet, le facteur N.O.E. η s'écrit :

$$\eta = \frac{\gamma_H}{2\gamma_C} \frac{T_1(\text{exp})}{T_1(\text{D.D})} = 2 \frac{T_1(\text{exp})}{T_1(\text{D.D})}$$

γ_H et γ_C = rapports gyromagnétiques du ¹H et du ¹³C

. Connaissant T₁(D-D), il est alors possible d'évaluer la contribution des autres mécanismes possibles de relaxation puisque :

$$\frac{1}{T_1(\text{exp})} = \frac{1}{T_1(\text{D.D})} + \frac{1}{T_1(\text{autres mécanismes})}$$

L'évaluation du temps de corrélation τ_C dû au mécanisme de relaxation dipôle-dipôle est également possible puisque :

$$\frac{1}{T_1(\text{D.D})} = \frac{n_H \gamma_H^2 \gamma_C^2 \hbar^2}{r_{(C-H)}^6} \tau_{C(\text{D.D})}$$

expression dans laquelle

n_H = nombre de protons liés au carbone

$r_{C-H} = 1,101 \text{ \AA}$ (C aliphatiques)

$r_{C-H} = 1,07 \text{ \AA}$ (C oléfiniques)

Les résultats obtenus par J.B. NAGY et coll. (25) sont présentés dans le tableau II.e)

T°		C1	C2	C3	C4
300K	T ₁ (D.D) en s	0,15	0,32	0,43	1,37
	T ₁ (autres) en s	0,22	0,32	0,65	2,05
	$\tau_{C(D.D)} \times 10.10^s$	1,4	1,3	0,6	0,12
	$\tau_{C(\text{autres})} \times 10.10^s$			1,0	0,13
250K	T ₁ (D.D) en s	0,13	0,13	0,16	0,20
	T ₁ (autres) en s	0,11	0,11	0,13	0,80
	$\tau_{C(D.D)} \times 10.10^s$	1,6	0,8	1,5	0,88
	$\tau_{C(\text{autres})} \times 10.10^s$				1,9

Tableau II.e

Valeurs de T₁(D.D) et $\tau_{C(D.D)}$ calculés à partir des mesures expérimentales de T₁ et du facteur N.O.E. pour le butène-1 adsorbé sur une zéolithe.

Ces résultats permettent bien de confirmer les molèles proposés précédemment. En effet, à 300 K, c'est le mouvement des carbones 1 et 2 qui est représentatif du mouvement moléculaire ($\tau_{C D-D} = 1,3.10^{-10}$ s). C'est la rotation interne du groupement éthyle qui explique les plus faibles valeurs de $\tau_{C D-D}$ pour les carbones 3 et 4. Par contre, à 250 K, les temps de corrélation $\tau_{C D-D}$ des carbones 1 et 3 sont pratiquement égaux : ce sont donc eux qui interagissent préférentiellement avec la surface. La mobilité plus importante

du carbone 2 s'explique par un mouvement de flip-flop autour de l'axe C(1)-C(3).

Les valeurs des facteurs N.O.E. sont toutes proches de 2 et n'atteignent jamais la valeur maximale de 3. Ceci est un fait général dans le cas des molécules adsorbées (6). Bien que l'interaction dipolaire C-H constitue très certainement le principal mécanisme de relaxation, les valeurs toujours inférieures à 3 pour le facteur N.O.E. sont liées soit à une mobilité restreinte des molécules à la surface, soit à l'intervention d'autres mécanismes de relaxation (spin-rotation ou relaxation paramagnétique). J.B. NAGY et coll. excluent la relaxation par spin-rotation (S.R) car les résultats expérimentaux montrent que pour la température la plus élevée, la relaxation est moins efficace (ce serait le contraire s'il s'agissait du mécanisme S.R.). Ils supposent donc l'intervention d'une relaxation due aux impuretés paramagnétiques.

Il convient de noter que les valeurs plus élevées des facteurs N.O.E. pour le groupement méthyle (Tableau II.d) sont dus à la rotation interne de ce groupement provoquant une relaxation plus intense (26). Le calcul des barrières de rotation de ce groupement à partir de la loi d'Arrhénius permet en outre de montrer que l'effet d'encombrement stérique de ce $-CH_3$ apparaît dans le cas du complexe cyclique.

Une démarche pratiquement similaire est suivie par J. TABONY et coll. (14) qui étudient l'adsorption du néopentane sur TiO_2 entre 80 et 300 K. Les valeurs de T_1 (D.D) sont calculées à partir de T_1 (exp) et des facteurs N.O.E. et sont utilisés pour déterminer les coefficients de diffusion de rotation. Les résultats montrent une adsorption orientée du néopentane vis-à-vis de la surface : le tripode est situé perpendiculairement à la surface soit vers le haut, soit vers le bas.

En fait, la réalisation d'une étude complète des temps de relaxation et des facteurs N.O.E. en R.M.N. ^{13}C nécessite l'utilisation de molécules enrichies. Les travaux de D. MICHEL et coll. (6) le montrent bien. Ces auteurs ont étudié l'adsorption de butanol (enrichi en ^{13}C à 50% sur le carbone portant la fonction alcool) sur des zéolithes Na-Y à un recouvrement $\theta = 0,8$ et mesuré les temps de relaxation T_1 et T_2 en fonction de la température. La figure (2-d) présente un

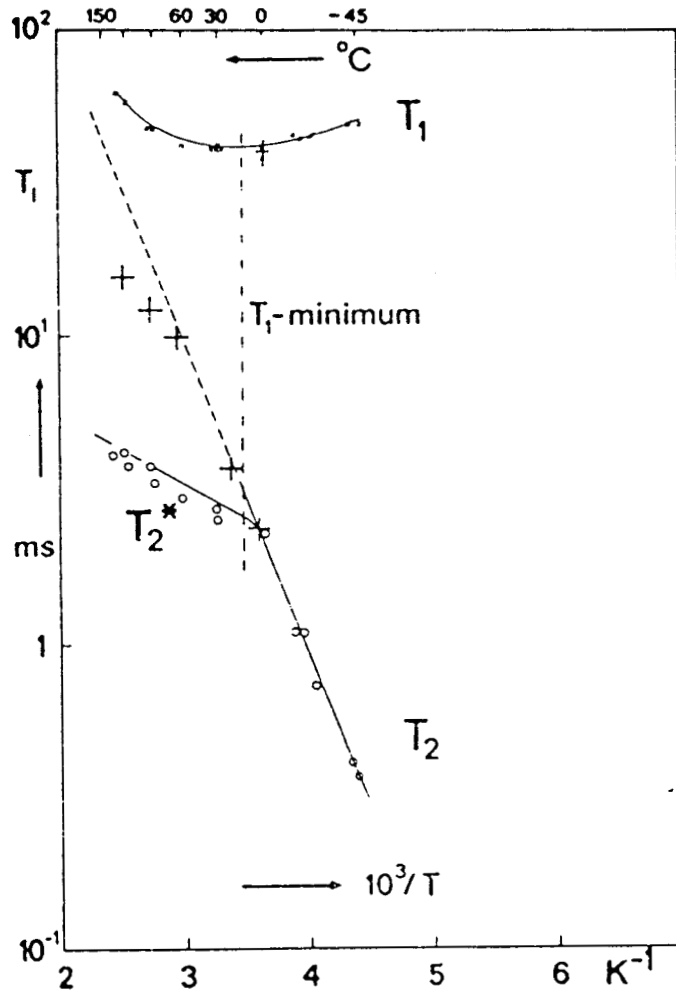


Figure 2-d

Temps de relaxation RMN ^{13}C du butanol en fonction de la température pour un remplissage = 0.8 (6)

minimum de T_1 aux alentours de 286 K et un rapport (T_1/T_2) minimum voisin de 9. Or théoriquement, au minimum de T_1 , la valeur du rapport T_1/T_2 est beaucoup plus faible. J.B. NAGY (2) obtenait lui aussi un rapport $T_1/T_2 \approx 10$ au voisinage de T_1 (minimum) dans l'adsorption du butène-1 sur une zéolithe. La valeur élevée de (T_1/T_2) min. peut s'expliquer à l'aide d'un modèle utilisant une distribution de temps de corrélation (22-b). Dans ce cas, la fonction de densité spectrale s'écrit :

$$j(\omega) = \psi(\tau) \frac{\tau^C}{1 + \omega_I \tau^C} d\tau_C \quad (1)$$

$\psi(\tau_C)$ = fonction de distribution des temps de corrélation
 ω_I = fréquence de Larmor du noyau ^{13}C

La fonction de distribution utilisée par D. MICHEL (6) est de type Gaussienne à cause de la symétrie de la courbe $T_1 = f(1/T)$ près du minimum de T_1 . L'équation (1) devient après calcul :

$$\omega_I j(x) = f(x) = \frac{1}{\pi^{1/2}} \frac{e^{-u}}{e^{(-\beta u + x)} + e^{(+\beta u + x)}} du$$

dans laquelle $x = \ln(\omega_I \tau_{cm})$ avec τ_{cm} = temps de corrélation moyen.

Les valeurs $f(x)$ obtenues sont reportées dans les expressions permettant de calculer les vitesses de relaxation $1/T_1$ et $1/T_2$ (cf Annexe Relaxation). Ces dernières sont ensuite comparées avec les valeurs expérimentales et ajustées par l'intermédiaire du coefficient β . Les calculs effectués ici permettent d'obtenir $\tau_{cm} = 4.10^{-9}$ s. La distribution des temps de corrélation irait de 8.10^{-8} s à 2.10^{-10} s.

Ces résultats prouvent que la majorité des molécules adsorbées se trouve dans un état aussi éloigné de l'état liquide que de l'état cristal moléculaire. La relaxation se fait pour ainsi dire exclusivement par le couplage dipolaire carbone-protons adjacents. Le facteur N.O.E. mesuré n'atteint jamais

sa valeur maximale de 2,98 mais ceci est dû selon D. MICHEL à la mobilité restreinte des molécules adsorbées.

Enfin, la large distribution des temps de corrélation est liée soit à une hétérogénéité des sites superficiels, soit à un remplissage différent dans les cavités de la zéolithe. C'est cette dernière hypothèse qui est retenue par D. MICHEL et coll. (6) : ceux-ci s'appuient sur le fait qu'à $\theta = 1$, les temps de corrélation augmentent fortement ($\tau_C = 4.10^{-6}$ s à 300 K calculé à partir du T_2 du 1H) à cause de la brusque diminution de la mobilité translationnelle des molécules.

II.6 CONCLUSION

Les mesures des temps de relaxation et des facteur N.O.E. en R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées montrent que :

- la phase adsorbée se trouve dans un état intermédiaire entre état liquide et état gazeux

- **des modèles d'adsorption** peuvent être proposés en se fondant sur les valeurs des T_1 des différents carbones à l'intérieur d'une molécule.

- l'analyse des mécanismes de relaxation fait apparaître **le couplage dipolaire $^{13}C-^1H$ adjacents** comme le phénomène de **relaxation prédominant** (voire parfois exclusif). Des mécanismes supplémentaires (spin-rotation ou couplage avec les impuretés paramagnétiques) sont toutefois possibles.

- la valeur du **facteur N.O.E.** toujours inférieure à sa valeur maximale (≈ 3) est due à **une mobilité restreinte** des molécules pour certains, à **des phénomènes supplémentaires de relaxation** pour d'autres.

Enfin, une étude complète de la dynamique moléculaire par le calcul des temps de corrélation nécessite des mesures de T_1 et T_2 en fonction de la température. Dans le cas des molécules adsorbées à faible recouvrement, ceci ne peut être envisagé qu'en utilisant des molécules enrichies en ^{13}C .

- (1) D. GESCHKE
Z. Phys. Chem. 249, 125 (1972)
- (2) J.B. NAGY, G. ENGELHARDT, D. MICHEL
Adv. Colloid. Interf. Sci., 23, 67 (1985)
- (3) H. PFEIFER, W. MEILER, D. DEININGER
Annual Reports on N.M.R. Spectroscopy, Vol. 15, 291 (1983)
- (4) A. ABRAGAM
"Les Principes du Magnétisme nucléaire" P.U.F. (1961)
- (5) I.D. GAY
J. Phys. Chem. 78, 38 (1974)
- (6) D. MICHEL, H. PFEIFER, J. DELMAU
J. Mag. Res. 45, 30 (1981)
- (7) I.T. ALI, I.D. GAY
J. Phys. Chem. 85, 1251 (1981)
- (8) D. DENNEY, V.M. MASTIKHIN, S. NAMBA, J. TURKEVICH
J. Phys. Chem. 82, 1752 (1978)
- (9) I.D. GAY, J.F. KRIZ
J. Phys. Chem. 79, 2145 (1975)
- (10) D. MICHEL
Surf. Sci. 42, 453 (1974)
- (11) a) M. GUELTON, J.B. NAGY, C. BREVARD, E.G. DEROUANE
résultats non publiés

- b)E.G. DEROUANE, J.B. NAGY
ACS Symposium Séries 348
"Catalytic Materials : Relationship between structure and reactivity"
(T.E. Whyte et al. eds), June 13-16, 1983 San Francisco, p. 101
- (12) M.TAKASUGI, N. WATANABE, Y. UJIHIRA
Z. Anal. Chem. 315, 502 (1983)
- (13) V. Yu. BOROVKOV, W.K. HALL, V.B. KAZANSKI
J. Catal. 51, 437 (1978)
- (14) J. TABONY, S.J. ROSER
Mol. Physics 44 (2), 329 (1981)
- (15) D. SLOTFELDT-ELLINGSEN, B. BIBOW, B. PEDERSEN
"Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" (J. Fraissard - H.A. Resing eds) (Menton - 1979) p. 571
- (16) P..SCOTT, N.C. ROL, A.D.H. CLAGUE, A.E. WILSON
Appl. Surf. Sci. 10, 333 (1982)
- (17) I.D.GAY, S. LIANG
J. Catal. 44, 306 (1976)
- (18) A.D.H. CLAGUE
"5 th Intern. Meeting on N.M.R. Spectroscopy" Exeter (1981)
- (19) J.B. NAGY, M. VAN EENOO, E.G. DEROUANE, J.C. VEDRINE
"Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" (J. Fraissard - H.A. Resing eds) (1980) p. 591.
- (20) H.KNÖZINGER, H. STOLZ
Ber. Bunsenges. 75, 1055 (1971)
- (21) E.G. DEROUANE, J. FRAISSARD, J.J. FRIPIAT, W.E. STONE
Catal. Rev. 7, 121 (1972)

- (22) H. PFEIFER
- a) "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" ACS Symposium Series, p. 36 American Chemical Society, Washington D.C. (1976)
 - b) "N.M.R.-Basic Principles and Progress". Springer Vol. 7, p.53 Publishers, New-York (1972).
- (23) K.J.LAIDLER
- "Chemical Kinetics" - London (1965)
- (24) A.D.H. CLAGUE, I.E. MAXWELL, J.P.C.M. VAN DONGEN, J. BINSMA
- Appl. Surf. Sci., 1, 288 (1978)
- (25) J.B.NAGY, M. GUELTON, E.G. DEROUANE
- "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" (J. Fraissard - H.A. Resing eds) (1980) p. 583
- (26) J.R.LYERLA Jr, G.C. LEVY
- "Topics in Carbon.13 N.M.R. Spectroscopy" Vol. 1, G.C. Levy eds, Wiley, New-York p. 79 (1974).

A N N E X E I - 1

A N N E X E I - 1

PHENOMENES DE RELAXATION EN R.M.N.

-=0000000=-

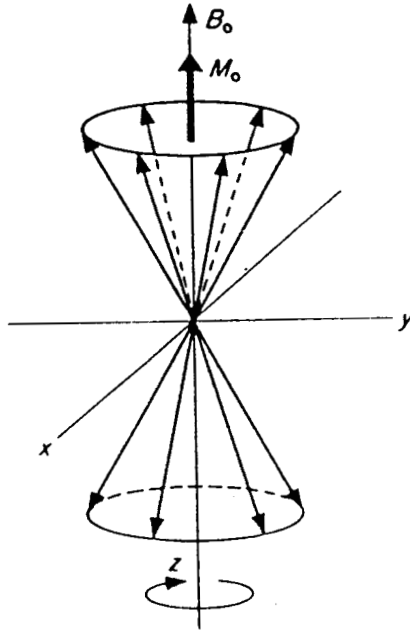
I. INTRODUCTION

La relaxation magnétique nucléaire est reconnue comme étant l'une des méthodes les plus puissantes permettant la résolution des problèmes de dynamique moléculaire. Toutefois, les concepts théoriques utilisés pour décrire ce phénomène sont fondamentalement différents de ceux utilisés pour la description d'autres paramètres R.M.N. tels la constante d'écran ou la constante de couplage. Selon REISSE (1), "la relaxation qu'elle soit d'énergie ou de phase est une propriété d'ensemble du système de spins en interaction avec le monde extérieur ; sa description relève de la thermodynamique statistique hors équilibre de systèmes fermés". Par conséquent, la relaxation peut être définie comme "un retour à l'équilibre d'un système qui a été légèrement perturbé par un changement imposé de l'une de ses variables d'état" (2).

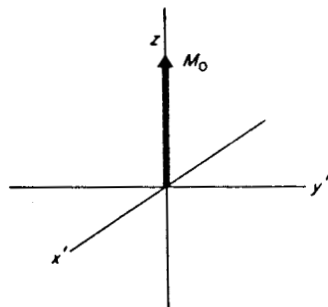
II. RAPPELS SUCCINCTS CONCERNANT LA SPECTROSCOPIE R.M.N.
PULSEE A TRANSFORMEE DE FOURIER

En spectroscopie R.M.N., le système de spins est polarisé par le champ magnétique appliqué \vec{B}_0 et tourne autour de la direction de celui-ci à une

vitesse angulaire $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ (ν_0 étant la fréquence de Larmor $= (\gamma/2\pi) B_0$ avec γ = rapport gyromagnétique du noyau considéré).

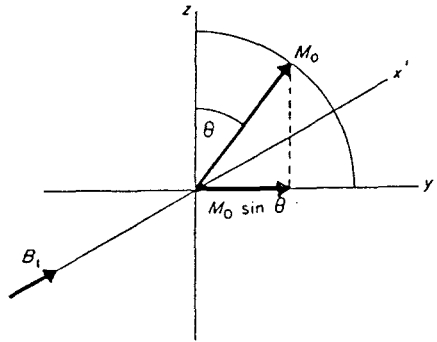


Cette description est réalisée dans un trièdre de référence (ou du laboratoire). Très souvent, on utilise un référentiel tournant c'est-à-dire un système d'axes secondaires $x'Oy'z'$ tournant à la vitesse ω_0 par rapport au système $xOyz$. Dans ce référentiel tournant, le système de spins apparaît donc fixe.



En R.M.N. pulsée à transformée de Fourier, après polarisation dans le champ \vec{B}_0 , le système de spins est soumis pendant un temps t_p à une impulsion R.F. B_1 intense qui excite tous les spins à la fois et les fait tourner dans le plan $z'Oy'$ autour de l'axe Ox' d'un angle θ tel que :

$$\theta = \gamma B_1 t_p \quad (\theta = \text{angle de pulse})$$

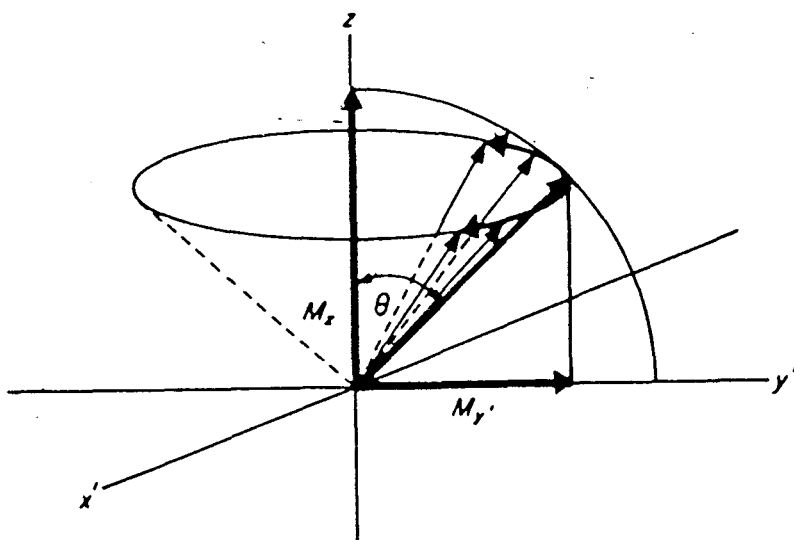


La composante de l'aimantation totale M_0 dans le plan $x'Oy'$ peut alors être détectée suivant généralement la direction Oy' .

III. PHENOMENES DE RELAXATION

Après l'application de l'impulsion R.F., les différents processus de relaxation entrent en jeu. Les noyaux reviennent à l'équilibre de Boltzmann initial en restituant l'énergie apportée par l'impulsion R.F. Cette relaxation est réalisée suivant deux processus :

- la relaxation longitudinale ou spin-réseau qui caractérise le retour de la composante M_z de \vec{M} à sa valeur d'équilibre
- la relaxation transversale ou spin-spin qui caractérise le retour des composantes M'_x et M'_y de \vec{M} à leurs valeurs d'équilibre



Ces deux processus s'expriment mathématiquement dans les équations de Bloch :

$$\frac{d M_z}{dt} = - \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

$$\frac{dM'_x}{dt} = - \frac{M'_x}{T_2} \quad \text{et} \quad \frac{dM'_y}{dt} = - \frac{M'_y}{T_2}$$

équations dans lesquelles :

T_1 = temps de relaxation longitudinale ou spin-réseau

T_2 = temps de relaxation transversale au spin-spin

La relaxation longitudinale (T_1) se fait par l'écoulement de l'énergie emmagasinée par le système de spins vers le réseau : ceci est réalisé par l'interaction des spins avec les champs fluctuants dans le réseau à la fréquence de Larmor. T_1 comporte donc des informations sur la dynamique moléculaire.

Toutefois, avant que tous les noyaux soient revenus à leur état d'équilibre dans le champ \vec{B}_0 , les spins peuvent échanger de l'énergie entre eux et un déphasage apparaîtra entre les spins (certains tournant plus rapidement, d'autres plus lentement). Ce phénomène apparaît lorsque les noyaux ne sont pas soumis exactement au même champ.

$$\vec{B}_{\text{subi}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{locaux}} + \vec{B}_{\text{aimant}}$$

Il faut cependant remarquer que nécessairement $T_2 \ll T_1$: quand la relaxation est complète suivant Oz, il ne peut plus exister de composantes de \vec{M} dans le plan x'Oy'.

IV. MECANISMES DE RELAXATION SPIN-RESEAU DANS LE CAS DU NOYAU ^{13}C

Tous les mécanismes mettent en jeu des champs magnétiques fluctuants au niveau du noyau qui relaxe ou près de celui-ci.

L'interaction entre le noyau ^{13}C et le réseau se traduit en vitesse de relaxation R

$$R_1 = \frac{1}{T_1} = A^2 f(\tau_c)$$

A^2 représente l'intensité du couplage spin-réseau

τ_c est le temps de corrélation moléculaire qui peut être défini comme le temps moyen entre collisions moléculaires pour un mouvement de translation ou le temps moyen nécessaire à la molécule pour qu'elle se réoriente d'un angle de 2π radian (cf Annexe I-2).

Pour le noyau ^{13}C qui possède un spin 1/2, quatre mécanismes de relaxation spin-réseau sont susceptibles d'intervenir :

- la relaxation dipôle-dipôle (D.D.)
- la relaxation par spin-rotation (S.R.)

- la relaxation par anisotropie de glissement chimique (C.S.A.)
- la relaxation scalaire (S.C.)

Le temps de relaxation global T_1 est donc égal à

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1(\text{D.D.})} + \frac{1}{T_1(\text{S.R.})} + \frac{1}{T_1(\text{C.S.A.})} + \frac{1}{T_1(\text{S.C.})}$$

IV.1 Relaxation par interaction dipôle-dipôle

C'est la source de relaxation principale pour les noyaux de spin 1/2. Dans le cas du ^{13}C , elle se fait par l'intermédiaire d'un noyau directement lié au carbone (le plus souvent, il s'agira d'un proton).

Le champ magnétique $H_{\text{D.D.}}$ créé au niveau du noyau ^{13}C est égal à :

$$H_{\text{D.D.}} = \frac{\gamma_{\text{H}} h}{4\pi r_{\text{C-H}}^3} (3\cos^2 \theta - 1)$$

$r_{\text{C-H}}$ = distance $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$

γ_{H} = rapport gyromagnétique du proton

θ = angle de la liaison C-H avec le champ \vec{B}_0

Les oscillations de $H_{\text{D.D.}}$ sont à l'origine de la relaxation D.D. Si l'on se trouve dans la zone de rétrécissement extrême (c'est-à-dire $\omega_0 \tau_c \ll 1$) et toujours pour des carbones protonés, on obtient :

$$\frac{1}{T_1(\text{D.D.})} = (\gamma_{\text{C}} \gamma_{\text{H}} h)^2 \tau_c \frac{\Sigma}{N} \frac{1}{r_{\text{C-H}}^6}$$

(N = nombre de protons directement liés au ^{13}C). La vitesse de relaxation D.D. étant inversement proportionnelle à r^6 diminue très vite avec la distance et ne sera importante que pour les protons directement liés au noyau étudié.

Il faut cependant remarquer que la description quantitative de la relaxation D.D. est beaucoup plus complexe quand le mouvement de la molécule n'est plus totalement isotrope et ne peut plus être décrit par un seul temps de corrélation τ_C (c'est par exemple le cas d'une molécule possédant un groupement méthyle animé d'une rotation rapide par rapport au mouvement global de la molécule -) (3).

IV.2 Relaxation par spin-rotation

C'est le deuxième mécanisme par son importance (derrière la relaxation D.D.) dans la relaxation des noyaux de spin 1/2. Il s'effectue par l'intermédiaire des fluctuations des champs magnétiques liées aux variations du moment magnétique moléculaire (généralisé par le mouvement des atomes à l'intérieur de la molécule).

Suivant le mécanisme S.R., la vitesse de relaxation s'exprime par :

$$\frac{1}{T_1(\text{S.R.})} = \frac{2IkT}{3\hbar^2} (2C_{\perp}^2 + C_{\parallel}^2) \tau_{\text{S.R.}}$$

I = moment d'inertie de la molécule

T = température absolue

C = constante de couplage de spin-rotation

$\tau_{\text{S.R.}}$ = temps de corrélation de spin-rotation

Si $T <$ température d'ébullition du liquide, $\tau_{\text{S.R.}}$ est relié à τ_C par :

$$\tau_{\text{S.R.}} \cdot \tau_C = \frac{1}{6kT}$$

Par conséquent, si on augmente la température, $T_1(\text{D.D.})$ augmente alors que $T_1(\text{S.R.})$ doit décroître. De plus, si une relaxation est purement S.R., T_1 doit décroître linéairement avec la température. Si tel n'est pas le cas, c'est que d'autres mécanismes de relaxation interviennent.

Le mécanisme S.R. sera donc important en phase gaz. Dans le cas de molécules organiques, il est forcément important pour les carbones quaternaires.

IV.3 Relaxation par anisotropie de glissement chimique et couplage scalaire

En général, ces deux mécanismes sont de peu d'importance en R.M.N. ^{13}C de molécules adsorbées.

IV.4 Relaxation par le biais d'espèces paramagnétiques

La présence d'oxygène dissous (dans les solutions) ou d'impuretés paramagnétiques (dans les solides sur lesquels on adsorbe une molécule par exemple) influence fortement les temps de relaxation. En effet, un électron célibataire produira un champ magnétique local qui pourra fluctuer avec le mouvement moléculaire et ainsi provoquer une relaxation. Or, le rapport gyromagnétique de l'électron est 657 fois plus élevé que celui du proton. Par conséquent, la relaxation dipolaire noyau-électron est un processus de relaxation bien plus efficace que la relaxation D.D. décrite précédemment entre ^{13}C - ^1H .

De très faibles quantités d'espèces paramagnétiques suffisent pour provoquer cette relaxation. Toutefois, cet effet est inversement proportionnel à r^6 et donc ne sera important que pour un noyau ^{13}C proche d'un centre paramagnétique.

V. EFFET N.O.E. (NUCLEAR OVERHAUSER EFFECT) ET RELATION AVEC LA RELAXATION DIPOLAIRE (D.D.)

Généralement, les spectres R.M.N. ^{13}C sont enregistrés après découplage des protons afin d'avoir une seule raie pour chaque carbone appartenant à la molécule étudiée. L'utilisation de ce découplage des protons (découplage par bruit) produit un effet important sur l'intensité des raies = c'est l'effet N.O.E.

Lorsque la relaxation est purement dipolaire $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, les spectres R.M.N. ^{13}C découplés des protons par irradiation "large bande" présentent une augmentation relative des signaux par rapport aux spectres non découplés d'un facteur $\eta_{\text{max}} = 1,988$. Dans ce cas, l'intensité du signal devient :

$$1 + \eta_{\text{max}} = 2,988 \quad (\text{avec } \eta_{\text{max}} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{2\gamma_{\text{C}}})$$

Cet effet est décrit de manière théorique dans tous les livres classiques de R.M.N. (3,4,5). Il faut retenir que :

- la valeur maximale du facteur N.O.E. η c'est-à-dire 1,988 pour $^{13}\text{C}-(^1\text{H})$ ne peut être obtenue que si la relaxation est purement D.D. Si d'autres processus de relaxation interviennent, le N.O.E. observé sera inférieur à 1,988.

En conséquence, la mesure de η permet de déterminer la contribution du mécanisme D.D. à la relaxation.

$$\% \text{ relaxation D.D.} = \frac{\eta \text{ observé}}{1,988} \times 100$$

et

$$T_1(\text{D.D.}) = T_1(\text{observé}) \times \frac{1,988}{\eta \text{ observé}}$$

- les atomes de carbone qui ne sont pas relaxés par un mécanisme purement D.D. apparaîtront dans le spectre avec une intensité relativement faible.

- (1) J. REISSE
CONFÉRENCE G.E.R.M. VIII - La Grande Motte (1984)
- (2) J.E. LEFFLER, E. GRUNWALD
"Rates and Equilibria of Organic Reactions" J./ Wiley, New-York (1963)
- (3) D. SHAW
"Fourier Transform N.M.R. Spectroscopy" Elsevier - Amsterdam (1976)
- (4) R.J. ABRAHAM, P. LOFTUS
"Proton and Carbon-13 N.M.R. Spectroscopy" Heyden - London (1978)
- (5) F.W. WEHRLI, T. WIRTHLIN
"Interpretation of Carbon-13 N.M.R. Spectra" Heyden - London (1980)

A N N E X E I - 2

A N N E X E I - 2

TEMPS DE CORRELATION

-=00000000=-

Dans le processus d'adsorption, l'échelle des temps apparaît dans la fonction d'autocorrélation

$$G(\tau) = \langle f(t) f^*(t + \tau) \rangle$$

dans laquelle $f(t)$ est une fonction aléatoire qui doit contenir les informations concernant les mouvements moléculaires (translation, rotation).

La réorientation de la molécule peut se faire par un mouvement rotationnel ou par le biais de sauts de translation et la fonction $G(\tau)$ s'écrit alors :

$$G(\tau) = k \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right)$$

avec τ_c = temps de corrélation c'est-à-dire soit le temps entre 2 sauts moléculaires, soit le temps nécessaire pour que la molécule se réoriente d'un angle de 2π rad. Dans le cas où les deux mouvements (rotation et translation) s'effectuent à des fréquences différentes, $G(\tau)$ doit s'écrire :

$$G(\tau) = k_d \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_d}\right) + k_r \left(\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right)\right)$$

τ_d = temps de corrélation de diffusion

τ_r = temps de corrélation de rotation

Le temps de corrélation τ_c peut être déterminé par spectroscopie R.M.N. (10^{-10} s $<$ τ_c $<$ 10^{-4} s) par l'intermédiaire de la mesure du temps de relaxation T_1 puisque la vitesse de relaxation T_1^{-1} est proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction G à la fréquence de résonance ω .

$$\frac{1}{T_1} \sim \int_0^{\infty} G(\tau) \cos \omega \tau d\tau$$

$$\frac{1}{T_1} \sim k \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

Le temps de corrélation τ_c définit l'échelle de temps des phénomènes qui produisent la relaxation.

- (1) H. PFEIFER
"N.M.R. Basic Principles and Progress" Vol. 7, p. 53 (1972)

- (2) H.A. RESING
"Advances in Molecular Relaxation Processes" Elsevier - Amsterdam p.
109.

A N N E X E I - 3

A N N E X E I - 3

GLISSEMENTS CHIMIQUES DE FREQUENCE

-=0000000=-

I. DEFINITION

Quand une molécule contenant le noyau étudié est placée dans un champ magnétique, le noyau en question voit un champ légèrement différent du champ appliqué à cause de l'effet d'écran dû aux électrons se trouvant à l'intérieur de la molécule. La différence entre le champ ressenti par le noyau et le champ appliqué s'appelle le blindage nucléaire.

Par définition, le glissement chimique s'exprime par :

$$\delta = \frac{\nu \text{ échantillon} - \nu \text{ référence}}{\text{fréquence oscillateur (Hz)}} \times 10^6$$

II. THEORIE DANS LE CAS DE MOLECULES ADSORBEES

La théorie générale sur les glissements chimiques de fréquence a été développée de manière très complète en particulier par STOTHERS (1).

Dans le cas de molécules adsorbées à la surface d'un solide, le blindage nucléaire peut être décomposé en :

$$\sigma = \sigma_m + \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma'$$

1) Contribution diamagnétique σ_{dia}

Elle est donnée par la formule de Lamb

$$\sigma_{\text{dia}} = \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i (r_i^{-1})$$

dans laquelle r_i : distance moyenne de l'électron i au noyau.

Ce terme est dû à la circulation isotrope d'électrons autour du noyau, circulation produisant un champ local qui suivant la règle de Lenz s'oppose au champ appliqué H_0 . Pour obtenir la résonance, il est nécessaire de se placer dans un champ plus élevé.

Plus la densité électronique près du noyau est importante plus ce terme σ_{dia} est grand et le glissement vers les hauts champs n'en sera que plus élevé .

2) Contribution paramagnétique σ_{para}

Elle est donnée en valeur par la formule de KARPLUS et POPLE (2)

$$\sigma_{\text{para}} = - \frac{e^2 h^2}{2m^2 c^2 \Delta E} \langle r^{-3} \rangle_{2p} (Q_{NN} + \sum_{B \neq N} Q_{NB})$$

ΔE = écart énergétique moyen entre état excité et état fondamental

r = rayon d'une orbitale 2p

termes Q = éléments de matrice densité de charge et ordre de liaison

Ce paramagnétisme est induit par la circulation d'électrons autour du noyau mais une circulation anisotrope (électrons 2p par exemple).

Cette contribution est opposée en signe à celle due au diamagnétisme.

3) Contribution due au milieu (σ_{milieu} ou σ_{m})

Dans la détermination de δ pour des molécules adsorbées sur des solides, il n'est pas possible d'utiliser une référence interne. Par conséquent, pour obtenir la valeur intrinsèque du glissement chimique, il est nécessaire d'évaluer l'effet sur le glissement chimique observé dû à la susceptibilité magnétique du système adsorbat-solide.

J.L. BONARDET et J. FRAISSARD (3) ont décrit une méthode permettant d'évaluer cette susceptibilité magnétique X_v à partir des mesures de R.M.N. Le champ magnétique agissant sur un noyau donné peut alors s'écrire :

$$H_i = (1 + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha_i + k_i \right) X_v - \sigma_i) H_0$$

α_i = facteur de désaimantation

$k_i X_v H_0$: champ magnétique local

σ_i = constante d'écran

$$\text{Le glissement chimique mesuré est } \delta_{\text{obs}} = \frac{H_{\text{référence}} - H_{\text{échantillon}}}{H_0}$$

alors que réellement il est égal à :

$$\delta_{\text{réel}} = \sigma_{\text{réf}} - \sigma_{\text{éch}}$$

d'où

$$\delta_{\text{réel}} = \delta_{\text{obs}} + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha + k \right) (X_v_{\text{réf}} - X_v_{\text{éch}})$$

Si le mouvement des molécules est suffisamment rapide et isotrope, l'influence du champ local est moyenné donc $k = 0$.

Par ailleurs, $X_v(\text{échantillon}) = (1 - p) X_v(\text{solide}) + p(X_v(\text{adsorbat}))$, p représentant la fraction de molécules adsorbées en volume.

Si l'on extrapole δ_{obs} à recouvrement nul ($p \rightarrow 0$), on obtient par conséquent :

$$\delta_{\text{réel}} = \delta_{\text{obs}} + \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha \right) (X_{\text{V}}(\text{réf}) - X_{\text{V}}(\text{solide}))$$

En choisissant l'état gazeux de l'adsorbat comme référence ($X_{\text{V}}(\text{réf}) = 0$) et en supposant que $\delta_{\text{réel}} \approx 0$, on obtient :

$$\delta_{\text{obs}} = \left(\frac{4\pi}{3} - \alpha \right) X_{\text{V}}(\text{solide})$$

relation à partir de laquelle on peut calculer la susceptibilité X_{V} du solide.

La principale critique de la méthode est l'hypothèse selon laquelle $\delta_{\text{réel}} \approx 0$. Cette hypothèse apparaît correcte dans le cadre de la R.M.N. ^1H mais plus discutable en R.M.N. ^{13}C où les interactions de type Van der Waals produisent des déplacements chimiques plus importants que ceux dus à la susceptibilité macroscopique (4).

- (1) J.B. STOTHERS
"Carbon 13 N.M.R. Spectroscopy" Acad. Press (N.Y.) 1972
- (2) J.A. POPLE
Mol. Phys. 7, 301 (1964)
- (3) J.L. BONARDET et J. FRAISSARD
J. Mag. Reson. 22, 543 (1976)
- (4) H. PFEIFER, W. MEILER, D. DEININGER
"Annual Reports ou N.M.R." Vol. 15 (1983) p. 291

A N N E X E I - 4

A N N E X E I - 4

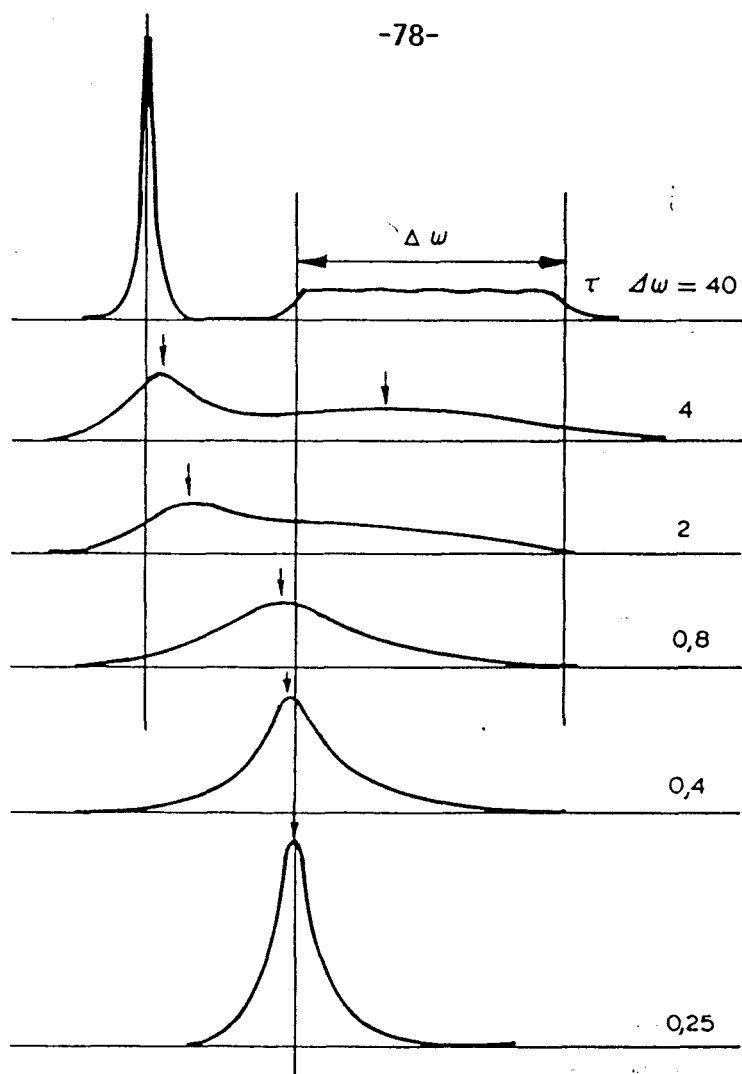
EFFETS D'ECHANGE

-=000O000=-

I. DEFINITION

Dans les systèmes adsorbat-solide, les noyaux étudiés se trouvent bien souvent dans des régions différentes, des états différents, des sites différents à cause de l'hétérogénéité des surfaces. Par conséquent, un noyau donné n'aura pas le même environnement qu'un autre et ses caractéristiques (mobilité, fréquence de résonance, temps de relaxation) dépendront du site ou de la région où il se trouve. Ainsi dans le domaine de la catalyse, les molécules d'adsorbat réagiront différemment suivant les forces respectives des sites d'adsorption (sites de physisorption - sites de chimisorption) ou suivant la porosité du solide.

S'il n'y avait pas d'échange entre les molécules adsorbées dans des régions différentes, le spectre observé serait la superposition de plusieurs spectres caractéristiques des molécules de chaque région d'où un élargissement considérable des raies et une quasi-impossibilité de leur exploitation. Heureusement, la plupart du temps un échange intervient entre les molécules adsorbées dans ces différentes régions et c'est la vitesse d'échange qui va conditionner la forme, la largeur et la position des raies dans le spectre (figure1).



II. HISTORIQUE

ZIMMERMANN et BRITTIN (1,2) ont été les premiers à introduire un modèle d'échange rapide s'appliquant aux molécules d'eau adsorbées à la surface d'un gel de silice. Les mesures des temps de relaxation T_1 et T_2 du ^1H pour divers adsorbats et sur différents supports ont ainsi été expliqués par la théorie Z.B. en supposant l'existence d'un échange rapide entre deux "phases" : d'une part, les couches fortement perturbées proches de la surface et d'autre part, l'adsorbat contenu dans les micro et macropores et supposé non perturbé. DEROUANE (3) a également appliqué cette théorie au système éthanol sur Al_2O_3

Néanmoins, dans ces études, les recouvrements utilisés sont très grands et les molécules se trouvent certainement plus proches d'un état liquide que d'un état reflétant les interactions avec la surface du solide. Ce n'est qu'en 1972 que BOROVKOV et KAZANSKI (4) appliquèrent avec succès le modèle d'échange

rapide entre molécules physisorbées et chimisorbées pour des recouvrements d'adsorbat inférieurs à la monocouche en utilisant comme adsorbant une silice renfermant un petit nombre d'ions Co^{2+} paramagnétiques. De plus, sur des solides ne comportant que des sites d'adsorption diamagnétiques, l'analyse des glissements chimiques de fréquence du ^{13}C de molécules adsorbées en fonction du recouvrement met bien en évidence l'existence d'un échange rapide (5,6,7).

III. THEORIE

La théorie a été abordée par PFEIFER (8) dans le cas d'un échange entre deux types de sites. Un développement plus important en a été donné par WINKLER et MICHEL (9). L'ensemble de ces calculs concerne généralement les temps de relaxation T_1 et T_2 .

KAZANSKY et BOROVKOV (10,11) ont développé particulièrement l'effet sur les largeurs de raies et sur les glissements chimiques de fréquence dans le cas d'un échange rapide entre sites de physisorption et sites de chimisorption.

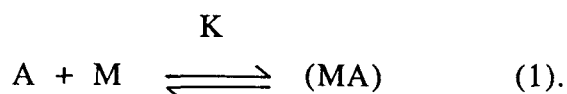
La valeur moyenne du glissement chimique observé dans un tel cas peut s'écrire :

$$\delta = f_c \delta_c$$

avec δ_c = glissement chimique des molécules liées sous forme de complexes (par rapport à celui des molécules physisorbées considéré comme étant égal à 0).

f_c = fraction molaire de molécules liées sous forme de complexes.

La formation et la décomposition d'un complexe de surface peuvent être décrits par l'équilibre :



équation dans laquelle M = site actif mais libre

A = molécule physisorbée
(MA) = complexe de surface
K = constante d'équilibre

Soient N = nombre total de molécules adsorbées
n = nombre de sites actifs pour la formation de complexe
 N_{ϕ} = nombre de sites de physisorption

On appelle N_{MA} le nombre de molécules liées sous forme de complexes.

$$N_{MA} = N \times \frac{\delta}{\delta_c} = N \Delta \quad (2)$$

avec $\Delta = \frac{\delta}{\delta_c}$ δ = glissement chimique observé
 δ_c = glissement chimique des molécules liées sous forme de complexes

Dans ces conditions, le nombre de molécules physisorbées est égal à :

$$N_A = N (1 - \Delta) \quad (3)$$

Le nombre de sites actifs pour la chimisorption mais non occupés s'exprime par :

$$N_M = n - N \Delta \quad (4)$$

Le nombre de sites actifs pour la physisorption mais non occupés est égal à :

$$N_{\square} = N_{\phi} - N_A = N_{\phi} - N (1 - \Delta) \quad (5)$$

Suivant l'équilibre (1), la constante K s'exprime par :

$$K = \frac{N_{MA}}{N_A N_M} \quad (6)$$

L'introduction des équations (2), (3), (4) dans (6) conduit à l'équation suivante :

$$\frac{\Delta}{1 - \Delta} + K N \Delta = K n \quad (7)$$

On considère alors la valeur δ_m du glissement chimique extrapolé à recouvrement nul et on pose :

$$\Delta' = \frac{\delta}{\delta_m} \quad (8)$$

Dans ces conditions $\Delta = \frac{\delta}{\delta_c} = \frac{\delta}{\delta_m} \times \frac{\delta_m}{\delta_c} = \Delta' \cdot \Delta_m$

avec $\Delta_m = \frac{\delta_m}{\delta_c}$

et $\Delta_m = \frac{K n}{1 + K n}$

En remplaçant dans l'équation (7) Δ par $\Delta' \Delta_m$, on obtient :

$$\frac{\Delta' \Delta_m}{1 - \Delta' \Delta_m} + K N \Delta' \Delta_m = K n \quad (8)$$

$$\Delta' \Delta_m + K N \Delta' \Delta_m - K N \Delta'^2 \Delta_m^2 = K n - K n \Delta' \Delta_m \quad (9)$$

$$K N \Delta' \Delta_m - K N \Delta'^2 \Delta_m^2 = K n - \Delta' \Delta_m (1 + K n) \quad (10)$$

Or $\Delta_m (1 + K n) = K n$

d'où

$$K N \Delta' \Delta_m - K N \Delta'^2 \Delta_m^2 = K n - \Delta' K n$$

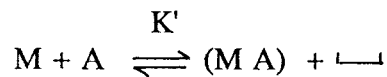
$$\frac{N \Delta'}{\Delta_m} - N \Delta'^2 = \frac{n}{\Delta_m^2} (1 - \Delta') \quad (11)$$

$$\frac{N_{\Delta'}^2}{1 - \Delta'} = \frac{1}{\Delta_m} \left(\frac{N_{\Delta'}}{1 - \Delta'} \right) - \frac{n}{\Delta_m^2} \quad (12)$$

La courbe $N_{\Delta'}^2/(1 - \Delta') = f(N_{\Delta'}/(1 - \Delta'))$ doit donner une droite de pente égale à $1/\Delta_m$

$\Delta_m = \delta_m/\delta_c$ et δ_m est déterminé expérimentalement. Il est donc possible d'en déduire δ_c .

BOROVKOV et coll (10) utilisent également un autre modèle que le précédent, modèle dans lequel la décomposition du "complexe" superficiel ne pourrait avoir lieu que s'il y a à proximité un site d'adsorption physique vide. Dans ce cas, l'équilibre représenté par (1) est modifié :



où — = site vide d'adsorption physique. Le calcul est similaire au calcul précédent, la seule différence étant introduite par l'expression de K'

$$K' = \frac{N_{MA} N_{\text{—}}}{N_A N_M} \quad (14)$$

On aboutit alors à une équation

$$\frac{N_{\Delta'}^2}{1 - \Delta'} = \frac{1}{\Delta_m} \left(\frac{N_{\Delta'}}{1 - \Delta'} \right) - \frac{K' n}{(K' - 1)\Delta_m^2} \quad (15)$$

Là encore, le tracé de $\frac{N_{\Delta'}^2}{1 - \Delta'} = f\left(\frac{N_{\Delta'}}{1 - \Delta'}\right)$ permet de déterminer Δ_m et par conséquent δ_c .

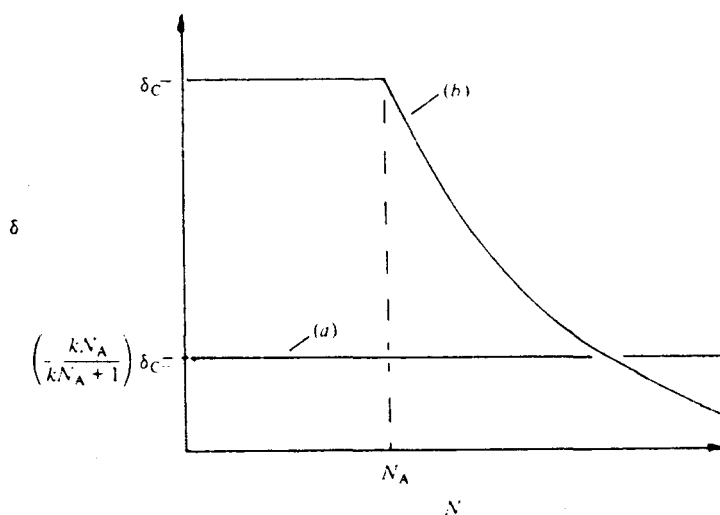
Ces calculs ont été appliqués avec succès dans le cas par exemple de l'acétone adsorbé sur un gel de silice (11).

Discussion entre "complexe" fort et "complexe faible" (7)

Avec une approche assez semblable, D. MICHEL et coll (7) montrent qu'un tracé de δ en fonction du nombre total de molécules adsorbées permet de distinguer entre ces deux cas extrêmes (figure 2).

Dans le cas du "complexe" fort (condition $K N \gg 1$) le glissement chimique observé δ reste constant et égal à δ_c tant que tous les sites d'adsorption ne sont pas occupés puis diminue.

Dans le cas du "complexe" faible ($K N \ll 1$), le glissement chimique observé est toujours inférieur à δ_c et de plus il ne dépend pas du nombre total de molécules adsorbées donc du recouvrement.



CONCLUSION

L'application de ces théories aux résultats de mesures de glissements chimiques de fréquences a permis d'obtenir des informations intéressantes en particulier les constantes d'équilibre pour la formation des "complexes" et la concentration des sites actifs de surface (11).

Toutefois, l'échange entre les divers types de sites et diverses régions peut se faire à une vitesse plus faible en particulier si l'on abaisse la température mais aussi si l'on fait varier le recouvrement. Divers exemples illustrent bien ces différents cas (10).

- (1) J.R. ZIMMERMAN, W.E. BRITTIN
J. Phys. Chem. 61, 1328 (1957)
- (2) J.R. ZIMMERMAN, J.A. LASATER
J. Phys. Chem. 62, 1157 (1958)
- (3) E.G. DEROUANE
Bull. Soc. Chim. Belg. 78, 89 (1969)
78, 111 (1969)
- (4) V. Yu BOROVKOV, V.B. KAZANSKY
Kinet. Katal. 13, 1356 (1972)
- (5) I.D. GAY, S. LIANG
J. Catal. 44, 306 (1976)
- (6) I.D. GAY
J. Phys. Chem. 78, 38 (1974)
- (7) D. MICHEL, A. GERMANUS, H. PFEIFER
J. Chem. Soc., Faraday Trans 1, 78, 237 (1982)
- (8) H. PFEIFER
"N.M.R.- Basic Principles and Progress" Vol. 7 p. 53
- (9) H. WINKLER, D. MICHEL
Adv. Colloid. Interf. Sci. 23, 149 (1985)
- (10) V.B. KAZANSKI, V. Yu BOROVKOV
Colloids and Surf. 12, 443 (1984)
- (11) V. Yu BOROVKOV, A.V. ZAIKO, V.B. KAZANSKI, W.K. HALL
J. Catal. 75, 219 (1982)

A N N E X E II-1

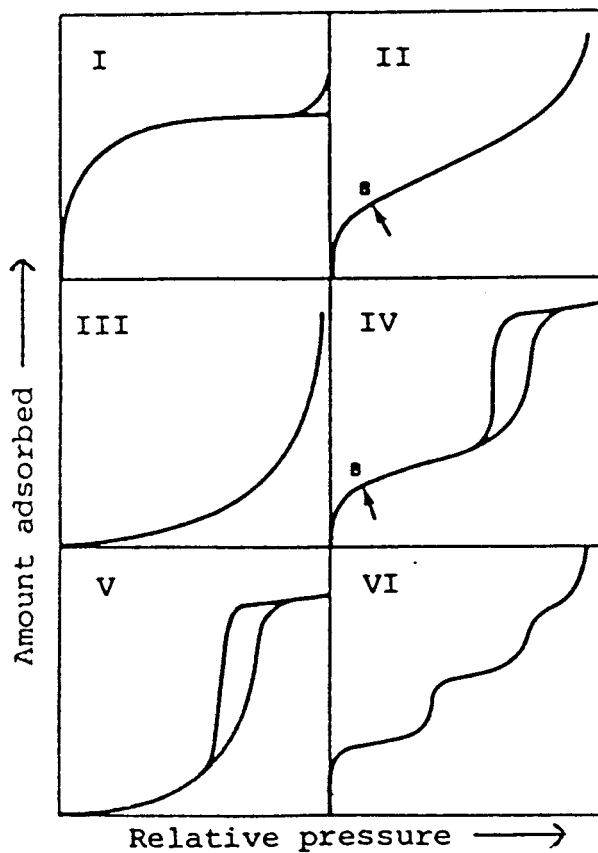
A N N E X E II-1

-=0000000=-

LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

I. CLASSIFICATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

La majorité des isothermes de physisorption peuvent être classées en six types répertoriés dans la figure 1 (1)



- **l'isotherme de type I** est souvent caractéristique de solides microporeux présentant une surface externe relativement faible (charbon actif, zéolithe et certains oxydes poreux).

- **l'isotherme de type II** est obtenue généralement avec un solide non poreux ou macroporeux. Elle représente aux faibles valeurs de P/P_0 , la formation de la monocouche (atteinte au point B) suivie d'une adsorption multicouches au fur et à mesure que la pression relative croît.

- **l'isotherme de type III** se caractérise par une forme convexe et ce, tout au long de l'adsorption quelque soit la valeur de P/P_0 . Une telle forme est rare.

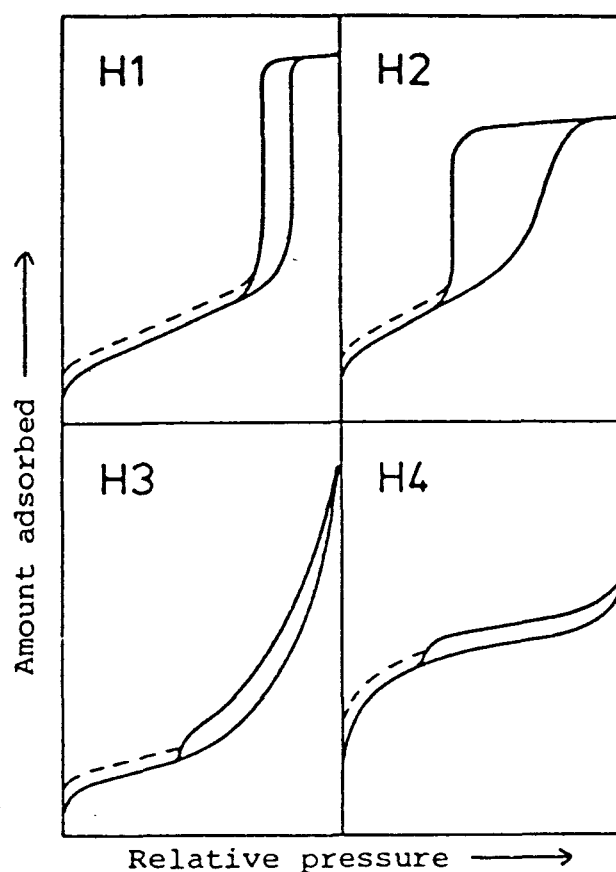
- **l'isotherme de type IV** présente une boucle d'hystérésis liée à la condensation capillaire qui se produit dans les mésopores au fur et à mesure que la pression augmente. Son autre caractéristique est la limitation de la quantité adsorbée lorsque P/P_0 tend vers 1. La plupart des solides mésoporeux présentent des isothermes de type IV.

- **les isothermes de type V** sont peu fréquentes et sont à rapprocher de celles du type III. Ces deux formes sont souvent associées à des physisorptions dans lesquelles l'interaction adsorbat-solide est faible.

- **les isothermes de type VI** sont des isothermes à marches caractérisant une adsorption en multicouches sur une surface uniforme non poreuse.

II CLASSIFICATION DES BOUCLES D'HYSTERESIS

Les boucles d'hystérésis présentent également une grande variété de formes. Leur classification n'est pas toujours aisée. La figure 2 rassemble les formes les plus souvent rencontrées :



Les deux types extrêmes sont H1 et H4 (précédemment appelés A et B). Dans le type H1, les deux branches de la boucle sont pratiquement verticales et parallèles alors que dans le type H4, elles restent horizontales tout au long de la variation de P/P_0 . Les formes H2 et H3 peuvent être considérées comme intermédiaires entre les types H1 et H4.

La caractéristique commune à beaucoup de boucles d'hystérésis est qu'elles se ferment en un point qui, pour un adsorbant donné et une température donnée, est à une pression relative indépendante de la nature du solide étudié. Ainsi, par l'exemple, pour l'azote (adsorbé à $T = 77$ K), ce point est obtenu pour $P/P_0 = 0,42$; pour le benzène adsorbé à 25°C , ce point est à $0,28$.

Pour expliquer la forme de ces boucles de nombreux auteurs ont proposé diverses explications (2,3,4) et ont le plus souvent essayé de relier ces

divers types à des structures poreuses bien particulières. Ainsi le type H1 est souvent associé à des solides présentant des sphères uniformes et disposées régulièrement entre lesquelles les pores apparaissent pratiquement de même taille.

Dans beaucoup de cas, et principalement lorsque les solides possèdent des micropores, une boucle d'hystérésis apparaît aux faibles valeurs de P/P_0 (traits en pointillés sur la figure 2). Pour éliminer complètement l'adsorbat, il est souvent nécessaire de tirer sous vide en augmentant la température. Ce phénomène est souvent expliqué par une adsorption difficilement réversible de molécules dans des pores ou à l'orifice de pores de mêmes dimensions que celles de l'adsorbat ou lié à une déformation d'une structure poreuse non rigide.

- (1) S, BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING, E. TELLER
J. Am. Chem. Soc. 62, 1723 (1940)
- (2) J.H. DEBOER
"The structure and properties of porous materials" Butterworth, London
(1958)
- (3) R.M. BARRER, D.M. MACLEOD
Trans. Faraday Soc. 50, 980 (1954)
- (4) Voir références et discussion dans J.M. THOMAS et W.J. THOMAS
"Introduction to the principles of heterogeneous catalysts" Acad. Press.
(1967) p. 197

A N N E X E I I - 2

A N N E X E I I - 2

DETERMINATION DE LA REPARTITION EN TAILLE DE PORES

-=0000000=-

Les isothermes de type IV présentant une boucle d'hysteresis sont le plus souvent associées à la présence de mésopores (de diamètre compris entre 2 et 50 nm selon la classification de Dubinin. En effet, la boucle d'hysteresis est le résultat d'une condensation capillaire dans l'espace poreux laissé libre après une adsorption multicouche ; le pore est alors rempli d'adsorbat liquide séparé de la phase gaz par un ménisque.

Pour déterminer la distribution de taille des pores, différentes méthodes ont été décrites (1,2,3,4) et utilisent soit la coube de désorption, soit la courbe d'adsorption.

EQUATION DE KELVIN

La plupart des calculs de taille des mésopores utilisent l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2 \sigma V}{r R T} \cos \phi \quad (1)$$

équation dans laquelle :

- p_0 = pression de vapeur saturante à la température T (K)
 σ = tension superficielle de l'adsorbat liquide
 V = volume molaire de l'adsorbat liquide
 R = constante des gaz parfaits
 ϕ = angle de contact entre le liquide et la paroi du pore
 r = rayon du pore supposé cylindrique

La plupart du temps, on fait l'hypothèse que $\phi = 0$ et l'équation de Kelvin se simplifie.

$$\ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = - \frac{2 \sigma V}{r R T} \quad (2)$$

Cette équation permet de calculer r pour n'importe quelle valeur de p/p_0 et inversement.

$$r = - \frac{2 \sigma V}{RT \ln p/p_0} \quad (3)$$

Dans cette équation (3), r est appelé rayon de Kelvin (r_K).

RELATION ENTRE LES DIMENSIONS DU PORE ET LE RAYON DE KELVIN

La condensation capillaire ne se produit dans un pore qu'après adsorption d'une certaine épaisseur d'adsorbat sur ses parois ; inversement, lors de la désorption, l'évaporation du liquide condensé laisse une certaine quantité d'adsorbat qui tapisse le pore. Il faut tenir compte de l'épaisseur t de cette couche adsorbée dans les calculs de distribution de taille des pores lorsque l'on utilise l'équation de Kelvin. Ainsi :

- si le pore est supposé de forme cylindrique son rayon r_p est relié au rayon de Kelvin par la relation

$$r_p = r_K + t \quad (4)$$

- si le pore est supposé en forme de fente, la largeur de celle-ci d_p sera :

$$d_p = r_K + 2t \quad (5)$$

RAPPEL DE LA METHODE B.J.H. (Barett, Joyner et Halenda)

Selon la théorie préconisée par ces auteurs, trois hypothèses sont formulées :

- 1) les pores sont assimilés à des cylindres de rayon r_p
- 2) une variation de pression relative a la même influence sur les pores de même rayon
- 3) l'aire externe du solide est négligeable devant l'aire des pores

De plus, il faut rappeler que pour un abaissement donné de la pression relative, le volume d'adsorbat libéré est la somme de deux termes :

- un terme correspondant à l'évacuation des pores d'une dimension donnée (loi de Kelvin)

- un second terme correspondant à l'évaporation sur toute la surface libre du solide c'est-à-dire à la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire t . (ceci concerne en particulier tous les pores précédemment vidés de leur condensat liquide).

Pour un abaissement $\Delta (p/p_0)$ de la pression relative, le volume total d'adsorbat libéré est égal à ΔU_n (ramené à l'état liquide) et le volume d'adsorbat lié à la désorption sur la surface libre est égal à Δu_n . Le volume ΔU_n est le résultat de l'évaporation venant de pores de rayon r_n et laissant un capillaire interne de rayon r'_n . Le volume V_n des pores de rayon r_n s'exprime donc par :

$$V_n = R_n (\Delta U_n - \Delta u_n) \quad (6) \quad \text{avec } R_n = \frac{r_n^2}{(r'_n + \Delta t_n)^2}$$

$$V_n = R_n (\Delta U_n - \Delta t_n \sum_{i=1}^{n-i} c_i A_i) \quad (7)$$

avec $A_i = \frac{2u_i}{r_i} = \text{aire des pores de rayon } r_i$

$\Delta t_n = \text{variation de l'épaisseur de la couche multimoléculaire au cours de la variation } (\Delta p/p_0)_n$

$u_i = \text{volume des pores de rayon } r_i$

$$c_i = \frac{r_i - \bar{t}_n}{r_i}$$

$$\bar{t}_n = \frac{t_{n+1} + t_n}{2}$$

PROGRAMME DE CALCUL

Un programme algol de calcul de distribution de taille des pores par application de la méthode B.J.H. avait été mis au point par J.P. JOLY et coll. (5). Ce programme a été repris et adapté en langage BASIC pour être utilisé sur un microordinateur SORD M 23.

Les données suivantes relatives à l'azote ont été utilisées :

1) constante de Kelvin :

Selon l'équation (3)

$$r_k = - \frac{2 \sigma V}{RT} \frac{1}{\ln(p/p_0)} = - \frac{2 \sigma V}{2,303 RT} \frac{1}{\log_{10} (p/p_0)}$$

et $K = \text{constante de Kelvin} = - \frac{2 \sigma V}{2,303 RT}$

pour $V = 34,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ à 77,3 K

$\sigma = 8,85 \text{ dynes} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 77,3K

on obtient $K = - 4,14$

2) valeurs de $t = f(p/p_0)$

L'équation d'Halsey a été utilisée :

$$t = \sigma' \left[\frac{5}{\ln(p/p_0)} \right]^{1/3} \quad \text{avec } \sigma' = \text{épaisseur moyenne d'une mono-} \\ \text{couche adsorbée} = 3,5 \text{ \AA}$$

C'est la courbe de désorption des isothermes d'azote qui a été utilisée.
Les résultats obtenus permettent de tracer $\Delta V / \Delta r = f(r)$.

- (1) E.P. BARRET, L.G. JOYNER, P.P. HALENDA
J. Amer. Chem. Soc. 73, 373 (1951)
- (2) W.B. INNES
Anal. Chem. 29, 1069 (1957)
- (3) R.W. CRANSTON, F.A. INKLEY
Adv. Catal. 9, 143 (1957)
- (4) C. PIERCE
J. Phys. Chem. 57, 149 (1953)
- (5) J.P. JOLY, D. VAILLANT, L. PONSOLLE
Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 3181 (1967)

A N N E X E I I-3

A N N E X E I I-3

ETABLISSEMENT DE L'EQUATION HARKINS-JURA

-=0000000=-

La pression superficielle d'un film d'un gaz adsorbé à la surface d'un solide (π) ne peut être déterminé que de manière indirecte à partir de l'isotherme d'adsorption par intégration de l'équation d'adsorption de Gibbs.

$$d\pi = RT n d \ln p \quad (1)$$

équation dans laquelle :

R = constante des gaz parfaits

T = température absolue

n = nombre de moles adsorbées par unité de surface

p = pression

$$\text{Si l'on pose } n = \frac{x'}{M a_s}$$

x' = masse adsorbée par g. d'adsorbant

M = masse molaire de l'adsorbat

a_s = aire spécifique du solide ($m^2 \cdot g^{-1}$)

on obtient :

$$d\pi = \frac{RT x'}{M a_s} d \ln p \quad (2)$$

Pour calculer la valeur de la pression superficielle π correspondant à la masse adsorbée x' à la pression d'équilibre p , il faut intégrer l'équation (2)

$$\pi = \frac{RT}{M a_s} \int_0^p x' d \ln p \quad (3)$$

équation que l'on peut encore écrire :

$$\pi \cdot a_s = \frac{RT}{M} \int_0^p x' d \ln p \quad (4)$$

L'isotherme classique donne x' en fonction de p à une température donnée. Il faut donc tracer (x'/p) en fonction de p et faire une intégration graphique pour obtenir la valeur de π correspondant à une valeur de x' .

APPLICATION A L'ETAT APPELE "LIQUIDE CONDENSE"

HARKINS et JURA postulent que le film d'adsorbat formé à la surface d'un solide se comporte comme le film de "liquide condensé" d'un acide gras sur l'eau. Dans ce cas, la pression superficielle π est reliée à l'aire moyenne occupée par une molécule (A_m) dans le film par la relation empirique :

$$\pi = b - a A_m \quad (5)$$

(a et b sont des constantes)

$$d\pi = - a d A_m \quad (6)$$

Or
$$A_m = \frac{M A_s}{x' N} \quad (7)$$

et par conséquent
$$d A_m = - \frac{a_s M}{N x'^2} dx' \quad (8)$$

L'introduction des équations (2) et (8) dans l'équation (6) donne :

$$\frac{RT}{M a_s} x' d \ln p = a \left(\frac{a_s M}{N} \frac{1}{x'^2} dx' \right) \quad (9)$$



$$d \ln p = a \left(\frac{a_s^2 M^2}{R T N} \frac{1}{x'^3} dx' \right) \quad (10)$$

Cette équation doit être intégrée de la pression p_1 correspondante au début de l'état "liquide condensé" à la pression p .

$$d \ln p = a \left(\frac{a_s^2 M^2}{R T N} \right) \int_{x_1}^{x'} \frac{1}{x'^3} dx' \quad (11)$$

$$\ln p/p_1 = - a \left(\frac{a_s^2 M^2}{2 R T N} \right) \frac{1}{x'^2} + a \left(\frac{a_s^2 M^2}{2 R T N} \right) \frac{1}{x_1^2} \quad (12)$$

$$\ln p = - \frac{B}{x'^2} + \text{Cte} = - \frac{B}{x'^2} + D \quad (13)$$

expression dans laquelle

$$B = a \left(\frac{a_s^2 M^2}{2 N R T} \right) \quad (14)$$

$$D = \ln p_1 + \frac{a(a_s^2 M^2)}{2 R T N x_1^2} \quad (15)$$

Par conséquent, le tracé de $\ln p = f(1/x'^2)$ doit donner une droite de pente B , cette pente étant liée directement à l'aire spécifique du solide a_s

$$a_s = k B^{1/2} \quad (16)$$

- (1) G. JURA, W.D. HARKINS
J. Am. Chem. Soc. 68, 1941 (1946)
- (2) T.L. HILL
Adv. Catalysis 4, 211, (1952)
- (3) S.J. GREGG, K.S.W. SING
"Adsorption, surface area and porosity" Academic Press (1967) p. 232 .
- (4) J.M. THOMAS, W.J. THOMAS
"Introduction to the principles of heterogeneous catalysis" Acad. Press
(1967) p. 87.



RESUME

- = 0 0 0 0 0 0 0 0 = -

L'adsorption de l'isoprène et du pentadiène-1,3 trans a été étudiée de manière comparative au moyen de la spectroscopie R.M.N. ^{13}C haute résolution sur des catalyseurs supportés $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à l'état réduit ainsi que sur les supports seuls. A température ambiante, les deux diènes sont essentiellement physisorbés. Cependant, la présence de cuivre réduit (Cu^+ et/ou Cu^0) à la surface de l'alumine oriente la physisorption mais ce, uniquement avec l'isoprène. L'élargissement sélectif des raies des carbones les moins encombrés stériquement traduit une approche préférentielle de la surface par la molécule d'isoprène et permet de proposer un modèle d'adsorption. Cet effet est visible uniquement pour de faibles recouvrements en isoprène et, de plus ne dépend pas de la texture du support. A côté d'une majorité de molécules physisorbées, une très faible quantité d'isoprène chimisorbé sous la forme d'un complexe- π avec les ions Cu^+ est mise en évidence par l'utilisation complémentaire de la technique de réflexion diffuse associée à la spectroscopie I.R.T.F.. La présence d'une phase d'isoprène physisorbé, orientée par le cuivre et d'un complexe- π chimisorbé est corrélée avec la sélectivité observée dans l'hydrogénation de ce diène. L'obtention majoritaire de méthyl-2 butène-1 est liée à l'effet d'encombrement stérique du groupement méthyle de la molécule d'isoprène, effet qui est sensible dès l'étape de physisorption. D'autre part, la porosité du support influence fortement la mobilité de la phase adsorbée lorsque le recouvrement avoisine la monocouche.

Enfin, les interactions moléculaires qui interviennent à fort recouvrement en diène ne produisent pas les mêmes effets sur les supports et sur les catalyseurs au cuivre. La confrontation des isothermes d'adsorption et des résultats de R.M.N. ^{13}C permet de discuter du degré d'organisation dans les phases diéniques adsorbées sur ces différents solides.

MOTS CLES

Cuivre

Alumine

R.M.N. ^{13}C

Isoprène

Adsorption

Hydrogénation sélective