

N° d'ordre: 742

50376
1991
140

67885

50376
1991
140

THESE

Présentée à

L'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention : SPECTROCHIMIE

par

Hélène BOULET - DES GROUSILLIERS
(Ingénieur H.E.I.)



**Site, Interaction et Réactivité de Métaux carbonyles
dans le volume poreux des zéolithes faujasites
Etude par réflexion diffuse infrarouge
et diffusion Raman**

soutenue le 26 juin 1991 devant la commission d'examen

Membres du jury :

Mr	P. LEGRAND	<i>Président</i>
Mme	D. BARTHOMEUF	<i>Rapporteur</i>
Mr	C. SOURISSEAU	<i>Rapporteur</i>
Mr	D. ANGLEROT	<i>Examinateur</i>
Mr	G. VERGOTEN	<i>Examinateur</i>
Mr	M. GUELTON	<i>Examinateur</i>
Mr	C. BREMARD	<i>Examinateur</i>

Je dédie ce travail

à Thierry, mon mari

*à la mémoire de mon père,
à ma mère, mes frères,*

à mes grands-parents

à mes beaux-parents,

et à tous ceux qui me sont chers

Témoignage de mon amitié

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Analyses Spectroscopiques Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R. LP 2631) du CNRS dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur C. BREMARD, Directeur de Recherches au CNRS. Je lui adresse ici mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait bénéficier de son expérience et d'avoir conservé une disponibilité permanente et une bienveillante patience.

Je remercie Monsieur P. LEGRAND, Professeur à l'USTLFA et Directeur du Département Instrumentation de l'Ecole Universitaire d'Ingénieurs de Lille (EUDIL) qui m'a initié à la spectrométrie IRTF de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury.

Madame D. BARTHOMEUF, Directeur de Recherches au Laboratoire de Réactivité de Surface et Structure du CNRS à Paris, et Monsieur C. SOURISSEAU, Directeur de Recherches au CNRS et Directeur du Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire et Cristalline du CNRS à Talence, ont accepté de juger ce mémoire. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Que Monsieur D. ANGLEROT, Ingénieur et Chef de Service de la société ELF AQUITAINE au centre de Recherches de Lacq, et Monsieur G. GUELTON du Laboratoire de catalyse homogène et hétérogène, Professeur à l'USTLFA, qui ont bien voulu examiner ce travail trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je remercie tout particulièrement Monsieur G. VERGOTEN du Laboratoire de Génie biologique et médical, Professeur à l'Université de Lille II, qui a contribué à la réalisation des travaux de modélisation et qui m'a fait l'honneur d'examiner l'ensemble du travail.

Je voudrais aussi remercier les chercheurs, ingénieurs, techniciens et secrétaires du Laboratoire qui m'ont apporté une aide précieuse en particulier, dans le domaine expérimental, Monsieur B. SOMBRET, Ingénieur d'Etudes, et, dans la réalisation matérielle de ce mémoire, Madame C. DESCAMPS et Monsieur J.P. LABAEYE.

TABLE DES MATIÈRES

ooo0ooo

INTRODUCTION	5
Ch.1 - DESCRIPTION DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE	
I PROPRIETES STRUCTURALES DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE	9
I.1 Formule	9
I.2 Structure	9
I.3 Maille élémentaire	10
II PROPRIETES PHYSIQUES ET COMPOSITIONS DES ZEOLITHES ETUDIEES	12
II.1 Zéolithes étudiées	12
II.2 Sites des cations des zéolithes $Na_{55}Y$ et $Na_{85}X$	14
II.3 Réseau intrazéolithe	19
Ch.2 - MISE AU POINT DES METHODES D'ETUDE "in situ" PAR REFLEXION DIFFUSE IRTF (DRIFTS) ET D'ANALYSE PAR DIFFUSION RAMAN	
I METHODES D'ETUDES SPECTROSCOPIQUES	24
I.1 Méthode d'étude "in situ" par réflexion diffuse IRTF (DRIFTS)	24
a. Cellule d'analyse "in situ"	24
b. Lignes de traitement des zéolithes	26
c. Conditions d'acquisition des spectres	27
I.2 Méthode d'analyse par diffusion Raman	28
a. Inhibition de la fluorescence	28
b. Préparation des échantillons	30
c. Conditions d'acquisition des spectres	31
II ETUDE VIBRATIONNELLE DES ZEOLITHES FAUJASITES HYDRATEES ET DESHYDRATEES	33
II.1 Etude "in situ" de l'état hydraté à l'état déshydraté	33
a. Conditions expérimentales	33
b. Résultats	34
c. Discussion	36
d. Réhydratation	39
II.2 Etude vibrationnelle du squelette des zéolithes faujasites	40
a. Dénombrement des modes de vibration	41

b. Spectres DRIFT	42
c. Spectres Raman	45
Ch.3 - ADSORPTION DES METAUX HEXACARBONYLES DU GROUPE VI B $M(CO)_6$	
(M = Cr, Mo, W) - SITE ET INTERACTION	
I PROPRIETES VIBRATIONNELLES DE LA MOLECULE $M(CO)_6$ ISOLEE	50
I.1 Structure moléculaire	50
I.2 Modes normaux de vibration	51
I.3 Attribution des fréquences	51
I.4 Dérivés isotopiques	53
II ETUDE "in situ" DE L'ADSORPTION DE $M(CO)_6$ A FAIBLES TAUX	55
II.1 Partie expérimentale	55
II.2 Diffusion inter- et intra-cristalline	56
II.3 Site d'adsorption	61
II.4 Champ électrostatique intracavité	66
III ETUDE DE $M(CO)_6$ ADSORBE A TAUX ELEVES	71
III.1 Partie expérimentale	71
III.2 Etude vibrationnelle des modes d'élongation $\nu(CO)$	72
III.3 Modélisation moléculaire	83
III.4 Etude vibrationnelle des modes du squelette de $M(CO)_6$ et de la zéolithe	85
Ch.4 - LE DIMANGANESE DECACARBONYLE $Mn_2(CO)_{10}$ PIEGE DANS LA ZEOLITHE $Na_{55}Y$ - SITE ET INTERACTION	
I PROPRIETES VIBRATIONNELLES DE LA MOLECULE $Mn_2(CO)_{10}$ ISOLEE	94
I.1 Structure moléculaire	94
I.2 Modes normaux de vibration	95
II ETUDE DE $Mn_2(CO)_{10}$ PIEGE DANS $Na_{55}Y$	96
II.1 Etude DRIFTS de $Mn_2(CO)_{10}$ adsorbé à faible taux	96
II.2 Etude par diffusion Raman de $Mn_2(CO)_{10}$ adsorbé à taux élevé	97
a. Etude vibrationnelle des modes d'élongation $\nu(CO)$	97
b. Modélisation moléculaire	99
c. Profil d'excitation du mode $\nu(Mn-Mn)$	100

Ch.5 - THERMOLYSE ET REACTIVITE ENVERS LES LIGANDS C_6H_6 OU NC_5H_5
DE $Mo(CO)_6$ ADSORBE

I ETUDE DE LA THERMOLYSE INTRAZEOLITHE DE $Mo(CO)_6$	105
I.1 Etude thermique "in situ" par DRIFTS	105
a. Conditions expérimentales	105
b. Résultats	106
c. Espèces subcarbonyles de $Mo(CO)_6$	114
I.2 Etude thermique "in situ" par diffusion Raman	116
a. Conditions expérimentales	116
b. Résultats	117
c. Discussion	118
II COADSORPTION ET REACTIVITE DE $Mo(CO)_6$ ET C_6H_6 OU NC_5H_5	121
II.1 Activation thermique de $Mo(CO)_6$ et C_6H_6 dans Y^* , $Na_{85}X$ et $Na_{55}Y$	121
a. Conditions expérimentales	121
b. Rôle du support	122
II.2 Etude de la réactivité de $Mo(CO)_6$ et NC_5H_5 coadsorbés dans $Na_{55}Y$	132
a. Résultats	132
b. Produits de réaction	135
CONCLUSION	138
ANNEXE: Matériaux et Matériel utilisés	141
BIBLIOGRAPHIE	146

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les zéolithes connues des géologues depuis plus de 200 ans ont trouvé au cours de ces trente dernières années un vaste champ d'application dans l'industrie. Ce sont des adsorbants puissants, utilisés dans le séchage des fluides et la dépollution des gaz industriels. Bien que des applications potentielles des recherches académiques d'aujourd'hui soient espérées dans la chimie fine, l'électronique moléculaire, les semiconducteurs et les matériaux non linéaires, à ce jour les zéolithes sont avant tout les catalyseurs les plus efficaces dans le raffinage du pétrole.

La structure de ces solides, ajourée de canaux et de cavités de dimensions extrêmement régulières, est à l'origine de leurs propriétés de sélectivité géométrique. Les recherches physico-chimiques actuelles tendent à éclairer les mécanismes des réactions qui s'y déroulent.

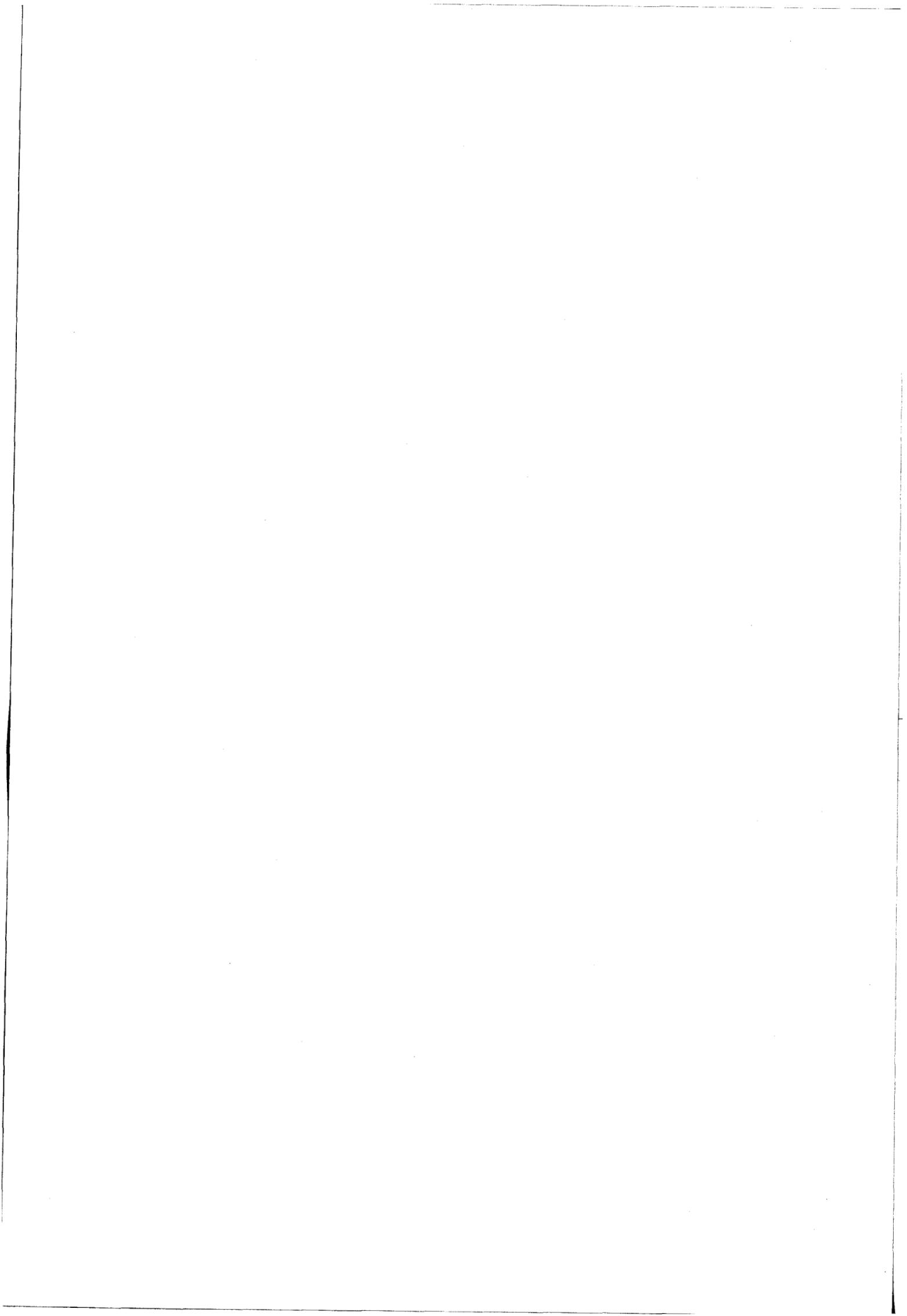
Pour faire face à la demande quantitative et qualitative des industriels, de nombreux chercheurs s'efforcent de synthétiser des zéolithes. Il s'agit soit de reproduire des zéolithes naturelles soit de créer de nouvelles structures. En fait, seul un petit nombre de zéolithes connues présentent les qualités nécessaires à une utilisation industrielle. Les zéolithes les plus utilisées sont les zéolithes A, ZSM-5, les mordenites et les faujasites. Les zéolithes à petits pores (A et ZSM-5) sont surtout utilisées comme tamis moléculaire alors que celles à larges pores, qui peuvent adsorber les hydrocarbures, le sont dans les procédés catalytiques de la pétrochimie, la zéolithe faujasite Y étant la plus importante. La synthèse de nouveaux tamis moléculaires à très larges pores aluminosilicoaluminosilico-phosphates du type VFI (VPI-5) se poursuit actuellement et ouvre de nouvelles perspectives.

La taille des pores et des cavités des zéolithes de type faujasite a guidé notre choix. Elle permet d'introduire par voie gazeuse des métaux carbonyles relativement volumineux avec une cristallinité stable du support. La chimie intracavité des métaux carbonyles a été développée pour stabiliser des espèces actives en catalyse organométallique dans le réseau poreux. En ce qui concerne les applications potentielles, les métaux carbonyles sont des précurseurs de diverses réactions catalytiques: métathèse des oléfines, Fischer Tropsch, ...; ils ont de plus été proposés comme précurseurs de particules d'oxyde métallique, semi-conductrices, organisées dans le volume poreux des cavités, formant ainsi un super-réseau [1].

La décarbonylation exhaustive des métaux carbonyles conduit à des agrégats métalliques intrazéolithes qui ne peuvent être obtenus par la réduction chimique classique des ions métalliques introduits dans le réseau par substitution des cations extraréseau. De plus la taille des cavités et les interactions adsorbat/adsorbant devraient limiter la dimension des agrégats susceptibles de se former dans le volume poreux.

Dans ce travail nous avons tenté l'étude des interactions de métaux carbonyles du groupe VI B, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), et d'un composé du groupe VII B, $Mn_2(CO)_{10}$, avec des zéolithes de type faujasite, ainsi que l'étude de leur réactivité chimique au sein du volume poreux. Les spectroscopies vibrationnelles, réflexion diffuse infrarouge et diffusion Raman, sont des outils tout à fait adaptables aux études envisagées, à l'échantillonnage, aux conditions "in situ" et par leur sensibilité aux interactions adsorbat/adsorbant.

La présentation du travail a été organisée en cinq chapitres. Le premier concerne les principales caractéristiques structurales et chimiques des zéolithes de type faujasite et des métaux carbonyles utilisés. La mise au point des techniques vibrationnelles adaptées aux conditions "in situ" fait l'objet du chapitre II. Quant aux troisième et quatrième ils sont consacrés au processus d'adsorption des métaux carbonyles, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) et $Mn_2(CO)_{10}$ respectivement, et à leurs interactions avec le réseau. Dans le dernier chapitre a été envisagée la caractérisation des espèces formées pendant la décarbonylation thermique intrazéolithe de $Mo(CO)_6$ adsorbé et leur réactivité vis à vis du benzène (C_6H_6) et de la pyridine (NC_5H_5) a été testée.



CHAPITRE I

DESCRIPTION DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE

I - Propriétés structurales des zéolithes de type faujasite

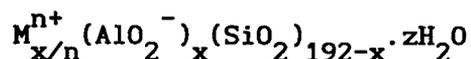
II - Propriétés physiques et compositions des zéolithes étudiées

I PROPRIETES STRUCTURALES DES ZEOLITHES DE TYPE FAUJASITE

Les zéolithes sont des matériaux minéraux formant une classe de la grande famille des aluminosilicates naturels à laquelle appartiennent aussi les argiles mais à la différence de ces dernières leur structure cristalline est rigide et comporte des lacunes en forme de cavités interconnectées dans leur réseau tridimensionnel. Parmi les nombreux types de zéolithe, les zéolithes de type faujasite sont à l'heure actuelle les supports les mieux adaptés à l'adsorption de métaux carbonyles.

1.1 Formule

Les zéolithes de type faujasite répondent à la formule générale [2,3]:



zH_2O indique que les molécules d'eau, de l'air ambiant par exemple, s'adsorbent très facilement dans l'espace poreux mais leur liberté de mouvement permet de déshydrater les zéolithes de manière réversible sans perte de cristallinité.

Les cations M^{n+} , échangeables, équilibrent les charges négatives des entités (AlO_2^-) . Dans les zéolithes synthétiques commercialisées, les cations sont généralement des ions sodium. Il est possible par désalumination de réduire le nombre de cations et de tendre vers la structure de la silice cristalline ($x = 0$). Dans notre étude nous avons utilisé un tel échantillon, appelé Y* (Y désaluminée), obtenu par désalumination de la zéolithe Y [4,5].

1.2 Structure

Les zéolithes sont constituées de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 (Fig. 1) reliés entre eux par les sommets occupés par des atomes d'oxygène. Sur la plupart des

représentations ces atomes sont omis par souci de clarté. L'assemblage tridimensionnel des tétraèdres tend à former des chaînes de 4 à 12 unités qui sont les faces des polyèdres résultants. De telles chaînes délimitent les entrées des cages ou des canaux et définissent les diamètres des pores. La taille et l'agencement des polyèdres différencient les zéolithes.

Pour les zéolithes de type faujasite, le polyèdre élémentaire résulte de l'assemblage de 24 tétraèdres en un cubo-octaèdre appelé bloc sodalite (Fig. 2). Il s'agit d'un polyèdre à :

-6 faces carrées délimitées par des chaînes à 4 atomes d'oxygène

-8 faces hexagonales délimitées par des chaînes à 6 atomes d'oxygène

Chaque bloc sodalite comporte en son centre une cavité appelée cavité sodalite ou β de diamètre environ 0,66 nm accessible par les faces hexagonales de diamètre 0,22 nm.

Un bloc est relié à 4 voisins selon un arrangement tétraédrique par des prismes hexagonaux (cavités prismatiques Γ) pour former un réseau comportant de grandes cavités (supercavités, supercages ou encore cavités α).

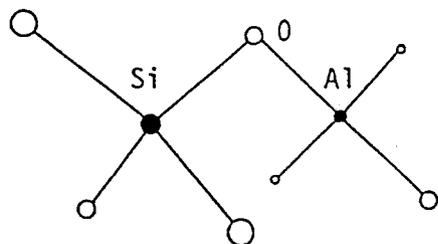


Fig.1 -Tétraèdres de base

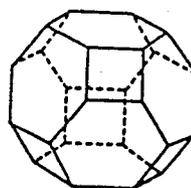


Fig.2 -Bloc sodalite

1.3 Maille élémentaire

Le réseau est cubique à faces centrées de groupe spatial $Fd3m \equiv O_h^7$. Une représentation graphique de la zéolithe faujasite est donnée à la Fig.3. Une maille élémentaire comporte trois types de cavité (Fig. 4):

- 8 supercages (cavités α)
- 8 cavités sodalites (cavités β)
- 16 cavités prismatiques (cavités Γ)

Le diamètre des supercages est de l'ordre de 1,25 nm et elles communiquent avec quatre voisines par des pores de diamètre 0,7 à 0,9 nm en fonction de la nature et du nombre des cations présents dans l'espace poreux.

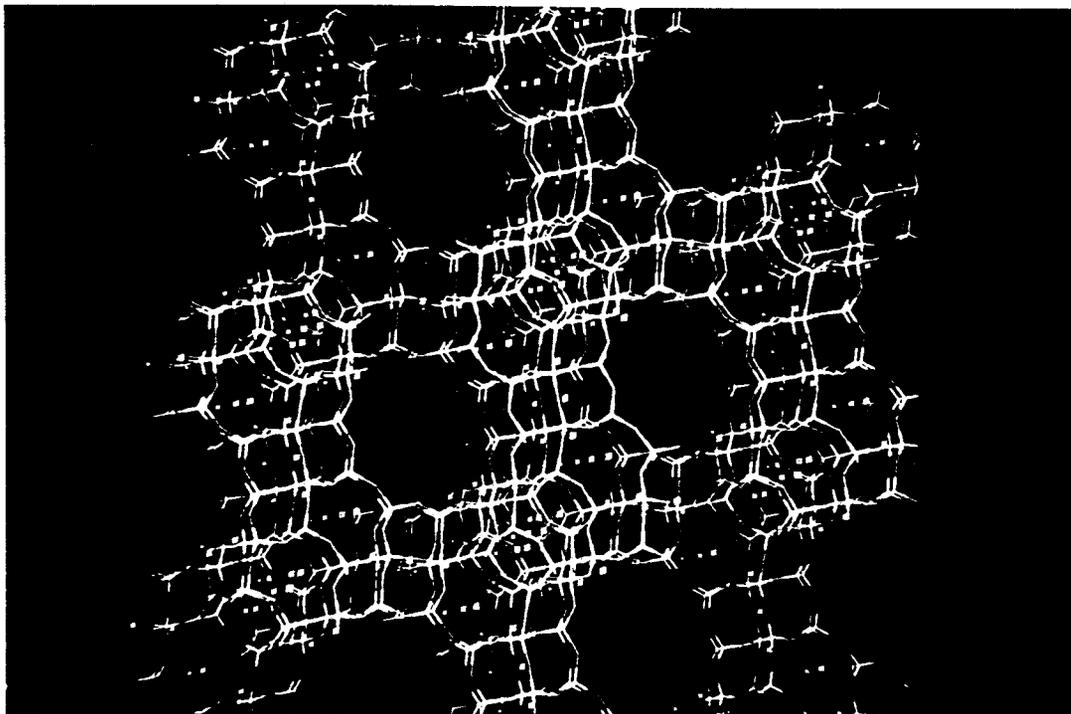


Fig.3 -Représentation graphique du réseau de la zéolithe faujasite

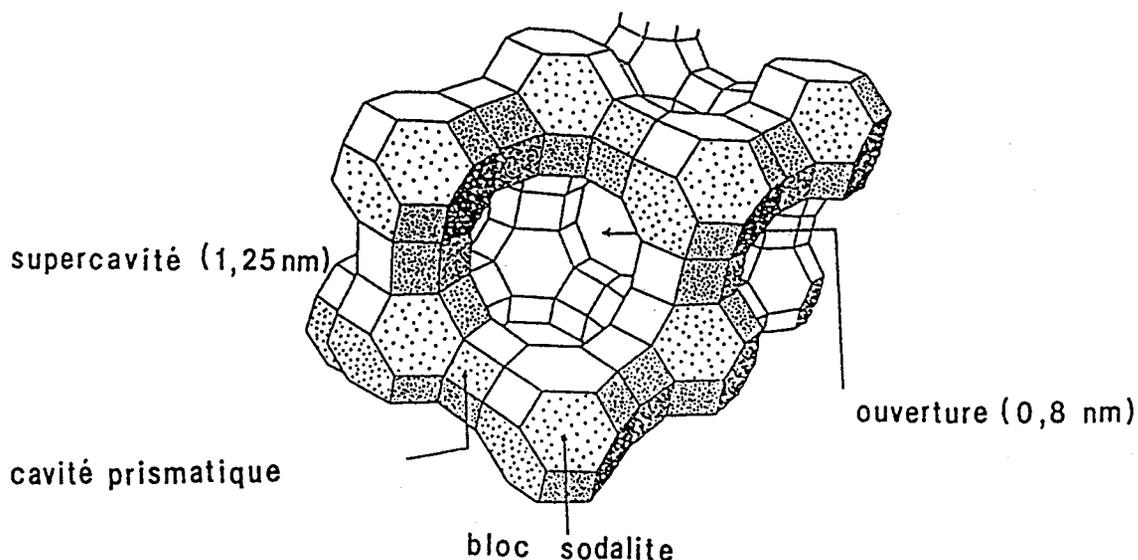


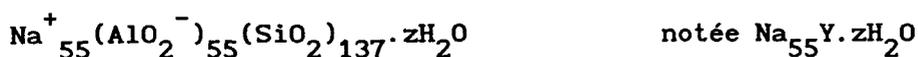
Fig.4 -Schéma de l'arrangement des cavités dans la zéolithe faujasite

II PROPRIETES PHYSIQUES ET COMPOSITIONS DES ZEOLITHES ETUDIEES

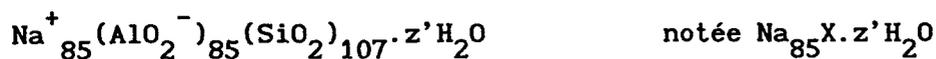
II.1 Zéolithes étudiées

. Zéolithes Na₅₅Y, Na₈₅X et Y*

La zéolithe retenue pour notre étude est la zéolithe faujasite Y sodique dont la composition élémentaire par maille est:



Une zéolithe faujasite X a également été utilisée:



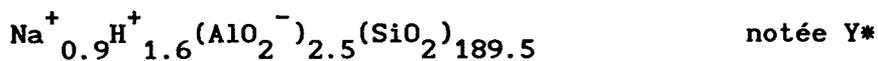
Ces zéolithes sont commercialisées par Strem Chemicals sous les dénominations respectives LINDE LZY52 et LINDE 13X. La taille moyenne des particules est de 1 à 2 μm . Les principales caractéristiques physiques de ces zéolithes déshydratées sont répertoriées dans le tableau 1. Les zéolithes Na₅₅Y et Na₈₅X diffèrent essentiellement en leurs rapports Si/Al qui valent respectivement 2,5 et 1,26 dans leurs compositions élémentaires. Dans la zéolithe de type faujasite X, le nombre d'entités négatives AlO_2^- est donc supérieur et par suite le nombre de cations est plus important.

x	a. (nm)	masse molaire (g)	Si/Al	densité	supercavités ($\mu\text{mole/g}$)	atomes par maille
85	2,493	13397	1,26	1,436	600	661
55	2,485	12740	2,49	1,409	628	631

Tab.1 -Principales caractéristiques physiques des zéolithes Na₅₅Y et Na₈₅X

Préalablement à toute étude ces zéolithes ont été lavées dans une solution NaCl pour combler les lacunes cationiques éventuelles. Pour réaliser ce prétraitement la zéolithe (10g) est mise en contact avec une solution (500 ml) de NaCl 0,2 N pendant 48 h sous agitation. Après filtration et lavages successifs à l'eau déminéralisée, la zéolithe est séchée à l'étuve puis calcinée dans un four à 400°C suivant un protocole de montée en température pour préserver la cristallinité des échantillons.

L'échantillon de zéolithe désaluminée offert par la société ZEOCAT a une composition (Si/Al = 76) qui se rapproche de celle de la silice:



Elle est utilisée sans prétraitement.

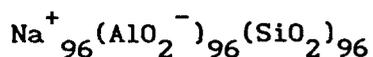
. Zéolithes Y échangées

Les cations des zéolithes ont la propriété de s'échanger facilement. Aussi leur échange permet de modifier les propriétés d'adsorption et catalytiques du système. Dans le but d'observer ces effets, nous avons tenté d'échanger les cations Na^+ de la zéolithe $\text{Na}_{55}\text{Y} \cdot \text{zH}_2\text{O}$ par les cations Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} pour donner les échantillons partiellement échangés notés LiY, CaY et MgY respectivement. L'échange a été réalisé en solution 0,2 N de l'ion chlorure correspondant sous agitation pendant 48 h à la température ambiante selon le protocole préconisé [6,7]. L'analyse chimique élémentaire a donné pour chacun des échantillons les compositions suivantes:



. Zéolithe NaA

De formule générale [2]:



notée NaA

la zéolithe NaA a une structure proche de la zéolithe NaY, elle diffère essentiellement en l'assemblage des blocs sodalites élémentaires, Fig.5. Le diamètre des pores de la zéolithe NaA est d'environ 0,4 nm et interdit par l'accès en particulier aux métaux carbonyles de notre étude. La zéolithe NaA dont les propriétés de diffusion de la lumière infrarouge sont comparables à celles des zéolithes faujasites a donc été utilisée comme diluant des échantillons fortement chargés en métaux carbonyles. La dilution de ces derniers dans la zéolithe NaA (80%) a permis d'obtenir des spectres infrarouge non saturés dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$.

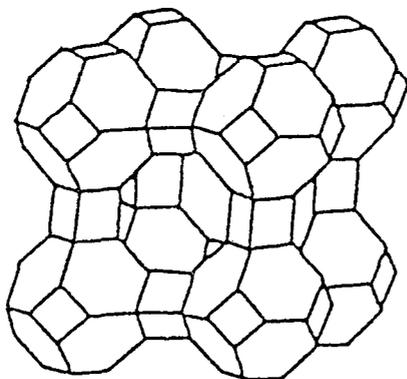


Fig.5 - Schéma de l'arrangement des blocs sodalites dans la zéolithe NaA

II.2 Sites des cations des zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X

Par diffraction de rayons X [8,9,10] et plus récemment par diffraction de neutrons [11,12] ont pu être mis en évidence des positions privilégiées, ou sites, pour les cations dans les zéolithes faujasites répertoriées ci-après:

- site I au centre des cavités prismatiques
- sites I' et II' dans les cavités sodalites respectivement à proximité

des cavités Γ et α
 -sites II et III' dans les supercavités

La majorité des sites (I, I', II et II') sont localisés suivant les axes cristallographiques ternaires (Fig. 6) de la maille cubique élémentaire et les cations des sites II sur ces axes interagissent plus facilement car plus accessibles avec les molécules adsorbées.

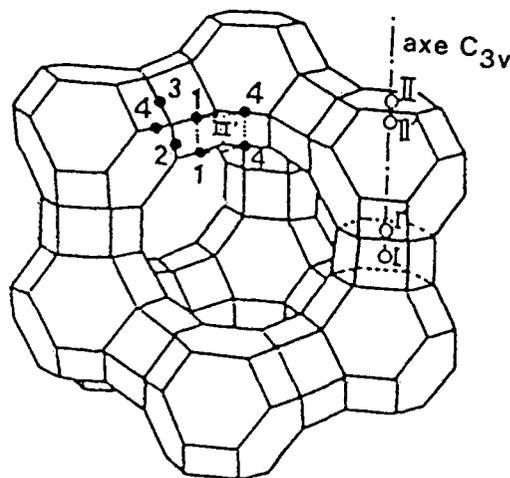


Fig.6 -Localisation des cations des zéolithes faujasites

zéolithe	état	sites I (16)	sites I' (32)	sites II (32)	sites III' (48)
Na ₈₅ X	déshydra.	3,8	32,3	30,8	7,9
	hydratée	8,6	11,2	21,7	19,6
Na ₅₅ Y	déshydra.	7,0	13,8	29,4	
	hydratée	2,6	10,9	13,4	

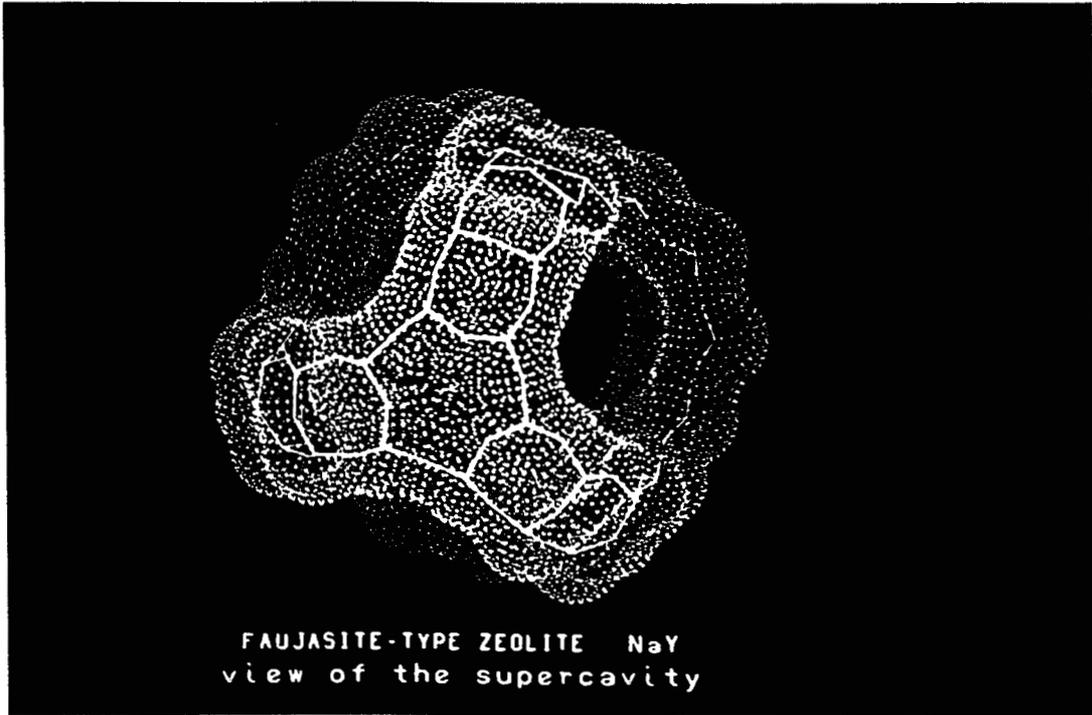
Tab.2 -Distribution des cations dans les zéolithes Na₅₅Y et Na₈₅X

Dans le tableau 2 apparaît la répartition des cations Na^+ dans les zéolithes faujasites Na_{55}Y et Na_{85}X qui contiennent respectivement 85 et 55 cations par maille cubique [13]. Dans la zéolithe Na_{55}Y seuls les sites I, I' et II sont occupés. Dans les deux cas les sites II sont occupés à 100% soit 4 cations de site II par supercage. Des sites supplémentaires, les sites III' situés dans les supercages près des fenêtres sont occupés partiellement dans la zéolithe Na_{85}X .

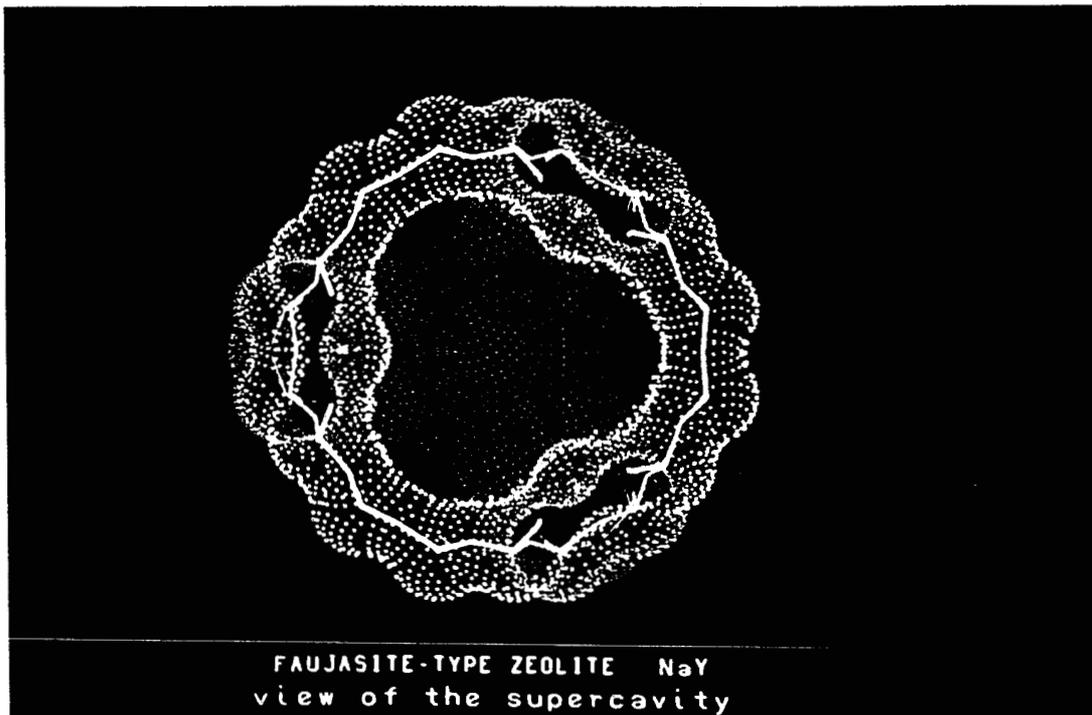
Il faut noter que la localisation complète des cations est difficile en particulier pour les échantillons hydratés [10]. Cependant si les cations évoluent de site à site dans le réseau poreux, des études de rayons X ont montré que la population moyenne de chacun des sites ne change quasiment pas en fonction de la température dans, en particulier, les zéolithes faujasites aluminées Y déshydratées.

La Fig.7 suivante montre la surface délimitant une supercavité. La vue en coupe laisse apparaître le volume poreux d'une supercavité. Dans ce même type de représentation, la Fig.8 montre à titre de comparaison la densité de cations Na^+ dans les supercavités des zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X . En supposant un échange total des cations Na^+ par les cations Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} respectivement, les 4 sites II sont occupés dans la zéolithe LiY par 4 cations monovalents Li^+ alors que dans les zéolithes CaY et MgY les cations bivalents correspondants occupent au plus deux des sites II par supercavité. Ainsi la Fig.9 montre les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} dans une supercage des zéolithes Na_{55}Y et échangées correspondantes dans le cas idéal d'échanges totaux. Dans cette figure les schémas tiennent compte des rayons ioniques relatifs des cations (0,097; 0,068; 0,099; 0,066 nm pour respectivement Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+}). L'occupation partielle des sites II des supercavités des zéolithes CaY et MgY et, dans chacune des zéolithes échangées de notre étude, l'échange non total créent un désordre susceptible de se répercuter sur l'"organisation" des molécules adsorbées dans la supercavité.

Les données cristallographiques utilisées dans l'ensemble des représentations graphiques de ce travail sont données dans le tableau 3.



a) vue globale



b) vue en coupe

Fig.7 -Représentation graphique de la surface interne délimitant
une supercavité de zéolithe faujasite

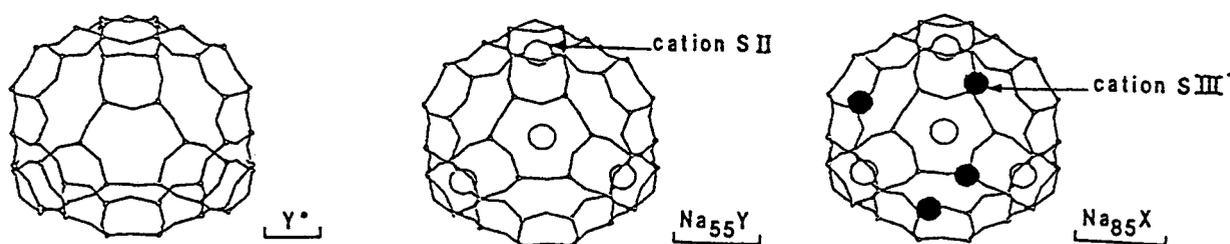


Fig.8 -Distribution des cations Na^+ dans les supercavités des zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X

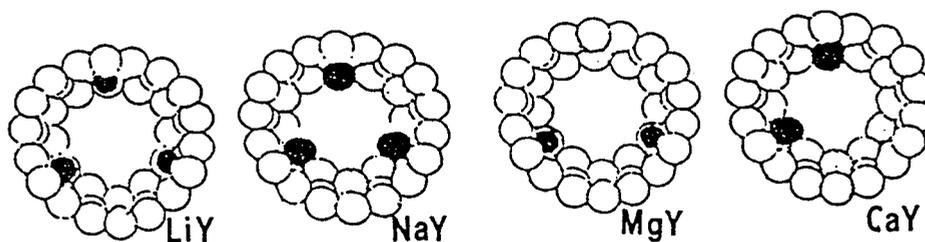


Fig.9 -Distribution des cations dans les supercavités des zéolithes Na_{55}Y , Li_{55}Y , Ca_{27}Y et Mg_{27}Y

élément	symétrie du site	multiplicité du site	facteur d'occupation	position		
				x	y	z
Al, Si	C ₁	192	1	-0,0543	0,0354	0,1247
O ₁	C ₂	96	1	0	-0,1061	0,1061
O ₂	C _s	96	1	-0,0021	-0,0021	0,1418
O ₃	C _s	96	1	0,1764	0,1764	-0,0335
O ₄	C _s	96	1	0,1786	0,1786	0,3182
Na(I)	D _{3d}	16	0,44	0	0	0
Na(I')	C _{3v}	32	0,58	0,0507	0,0507	0,0507
Na(II)	C _{3v}	32	1	0,2345	0,2345	0,2345

Tab.3 -Données cristallographiques relatives à la zéolithe Na_{55}Y [9]

II.3 Réseau intrazéolithe

Les fenêtres des supercages des zéolithes faujasites Y et X de diamètre 0,8 nm permettent d'introduire dans les supercages de diamètre environ 1,25 nm des métaux carbonyles (Fig. 10) relativement volumineux de $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$... à $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

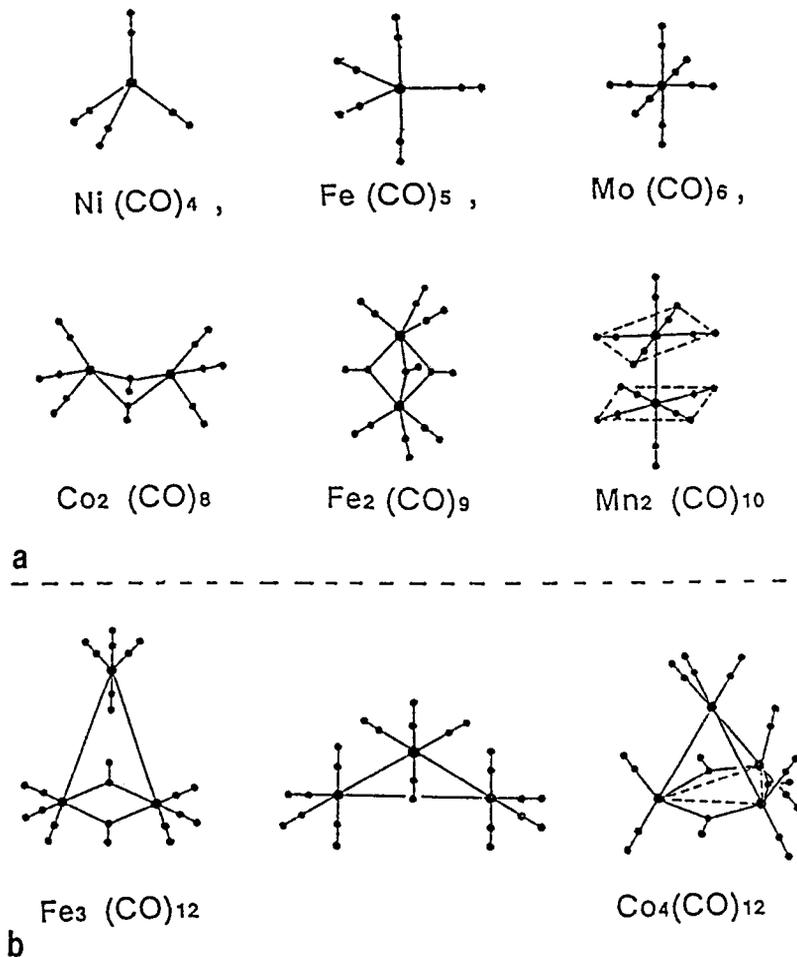
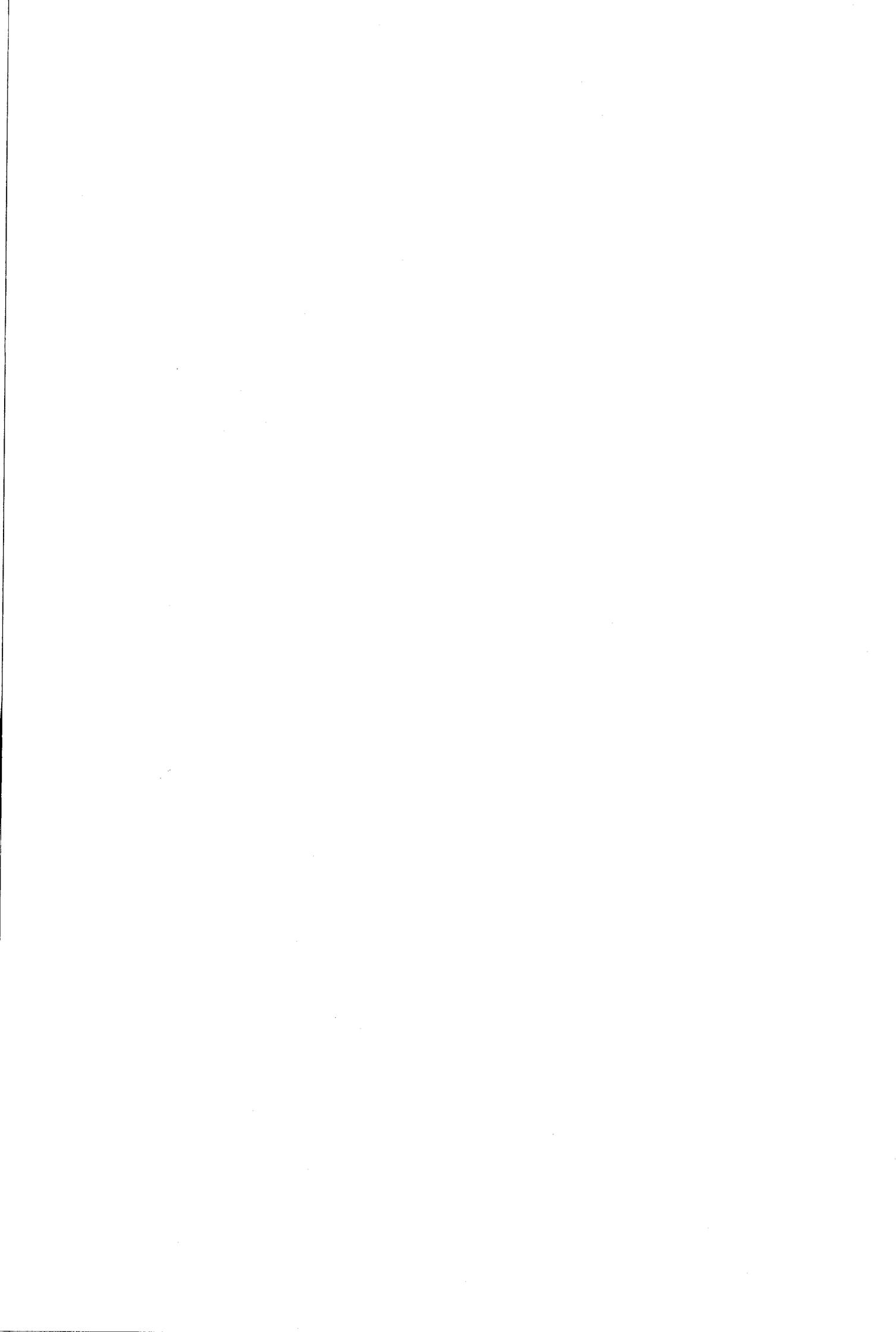


Fig.10 -Exemples de métaux carbonyles ayant en a) et n'ayant pas en b) accès aux supercages des zéolithes faujasites

Parmi de nombreux métaux carbonyles suffisamment volatiles à la température ambiante pour être sublimés directement dans les cavités nous avons retenu les métaux hexacarbonyles du groupe VI B, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), ainsi qu'un élément du groupe VII B, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Les cavités des zéolithes faujasites sont

accessibles à ces composés par les "fenêtres". Ces communications intercavités permettent également la migration des molécules adsorbées dans le volume poreux qui représente pratiquement 50 % du volume total dans les zéolithes faujasites. Mais à l'air ambiant des molécules d'eau sont piégées dans les cavités. Elles sont éliminées par chauffage laissant des espaces vides.



CHAPITRE II

MISE AU POINT DES METHODES D'ETUDE "in situ" PAR REFLEXION DIFFUSE IRTF (DRIFTS) ET D'ANALYSE PAR DIFFUSION RAMAN

I - Méthodes d'études spectroscopiques

II - Etude vibrationnelle des zéolithes faujasites hydratées et déshydratées

Une grande variété de techniques sont en principe utilisables pour l'étude de la chimie intrazéolithe: les méthodes de diffraction sur poudre et les méthodes spectroscopiques.

Les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons à basse température peuvent révéler la structure des molécules adsorbées mais il est à signaler qu'à l'heure actuelle aucune détermination structurale de métaux carbonyles dans des zéolithes n'est publiée à ce jour. Quant aux méthodes spectroscopiques, elles apportent des informations sur la nature des espèces adsorbées et surtout sur les interactions adsorbat/adsorbant. Parmi les méthodes spectroscopiques (Mössbauer, XPS, RPE, RMN, EXAFS, Diffusion inélastique de neutrons, etc...) la plus utilisée est la spectroscopie infrarouge. La RMN avec rotation de l'échantillon à l'angle magique et l'EXAFS sont des techniques très efficaces pour caractériser la sphère interne de coordination des métaux mais elles restent peu sensibles à l'environnement. Par contre les spectroscopies de vibration sont plus sensibles aux interactions. La diffusion inélastique reste toutefois réservée aux molécules porteuses de protons.

En outre les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman s'adaptent bien aux conditions "in situ". La technique infrarouge par transmission couramment utilisée nécessite des échantillons conditionnés en fines pastilles obtenues sous forte pression. Or le pastillage présente deux inconvénients majeurs, d'une part l'altération possible de la texture et d'autre part le pastillage est un obstacle aux échanges solide-gaz. Nous avons donc essayé d'appliquer la technique de la réflexion diffuse [17-21] à l'étude de l'adsorption de métaux carbonyles dans les zéolithes à partir d'échantillons en poudre.

La diffusion Raman reste très peu utilisée dans l'étude des molécules adsorbées dans les zéolithes et plus particulièrement dans l'étude des métaux carbonyles. Elle s'est révélée pourtant être une technique complémentaire de

la spectroscopie infrarouge, elle est en outre très performante pour observer notamment les modes de vibration de basses fréquences. Pratiquement la spectrométrie Raman offre l'avantage comme la réflexion diffuse de s'appliquer directement aux solides pulvérulents. Son application se heurte cependant à deux problèmes majeurs. D'une part la fluorescence parasite intense du support zéolithique masque la diffusion Raman de l'adsorbat et d'autre part le faisceau laser excitateur peut dégrader l'échantillon par photolyse ou thermolyse.

I METHODES D'ETUDES SPECTROSCOPIQUES

I.1 Méthode d'étude "in situ" par réflexion diffuse IRTF (DRIFTS)

La faiblesse du rayonnement diffusé et l'impossibilité de collecter la totalité de la lumière diffusée ont limité pendant longtemps l'utilisation de la réflexion diffuse infrarouge. Mais le développement de la spectrométrie par transformée de Fourier (multiplexage, accumulations ...) a rendu possible l'acquisition de spectres exploitables.

Le pouvoir de diffusion intrinsèque de l'échantillon demeure la principale limitation à la détection. La diffusion peut cependant être favorisée par exemple par une dilution dans une matrice non absorbante telle que le KBr. En fait nous avons choisi d'étudier les échantillons bruts sans échantillonnage susceptible de modifier les échanges solide-gaz.

I.1.a Cellule d'analyse "in situ"

La cellule de réflexion diffuse utilisée, Fig.1, est commercialisée par Harrick Scientific Corporation sous la référence HVC-DRP et permet des études en atmosphère contrôlée jusqu'à 773 K (500°C) et dans la gamme de pression 10^{-5} mbar-13 bars. Nous l'avons équipée d'une cartouche chauffante et d'un thermocouple adaptés à nos besoins et commandés par une régulation de température. La cartouche chauffante est une thermorésistance cylindrique

miniature et le thermocouple de type K, chromel-alumel, permet une lecture fiable des températures dans la zone $-200/1000^{\circ}\text{C}$ ($73/1273\text{ K}$). La régulation de température est programmable par rampes et par paliers. La paroi métallique de la cellule est refroidie par une circulation d'eau dans l'enceinte prévue à cet effet. Ainsi au cours des traitements thermiques, les fenêtres d'analyse et les joints d'assemblage sont protégés et seule la colonne porte-échantillon est portée à la température de consigne.

Pour l'enregistrement de spectres à la température de l'azote liquide, un doigt froid a été réalisé pour remplacer la cartouche chauffante.

La cellule est composée de deux blocs indépendants en acier inoxydable. Pour le chargement de l'échantillon, la partie supérieure est désolidarisée du bloc inférieur. La coupelle échantillon, d'un diamètre de 11 mm, correctement remplie contient environ 100 mg d'échantillon sur une épaisseur de 3 mm. L'échantillon doit avoir une surface plane et régulière pour présenter une réflexion diffuse homogène de la lumière incidente. Avec le montage optique utilisé le volume de matière analysée correspond approximativement à un cylindre de 4 mm de diamètre et de 1 mm de hauteur [21].

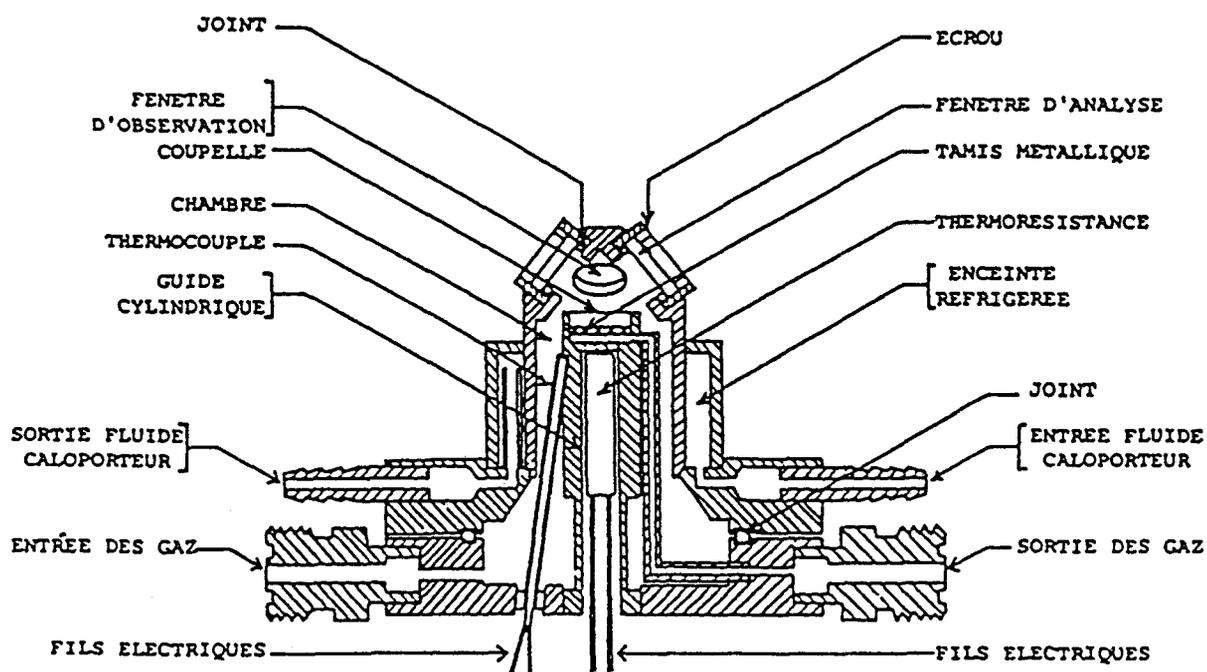


Fig.1 -Schéma en coupe de la cellule de réflexion diffuse

Pour notre étude, les fenêtres d'analyse de diamètre 15 mm et d'épaisseur 1 mm ont été choisies en CaF_2 . Elles sont transparentes au-delà de 1000 cm^{-1} , ce qui est suffisant car les bandes d'absorption des espèces adsorbées ne sont observables qu'au dessus de 1500 cm^{-1} . Une fenêtre d'observation en quartz pourrait être utilisée pour la photolyse ou la thermolyse de l'échantillon directement à travers celle-ci.

I.1.b Lignes de traitement des zéolithes

Après cablage et fixation sur l'accessoire de réflexion diffuse dans le spectromètre, la cellule est connectée aux lignes de gaz et de vide utilisées dans le traitement des zéolithes. La Fig. 2 présente le schéma de ces lignes. La pompe à vide permet d'atteindre une pression inférieure à 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) à sa sortie. Elle est surtout utilisée dans les traitements de déshydratation des zéolithes.

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur dans le transfert des métaux carbonyles en particulier, stockés dans le bypass, vers l'échantillon. L'He chargé de métal carbonyle entre dans la cellule et par passage obligé traverse l'ensemble de l'échantillon supporté par une grille métallique avant d'être évacué. Le chargement de l'échantillon peut être contrôlé par le débit de gaz et les températures du gaz et du métal carbonyle.

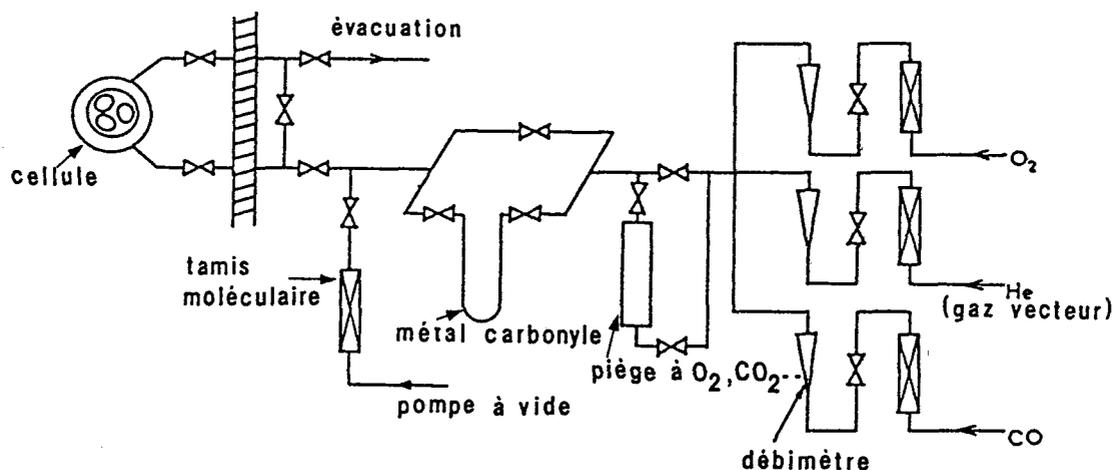


Fig.2 -Schéma des lignes de vide et de gaz utilisées dans le traitement des zéolithes

I.1.c Conditions d'acquisition des spectres

La Fig. 3 montre l'accessoire de réflexion diffuse utilisé et le trajet optique du faisceau infrarouge. Dans notre étude la cellule remplace le porte-échantillon classique. Pour l'analyse le rayon infrarouge incident est focalisé par l'intermédiaire de deux miroirs puis d'un premier éllipsoïde sur une partie de l'échantillon au travers d'une fenêtre d'analyse de la cellule. La lumière diffusée traversant la seconde fenêtre d'analyse est collectée par un deuxième éllipsoïde et est envoyée vers le détecteur par un deuxième jeu de miroirs.

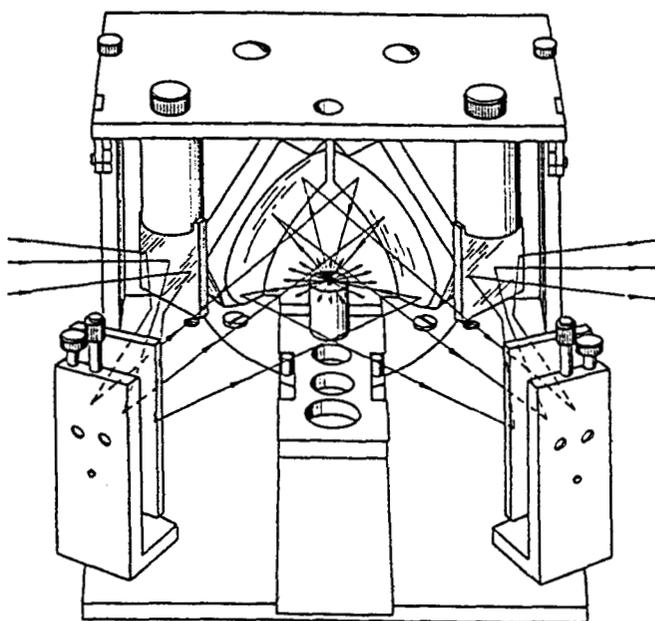


Fig.3 -Accessoire de réflexion diffuse et trajet optique
des faisceaux incident et diffusé

Vu la faiblesse des signaux détectés, environ 2% du signal émis par la source, un réglage optimum de tous les miroirs du dispositif de réflexion diffuse est requis. L'emploi d'un détecteur performant est également nécessaire; l'appareil IRTF utilisé, de type IFS 113V BRUKER, est équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

L'acquisition des interférogrammes est réalisée entre 7800 et 0 cm^{-1} avec un pas numérique de 1 cm^{-1} (résolution 2 cm^{-1}). Un compromis entre un signal/bruit correcte et un temps d'acquisition acceptable ($\sim 5\text{ min}$) est

obtenu au moyen de 250 accumulations. Lors des études de thermolyse et de réaction intrazéolithe, un temps d'acquisition réduit à 2 min fut choisi, soit 100 accumulations.

I.2 Méthode d'analyse par diffusion Raman

Bien que technique complémentaire à la spectrométrie infrarouge, la technique de la diffusion Raman demeure peu appliquée à l'étude des zéolithes et surtout des espèces adsorbées dans les zéolithes. L'obtention des premiers spectres de zéolithes déshydratées n'a été rendue possible qu'après suppression des "fonds" intenses de fluorescence.

En général la diffusion Raman des zéolithes est très faible alors que les bandes d'absorption infrarouge sont très intenses en-dessous de 1300 cm^{-1} et rendent impossible l'observation dans cette zone des modes de vibration de l'adsorbat. L'emploi de la diffusion Raman permet donc d'étendre l'observable aux basses fréquences. De plus cette technique peut être très sensible lorsque l'on bénéficie de phénomènes de résonance par excitation avec une lumière de longueur d'onde voisine d'une bande d'absorption électronique du produit étudié. Ainsi la technique se révèle très performante pour observer les modes d'élongation Métal-Métal qui possèdent des sections efficaces importantes en diffusion Raman. En conséquence la technique paraît donc particulièrement adaptée dans le cas de la formation intracavité de clusters métalliques.

I.2.a Inhibition de la fluorescence

La déshydratation sous vide ou sous argon à 773 K des échantillons de zéolithes commerciales conduit à une fluorescence intense qui masque complètement la diffusion Raman. L'irradiation prolongée sous laser avec une radiation fortement énergétique telle la raie à 457,9 nm, dans le proche U.V., permet de réduire la fluorescence mais insuffisamment pour observer l'effet Raman [22]. La décroissance du fond parasite est imputée à la décomposition d'impuretés, à l'état de traces, fortement fluorescentes par photochimie ou thermochimie. Mais cette solution est locale et n'est pas applicable aux

échantillons de zéolithes chargées en métaux carbonyles, ces derniers étant très sensibles au rayonnement laser.

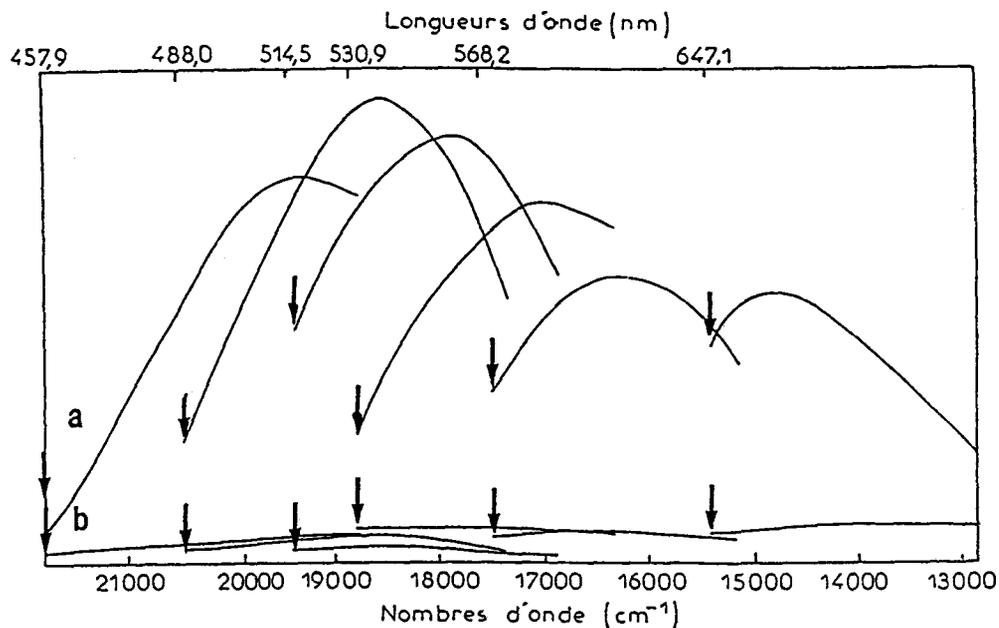


Fig.4 -Fluorescence parasite de la zéolithe Na₅₅Y déshydratée
a) sous argon b) sous oxygène

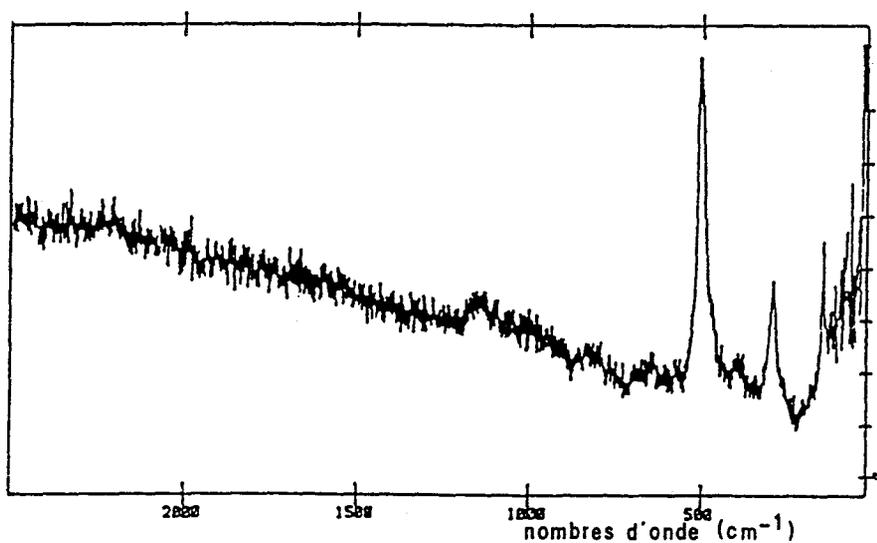


Fig.5 -Spectre Raman de Na₅₅Y déshydratée sous oxygène

Par contre la déshydratation sous oxygène à 773 K pendant 15h permet de traiter efficacement l'ensemble de l'échantillon. En effet la déshydratation conduite sous flux d'O₂ très pur (N45), avec un protocole de montée en température (100 K/h) pour ménager la structure cristalline, donne une zéolithe anhydre pratiquement exempte d'impuretés fluorescentes.

La Fig. 4 donne les spectres, enregistrés sur un spectromètre de type DILOR RTI à différentes longueurs d'onde, de la zéolithe Na₅₅Y déshydratée sous argon en a) et sous oxygène en b). La fluorescence est d'autant plus faible que la longueur d'onde de la radiation tend vers l'infrarouge. En effet le spectre obtenu avec la longueur d'onde excitatrice à 1,06 μm enregistré présente un fond parasite moindre qui permet l'obtention du spectre Raman de la zéolithe sans traitement chimique. Il est à noter que les spectres peuvent être obtenus par la technique par Transformée de Fourier (FT Raman) [23] ou par une installation à système dispersif, le laboratoire possédant un prototype de ce type d'appareil. Néanmoins les puissances à l'échantillon sont relativement élevées et nous réservons ces techniques en ce qui nous concerne aux espèces adsorbées stables aux effets thermiques locaux. La diffusion Raman est sur les spectres de la Fig. 4b en intensité de l'épaisseur du trait c'est à dire plus de 100 fois inférieure au fond de fluorescence initial. La réduction considérable de l'intensité de fluorescence par traitement sous oxygène à très haute température laisse supposer que ce phénomène parasite est imputable à des traces de matières organiques calcinées [24-26] plutôt qu'à des impuretés d'origine métallique [24,26,27]. La Fig.5 présente dans une autre échelle le spectre enregistré à la longueur d'onde 568,2 nm. D'une façon générale les spectres Raman des zéolithes sont très peu intenses et sont pratiquement noyés dans le bruit de fond sur les spectres des espèces adsorbées.

I.2.b Préparation des échantillons

Pour l'adsorption des métaux carbonyles dans les zéolithes par voie gazeuse, une cellule en pyrex ou "sublimateur" (Fig.6) a été conçue et adaptée au système de lignes de vide et de gaz inertes et réactifs de la Fig.1.

Une quantité calculée de métal carbonyle est introduite sous argon dans le compartiment du "sublimateur" prévu à cet effet. Selon le même procédé

l'échantillon de zéolithe déshydratée est transféré dans le compartiment supérieur. Le chargement de la zéolithe en métal carbonyle, après la mise en circuit des deux compartiments, s'effectue sous faible courant d'hélium. La zéolithe imprégnée est ensuite isolée puis dégazée pendant 20 min sous 10^{-3} mbar (10^{-1} Pa) à la température ambiante. Le transfert de l'échantillon est réalisé sous atmosphère d'argon dans des tubes de 8 et/ou 10 mm de diamètre finalement scellés sous faible pression d'He.

La quantité de métal carbonyle adsorbé est déterminée par l'analyse élémentaire (service central de microanalyse du CNRS) pour un certain nombre d'échantillons. Ces échantillons servent d'étalon pour estimer le taux des autres par comparaison, en unités KUBELKA MUNK (échelle proportionnelle à la concentration), des spectres DRIFT correspondants.

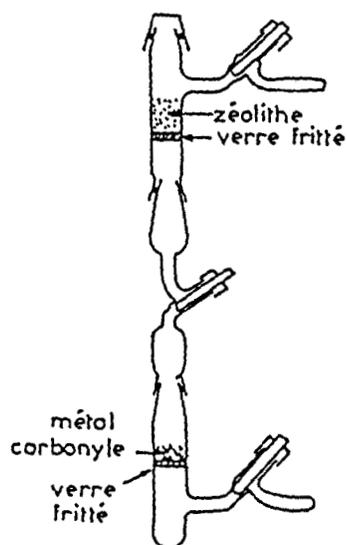


Fig.6 -sublimateur

I.2.c Conditions d'acquisition des spectres

La diffusion Raman est excitée par l'intermédiaire d'un laser à argon ionisé ou à krypton ionisé (Spectra Physics). Les différentes radiations 457,9; 488,0; 514,5; 568,2 et 647,1 nm ont été utilisées.

Les spectres à la température ambiante et à basse température (77 K) ont été effectués sur un appareil monocanal à triple monochromateur de type DILOR

RTI qui permet d'accéder aux très basses fréquences.

Les spectres de thermolyse "in situ" ont été réalisés sur un appareil à détection multicanale de type DILOR XY muni d'un hacheur de faisceau ainsi que d'un détecteur à barrettes de photodiode intensifiées refroidi à -30°C . Pour l'étude de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes, des temps d'intégration de l'ordre de 20 s ont été requis et les spectres ont été moyennés sur environ 20 accumulations.

L'extrême sensibilité des métaux carbonyles au rayonnement laser impose certaines précautions d'analyse. Les spectres des échantillons contenant du métal carbonyle ont été obtenus avec les radiations excitatrices à 514,5 ou 568,2 nm et une puissance laser d'environ 50 mw. Au-delà, une décomposition de l'échantillon est visualisée par un dépôt métallique à l'impact laser et se traduit par une perte du signal. Pour les spectres à la température ambiante, une cellule tournante et des tubes d'échantillonnage de 10 mm de diamètre ont été utilisés pour réduire l'effet thermique du laser excitateur et permettre d'augmenter le temps d'illumination. Pour la même raison, une lentille cylindrique "étalant" le faisceau en une ligne sur l'échantillon statique a été employée dans les analyses à basses températures.

II- ETUDE VIBRATIONNELLE DES ZEOLITHES FAUJASITES HYDRATEES ET DESHYDRATEES

Les zéolithes faujasites aluminées se comportent en véritables éponges au contact de l'air ambiant et peuvent piéger jusqu'à 30 molécules d'eau par supercavité [12]. Leur spectre infrarouge est caractérisé par les bandes intenses de vibration de l'eau adsorbée. L'observation des modes de vibration infrarouge des zéolithes nécessite l'évacuation de cette eau. Ce traitement de déshydratation est également l'étape préliminaire à toute étude d'adsorption.

II.1 Etude "in situ" de l'état hydraté à l'état déshydraté par DRIFTS

II.1.a Conditions expérimentales

Préliminairement aux études d'adsorption par DRIFTS, la déshydratation de la zéolithe est réalisée directement dans la cellule de réflexion diffuse. Cette étape a été envisagée sous vide secondaire dynamique ou sous faible courant d'hélium.

Dans le premier cas la cellule est reliée à une pompe à diffusion. Ce groupe de pompage permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-6} mbar (10^{-4} Pa) à sa sortie. La ligne de vide est équipée d'un filtre à tamis moléculaire zéolithique (zéolithe NaA) refroidi à l'azote liquide limitant la contamination par les vapeurs d'huile émises par la pompe secondaire et adsorbant partiellement l'eau issue de la déshydratation thermique de l'échantillon.

Dans le second cas le gaz vecteur, l'hélium, par passage obligé traverse l'ensemble de l'échantillon et entraîne l'eau désorbée. La ligne de gaz est équipée de pièges en amont de la cellule pour filtrer les contaminants (H_2O , CO_2 , O_2 , ...) du gaz et en aval pour capter l'eau entraînée. Les pièges utilisés contiennent de la zéolithe faujasite Y, leurs propriétés d'adsorption

sont donc identiques aux zéolithes étudiées et permettent donc d'éliminer les espèces indésirables contenues à l'état de traces dans l'hélium de haute pureté susceptibles d'être adsorbées par l'échantillon.

Le chauffage progressif de l'échantillon jusqu'à 773 K est réalisé grâce à la cartouche chauffante située juste en-dessous de l'échantillon et commandée par une régulation de température programmable par rampes et paliers.

II.1.b Résultats

Les spectres infrarouge des zéolithes hydratées dans le domaine des nombres d'onde $4500-1500\text{ cm}^{-1}$ sont caractérisés par les bandes intenses des vibrations moléculaires de l'eau comme le montre le spectre DRIFT de la zéolithe $\text{Na}_{55}\text{Y}\cdot\text{zH}_2\text{O}$ donné à la Fig.7. Deux régions spectrales se distinguent: l'une vers 1650 cm^{-1} , c'est le domaine de la vibration de cisaillement ν_2 de l'angle HOH, et l'autre vers 3500 cm^{-1} , c'est le domaine des vibrations d'élongation des liaisons O-H de l'eau. Dans les zéolithes aluminées l'eau s'y adsorbe très facilement et conduit à une hydratation élevée des échantillons qui explique la similarité des spectres avec celui de l'eau liquide.

L'enregistrement de spectres DRIFT successifs permet d'observer "in situ" le départ de l'eau au cours du traitement thermique jusqu'à 773 K. La déshydratation est visualisée par une diminution de l'intensité globale des bandes. La Fig.7 présente en fonction de la température les spectres de déshydratation de la zéolithe Na_{55}Y sous vide secondaire.

La fréquence et le profil de la bande à 1645 cm^{-1} (largeur 50 cm^{-1}) n'évoluent pas de manière significative. Cependant son intensité décroît et est quasiment nulle à 673 K. Le traitement thermique révèle pour le massif mal résolu à 3500 cm^{-1} (largeur $\sim 650\text{ cm}^{-1}$) une structure fine sous-jacente. Cette dernière se compose d'une bande à 3690 cm^{-1} , une bande large à 3440 cm^{-1} et une bande à 3250 cm^{-1} . Cette dernière correspond au mode harmonique $2\nu_2$ de la vibration de déformation de l'angle HOH. L'intensité anormalement élevée de ce mode de combinaison peut être attribuée à une résonance de Fermi avec le mode fondamental ν_1 de l'eau liquide à 3440 cm^{-1} . Aux taux de déshydratation

extrêmes émergent une bande fine à 3740 cm^{-1} et une bande à 3650 cm^{-1} tandis que la raie étroite à 3690 cm^{-1} disparaît.

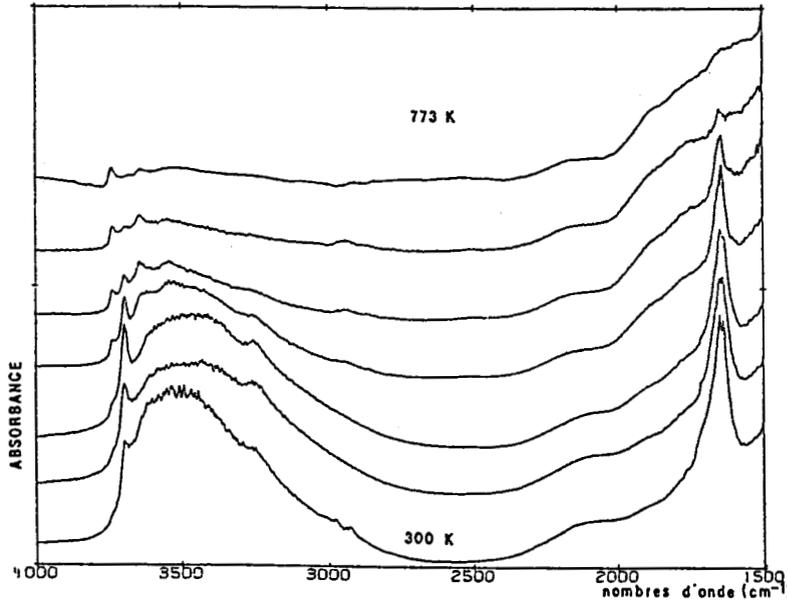


Fig.7 -Spectres DRIFT "in situ" de déshydratation de $\text{Na}_{55}\text{Y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, sous vide secondaire, en fonction de la température

Les échantillons de zéolithe $\text{Li}_{39}\text{Na}_{16}\text{Y}$, $\text{Ca}_{24}\text{Na}_7\text{Y}$, $\text{Mg}_{25}\text{Na}_5\text{Y}$, Y^* et Na_{85}X ont subi le même traitement avant toute étude d'adsorption. Les spectres enregistrés en fin de déshydratation à 773 K pour chacun des échantillons sont

Environnement H_2O	ν_3	ν_1	$2\nu_2$	ν_2
gaz	3756	3657	3141	1595
liquide	3615	3450		1640
solution CCl_4	3710	3619	3160	
solution $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	3686	3443	3211	1627
$\text{Na}_{55}\text{Y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$		3500		1645
Na_{55}Y $150^\circ\text{C}, 10^{-5}$ torr	3690	3440	3250	1644
Na_{55}Y $400^\circ\text{C}, 10^{-5}$ torr	3740	3640		

Tab.1 -Vibrations caractéristiques (cm^{-1}) de H_2O en phase gaz, liquide, en solution et piégée dans la zéolithe Na_{55}Y

donnés à la Fig. 8. Les fréquences des vibrations caractéristiques de l'eau adsorbée dans les différentes zéolithes étudiées peuvent être comparées à celles de l'eau en phase gazeuse, liquide et en solution répertoriées dans le tableau 1.

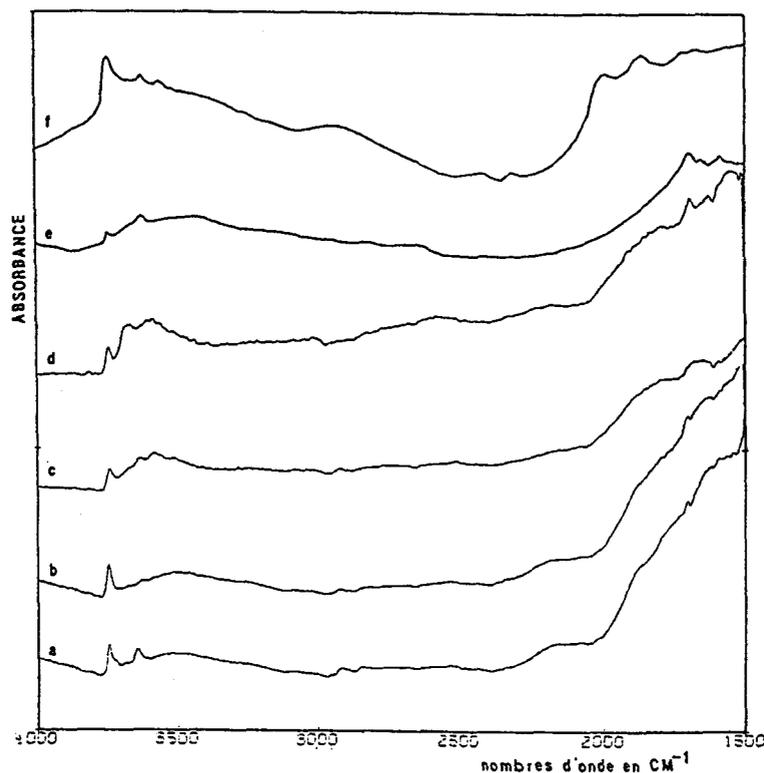


Fig.8 -Spectres des zéolithes Na_{55}Y (a), LiY (b), CaY (c), MgY (d), Na_{85}X (e) et Y^* (f) déshydratées à 773 K

II.1.c Discussion

raie à 3740 cm^{-1} :

La raie à 3740 cm^{-1} a même fréquence et profil quelque soit l'échantillon en conformité avec les résultats publiés par C.L. Angell et P.C. Schaffer [28]. Seule son intensité est sensiblement supérieure dans le cas de la zéolithe désaluminée Y^* . Kustov et ses collaborateurs [29] rapportent un nombre d'onde de 3745 cm^{-1} pour la vibration d'élongation OH dans le silica gel et A.G. Pelmenshchikov à 3800 cm^{-1} dans les groupements $\equiv\text{Al-OH}$ de l'alumine et dans AlPO_4 [30]. La bande à 3740 cm^{-1} est donc probablement due à des groupements silanols terminaux $\equiv\text{Si-OH}$ d'impuretés de silice amorphe. Son intensité est alors en toute logique plus élevée dans le cas de la zéolithe Y^* en raison du

taux de Si supérieur dans cet échantillon.

Aucune modification de cette bande n'a été observée quelque soit les espèces adsorbées [28]; ces groupements ne sont donc probablement pas accessibles c'est à dire ni localisés à la surface interne des supercavités ni à la surface externe des zéolithes mais plutôt dans les cavités les moins accessibles, les cavités prismatiques.

raie à 3640 cm^{-1} :

La bande à 3640 cm^{-1} observée sur le spectre de la zéolithe Na_{55}Y déshydratée est due probablement à des groupements OH issus de l'attaque par un proton d'un atome d'oxygène (site acide de Brönsted) de la surface intracavité au niveau d'une lacune cationique. Cette hypothèse s'inspire de l'observation faite par C.L. Angell et P.C. Schaffer de l'augmentation de l'intensité de cette bande avec le taux de lacunes cationiques.

Aussi une bande large vers 3540 cm^{-1} semble lui être associée en accord avec l'observation de l'association de ces deux bandes dans la zéolithe HY [2]. Elle a été attribuée à l'interaction entre deux groupements OH voisins de ce type à travers une liaison hydrogène [31]. Mais dans les zéolithes aluminées de notre étude le taux de lacunes cationiques est très faible, la probabilité de la présence de deux groupements OH à proximité l'un de l'autre devrait être nulle et par conséquent la bande à 3540 cm^{-1} non visible. En fait des variations dans l'intensité des bandes à 3640 et 3540 cm^{-1} ont été observées en fonction des techniques d'activation [28], l'intensité étant moindre lors d'une activation "flash" par rapport à un traitement prolongé. La déshydratation progressive sous hélium expose vraisemblablement l'échantillon à la vapeur d'eau qui, aux températures élevées, attaque la structure zéolithique. Ceci expliquerait les intensités plus élevées des bandes OH des zéolithes déshydratées sous hélium comparativement aux zéolithes déshydratées sous vide.

Les conditions d'activation sont donc des paramètres importants qu'il importe de contrôler rigoureusement pour ménager la structure des zéolithes.

Ces groupements OH interagissent vraisemblablement avec les cations car un glissement, de l'ordre de 30 cm^{-1} vers les nombres d'onde croissant, a été observé pour les deux bandes dans la zéolithe $\text{Mg}_{25}\text{Na}_5\text{Y}$ par rapport à la zéolithe Na_{55}Y . Des bandes supplémentaires à 3590 et 3585 cm^{-1} sur les

spectres respectifs des zéolithes $Mg_{25}Na_5Y$ et $Ca_{24}Na_7Y$ apparaissent. Elles sont attribuées à l'interaction d'un groupement OH avec le cation divalent tandis que les bandes à 3680 et 3640 cm^{-1} dans les zéolithes MgY et CaY respectivement à l'interaction avec le cation Na^+ monovalent non échangé.

raie à 3690 cm^{-1} :

La bande à 3690 cm^{-1} présente dans chacun des échantillons disparaît totalement aux températures extrêmes. Il s'agit d'une raie fine qui rappelle la vibration d'élongation du groupement OH libre, non associé, d'une molécule d'eau. Sa disparition au cours du traitement thermique est accompagnée de la disparition simultanée d'une large bande vers 3540 cm^{-1} et de la bande à 1645 cm^{-1} . La première serait la vibration d'élongation de la seconde liaison OH, de la même molécule d'eau, en interaction par liaison hydrogène avec un atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau ou de la surface intracavité. L'existence de la bande à 1645 cm^{-1} de la vibration de déformation de l'angle HOH confirme la présence d'eau non dissociée. La concordance des fréquences de l'eau zéolithique et de l'eau en solution dans $(CD_3)_2SO$ où l'atome d'oxygène est en interaction avec un hydrogène d'une molécule d'eau conférant à celle-ci une symétrie locale C_s conforte ces attributions.

La spectroscopie infrarouge reste la technique la plus utilisée dans l'étude des vibrations des molécules d'eau dans les zéolithes mais seules les vibrations d'élongation $\nu(OH)$ et de déformation $\delta(OH)$ situées respectivement vers $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ et vers 1650 cm^{-1} sont couramment étudiées. Les vibrations fondamentales des modes de déformation dans le plan $\delta(OH)$ et hors du plan $\gamma(OH)$ ne peuvent être mesurées en infrarouge à cause de la présence de bandes d'absorption très intenses du squelette zéolithique en-dessous de 1300 cm^{-1} . Elles peuvent cependant être observées par diffusion inélastique de neutrons grâce à la grande sensibilité de cette technique aux mouvements des protons. Wax et ses collaborateurs ont réalisé de telles mesures avec la zéolithe Rho [32] et ont montré que les modes de déformation qui se trouvent dans la région $700-1100\text{ cm}^{-1}$ sont beaucoup plus sensibles que les $\nu(OH)$ à la structure et à la composition de la zéolithe.

II.1.d Réhydratation

Lors de la réadsorption d'eau, la bande à 1640 cm^{-1} réapparaît et une bande large à 3540 cm^{-1} , surtout visible dans le cas de la zéolithe CaY, croît rapidement, Fig.9. L'évolution de cette dernière montre que les molécules d'eau, et en particulier les premières adsorbées, sont en très fortes interaction avec les cations ou/et les oxygènes du réseau.

Cette interprétation est confortée par les travaux antérieurs de J.C. Carru sur des études diélectriques et de diffusion inélastique de neutrons [13]. La confrontation de ses résultats lui a permis de conclure que pour un taux inférieur à 8 molécules d'eau par supercavité apparaissent simultanément deux types d'eau liée (Fig.10a), le premier en interaction avec les cations et le second avec le réseau.

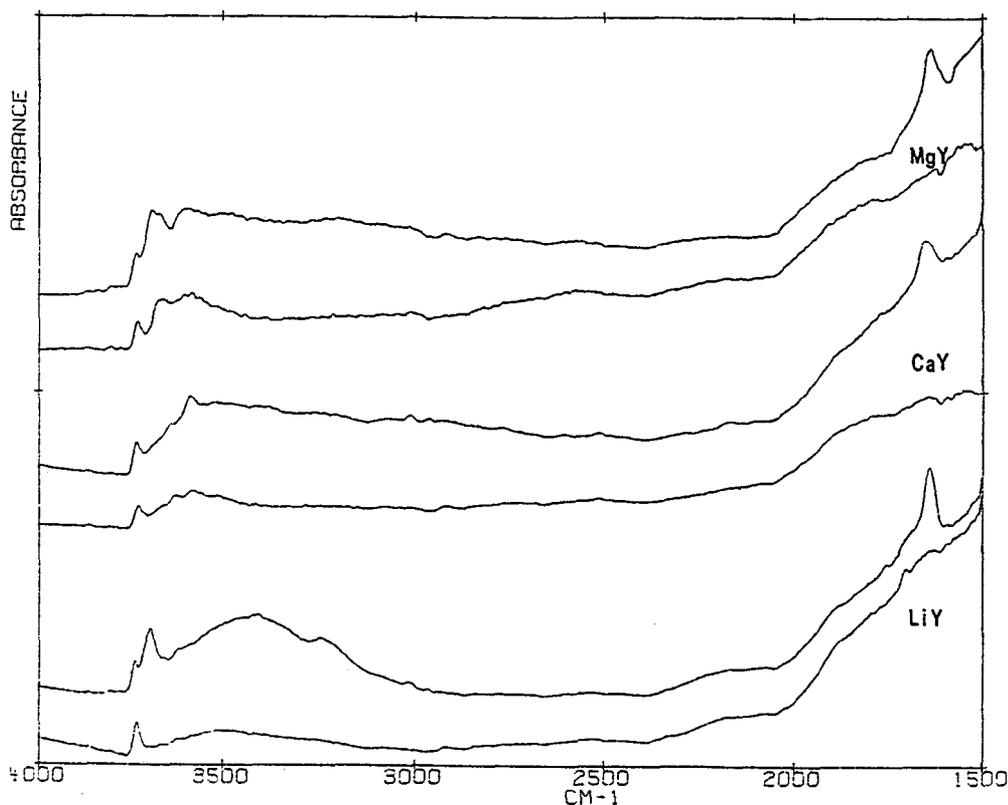


Fig.9 -Spectres des zéolithes LiY, CaY et MgY déshydratées et réhydratées

L'augmentation du taux d'hydratation est visualisée par la croissance simultanée de la bande fine à 3690 cm^{-1} , du massif mal résolu à 3540 cm^{-1} et de la bande à 1640 cm^{-1} pour l'ensemble des échantillons. Il s'agit d'eau libre (Fig.10b) c'est à dire de molécules d'eau en interaction entre elles par

liaison hydrogène.

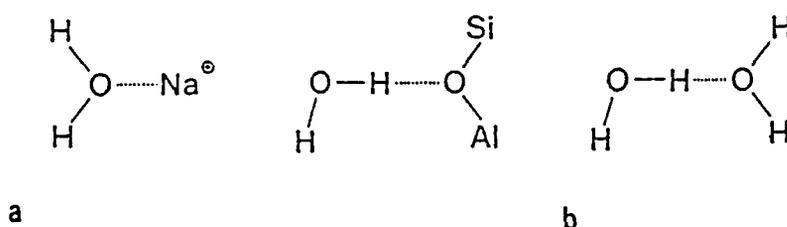


Fig.10 -Principaux types d'association de l'eau dans les zéolithes
eau liée a) et eau libre b)

Si l'addition d'eau est poursuivie, la zone $3300-3750\text{ cm}^{-1}$ se résume en un seul massif non résolu caractéristique d'agrégats de molécules d'eau libre.

Les zéolithes faujasites cationiques X et Y avec des rapports Si/Al de respectivement 1,26 et 2,5 ont des concentrations en Al qui leur confèrent un caractère hydrophile. La raison de ce comportement est attribuée à l'interaction des cations et des atomes d'oxygène des groupements Si-O-Al avec l'eau. Au contraire la zéolithe désaluminée Y* pratiquement dépourvue d'atomes d'Al (Si/Al=76) et par conséquent de cations présente un caractère plutôt hydrophobe.

L'extrême sensibilité de la technique infrarouge d'une part et les sections efficaces particulièrement élevées des molécules d'eau d'autre part exigent de sévères conditions de déshydratation pour obtenir les spectres infrarouge des réseaux des zéolithes exempts de bandes d'absorption de l'eau. Ces spectres enregistrés après le traitement de déshydratation serviront de référence dans l'étude de l'adsorption de métal carbonyle dans les échantillons correspondants. Il convient donc de les examiner avant d'entreprendre tout traitement.

II.2 Etude vibrationnelle du squelette des zéolithes faujasites

La détermination des structures des zéolithes utilise les techniques

cristallographiques classiques de diffraction de rayons X, de neutrons ou de diffraction électronique. Cependant les spectroscopies de vibration infrarouge et Raman sont des techniques plus répandues, d'utilisation plus simple et plus rapide, à même de révéler la présence de polyèdres particuliers, issus d'assemblages tridimensionnels de tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) de base, dans le squelette des zéolithes et donc de résoudre des problèmes de reconnaissance structurale [33-35].

Les vibrations fondamentales des tétraèdres, véritables empreintes du support, apparaissent dans le domaine spectral $1300-400\text{ cm}^{-1}$. Dans la littérature, des spectres de silice, de silicates et d'aluminosilicates sont parus mais des relations entre les caractéristiques infrarouges et les structures cristallographiques n'ont pas encore été établies de façon systématique. Des calculs théoriques récents [33] effectués sur une zéolithe totalement siliciée sont un support aux attributions de quelques bandes caractéristiques.

Dans le domaine des basses fréquences (IR lointain), les spectres des zéolithes mettent en évidence les vibrations des ouvertures des pores du réseau vers $400-300\text{ cm}^{-1}$ et les modes de translation des cations en-dessous de 200 cm^{-1} .

II.2.a Dénombrement des modes de vibration des zéolithes faujasites

L'analyse du groupe facteur du réseau de la zéolithe de type faujasite " $(Al, Si)_{48}O_{96}$ " (groupe d'espace $O_h^7 \equiv Fd3m$) donne [37]:

$$\Gamma_{\text{total}} = 10A_{1g} + 8A_{2g} + 18E_g + 26F_{1g} + 28F_{2g} + 7A_{1u} + 11A_{2u} + 18E_u + 28F_{1u} + 25F_{2u}$$

dont:

$$\Gamma_{\text{accoust.}} = F_{1u}$$

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 10A_{1g} + 18E_g + 28F_{2g}$$

$$\Gamma_{\text{IR}} = 28F_{1u}$$

On peut également utiliser dans le cas de la spectroscopie vibrationnelle une maille réduite comportant deux supercavités avec le groupe facteur D_{3d} ($R\bar{3}m$).

A ces modes fondamentaux du squelette s'ajoutent les modes de translation des cations que récapitule le tableau 2 en fonction des sites des cations. L'effet du groupe facteur sur le dénombrement théorique des bandes attendues est complexe et peu réaliste. L'occupation partielle des sites est une cause importante de cette complexité.

Maille réduite D_{3d}	sites I D_{3d}	sites II et I' C_{3v}	sites III et III' C_s
	$A_{2u}(\text{IR})$	$A_1(\text{R, IR})$	$A'(\text{R, IR})$
	$E_u(\text{IR})$	$E(\text{R, IR})$	$A''(\text{R, IR})$
	2IR	2R, 2IR	3R, 3IR

Tab.2 -Modes de translation des cations dans leur site

II.2.b Spectres DRIFT des zéolithes de type faujasite

La Fig.11 rapporte les spectres DRIFT dans le moyen infrarouge des zéolithes Na_{55}Y , $\text{Li}_{39}\text{Na}_{16}\text{Y}$, $\text{Ca}_{24}\text{Na}_7\text{Y}$, $\text{Mg}_{25}\text{Na}_5\text{Y}$, Na_{85}X et Y^* hydratées enregistrés sur un spectromètre Nicolet 510. Une dilution des échantillons (2%) dans une matrice non absorbante de KBr a permis l'obtention de spectres non saturés.

Les zéolithes étudiées appartenant à une même famille présentent une maille cristalline identique, ce qui explique la similarité des spectres dans la zone des vibrations du squelette zéolithique. Dans le cas de la zéolithe Y^* , les bandes sont sensiblement déplacées vers les hautes fréquences et sont mieux résolues. Cette zéolithe a subi un traitement de désalumination pendant lequel a été observée une recristallisation en une structure proche de la

silice cristallisée particulièrement ordonnée [4,5,36] responsable de la résolution supérieure de son spectre relativement aux spectres des zéolithes aluminées. D'une façon générale des études antérieures ont montré que les fréquences et la résolution des bandes de vibration du squelette zéolithique

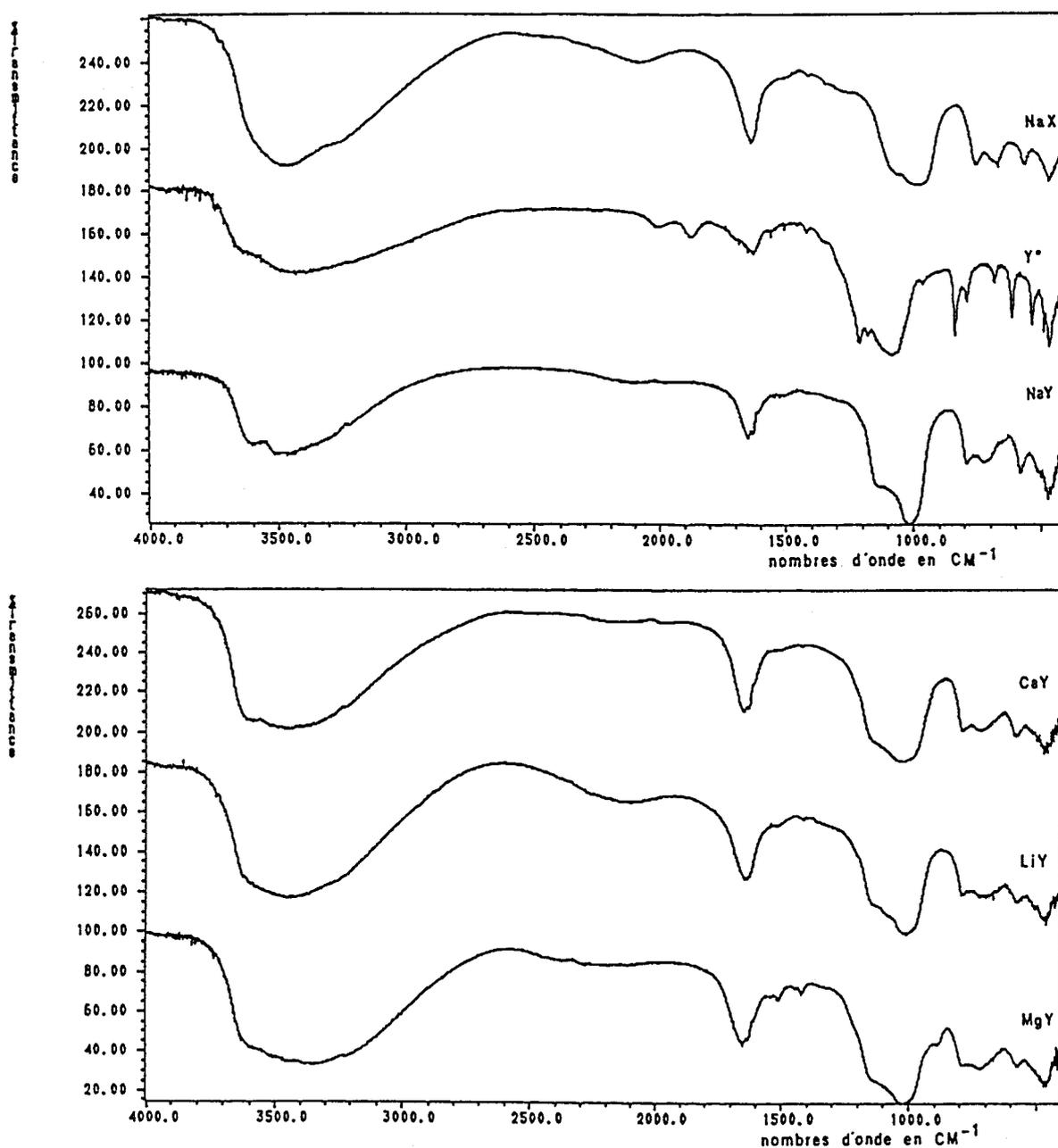


Fig.11 -Spectres DRIFT (moyen infrarouge) de zéolithes de type faujasite hydratées

augmentent avec le rapport Si/Al [36]. Entre les zéolithes de type faujasite Y*, Y et X le rapport Si/Al diffère, des variations sont donc attendues dans la zone des vibrations relatives aux ouvertures des pores. Entre les zéolithes Na₅₅Y et Na₈₅X d'une part et les zéolithes Y échangées d'autre part, c'est la nature des cations qui diffère et des différences sont prévisibles cette fois en dessous de 200 cm⁻¹ dans la région spectrale relative aux mouvements des cations.

Dans la zéolithe Na₅₅Y les cations occupent les sites II et partiellement les sites I et I'. L'effet de cristal n'est pas visible sur les spectres. La Fig.12 présente le spectre dans l'infrarouge lointain de la zéolithe NaY déshydratée tiré de la référence [34]. Les bandes à 190, 156 et 100 cm⁻¹ sont attribuées aux cations Na⁺ des sites II, I et I' respectivement. Des déplacements de ces bandes en fonction de la nature des cations ont été observés. En fait dans une étude récente par relaxation diélectrique [13], il a été montré un mouvement collectif et corrélé des cations dans une échelle de temps de l'ordre de 10⁻⁸ s.

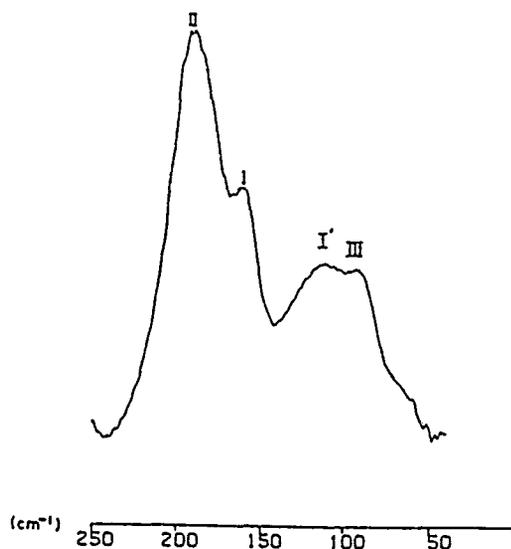


Fig.12 -Spectre infrarouge lointain de la zéolithe NaY [33]

La mobilité de l'eau et des cations dans les zéolithes naturelles ont été étudiées par Stuckenschmidt et ses collaborateurs [38] par diffusion inélastique de neutrons qui présente l'avantage de permettre l'étude des très

basses fréquences en même temps que les modes internes. Ainsi cette technique permet d'observer les modes de translation et de libration de la molécule adsorbée par rapport au réseau. Une telle étude a été réalisée pour le benzène [39a]. Quant à la diffusion quasi-élastique de neutrons, elle permet de caractériser le mouvement de rotation d'une molécule adsorbée (rayon de giration, temps moyen entre deux sauts et énergie d'activation de réorientation) et les mouvements de translation à longue distance. On parle alors de spectroscopie neutronique à haute résolution. La DQEN et La RMN [39b] sont les deux principales techniques qui permettent de caractériser les mouvements de molécules à l'intérieur des grains de zéolithe.

II.2.c Spectres Raman des zéolithes de type faujasite

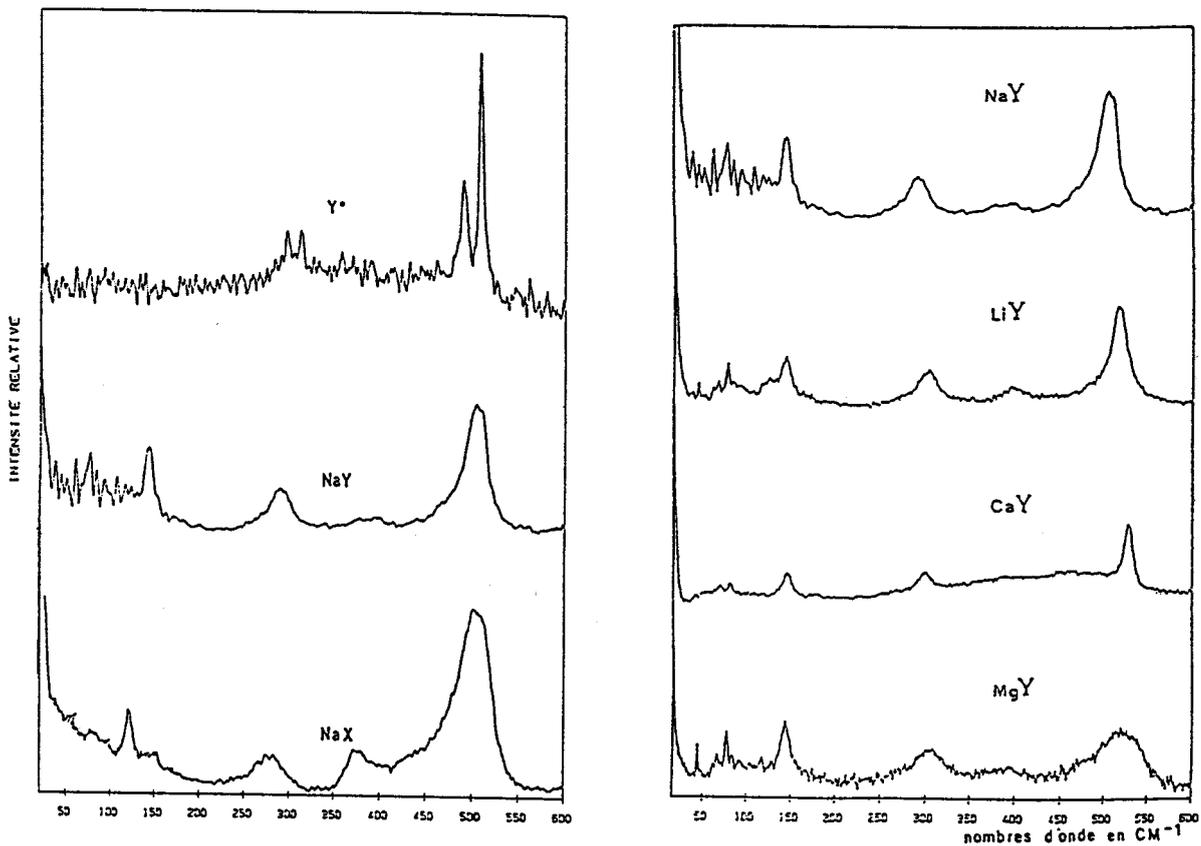


Fig.13 -Spectres Raman de zéolithes de type faujasite

Théoriquement 56 modes de vibration du squelette et des modes de translation des cations sont actifs en Raman pour la zéolithe faujasite mais

la plupart présentent des intensités trop faibles pour être détectés. Ainsi le spectre Raman de la zéolithe Na_{55}Y , Fig.13, se caractérise essentiellement par une bande intense à 505 cm^{-1} , une bande à 140 cm^{-1} et des bandes d'intensités plus faibles vers 1100 , 700 , 380 et 290 cm^{-1} .

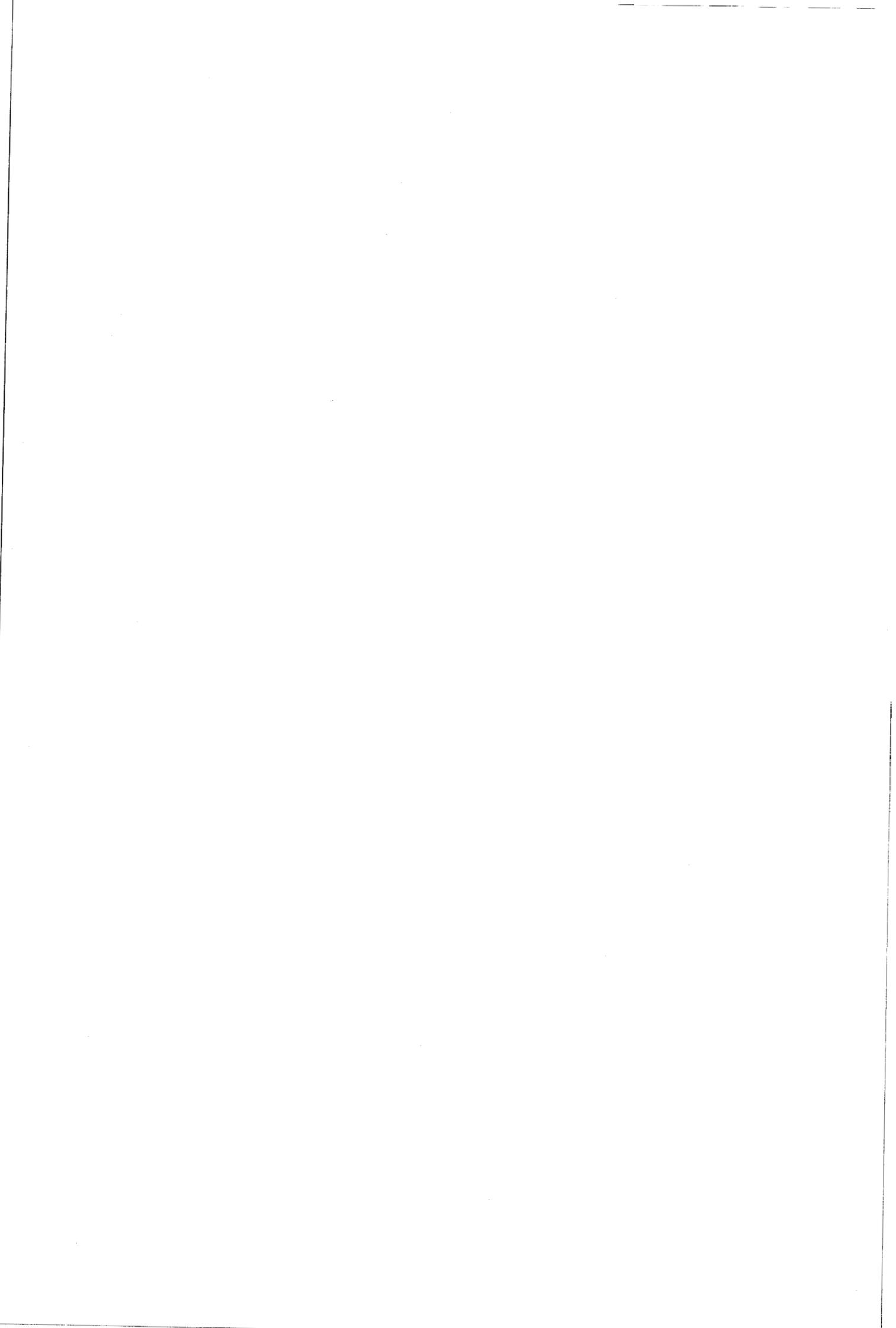
D'après l'attribution des bandes observées en infrarouge aux modes de vibration dans les zéolithes, la bande à 505 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation des angles OTO ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). Sa finesse est caractéristique de la symétrie élevée de la maille cubique des zéolithes faujasites. Dans la zéolithe Y^* , la structure ordonnée affine davantage cette raie et cette bande s'élargit avec des rapports Si/Al décroissants. Les autres bandes observées excepté la bande à 140 cm^{-1} sont visiblement également issues de vibrations du squelette car elles se retrouvent dans les spectres des zéolithes Y^* , Na_{55}Y , Na_{85}X , $\text{Li}_{39}\text{Na}_{16}\text{Y}$, $\text{Ca}_{24}\text{Na}_7\text{Y}$ et $\text{Mg}_{25}\text{Na}_5\text{Y}$, Fig.13. La bande à 140 cm^{-1} n'est pas observée sur le spectre Raman de la zéolithe Y^* et est déplacée vers les basses fréquences à 125 cm^{-1} dans le cas de la zéolithe Na_{85}X . Aussi cette bande est insensible à l'échange des cations (Li^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Par conséquent elle semble liée uniquement à la teneur en Al et nous l'attribuons à la vibration de cisaillement des groupements AlO_x par analogie avec la bande à 120 cm^{-1} des blocs spinelles de l'alumine β [41].

L'utilisation d'un spectromètre à triple monochromateur permet théoriquement d'accéder aux très basses fréquences. Cependant la faible intensité des spectres Raman des zéolithes et la diffusion intense des radiations laser excitatrices nuisent à la détection des bandes de très basses fréquences relatives aux mouvements de translation des cations dans leur site. Aucune bande Raman ne peut donc être attribuée aux cations extraréseau sur les spectres obtenus dans ce travail.

Les spectres IR des zéolithes utilisées dans ce travail présentent des bandes infrarouge intenses dans tout le domaine spectral. Après déshydratation la zone $4500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ est totalement transparente aux rayonnements et est utilisable pour obtenir des informations par DRIFTS sur les vibrations internes des molécules dans le volume poreux des zéolithes.

La zone des basses fréquences n'a pu être analysée par DRIFTS car elle nécessite un détecteur très sensible et un coefficient de diffusion élevé du matériau analysé. Nous ne pouvons donc pas accéder aux interactions cations extraréseau/molécules adsorbées.

Les spectres Raman des zéolithes sont très peu intenses et les bandes des zéolithes hydratées [40] et déshydratées sont très proches. Les vibrations du réseau des zéolithes utilisées dans ce travail présentent des sections efficaces en diffusion Raman bien inférieures à celles des molécules susceptibles de pénétrer dans le volume poreux. Cette particularité fait de la diffusion Raman, en particulier dans les cas où l'on bénéficie du phénomène de résonance, une technique très performante pour l'étude de la chimie organométallique dans les zéolithes. Il n'était pas dans nos intentions d'effectuer une étude de spectroscopie vibrationnelle très détaillée du réseau des zéolithes mais plutôt de délimiter les régions spectrales utilisables et de caractériser les bandes infrarouge et Raman les plus sensibles à priori à l'adsorption de molécules.



CHAPITRE III

ADSORPTION DES METAUX HEXACARBONYLES DU GROUPE VIB $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) -SITE ET INTERACTION

- I - Propriétés vibrationnelles de $M(CO)_6$ isolée
- II - Etude "in situ" de l'adsorption de $M(CO)_6$ à faibles taux
- III - Etude de $M(CO)_6$ adsorbé à taux élevés

I PROPRIETES VIBRATIONNELLES DE LA MOLECULE $M(CO)_6$ ISOLEE

I.1 Structure moléculaire

La molécule $M(CO)_6$ appartient au groupe de symétrie moléculaire O_h .

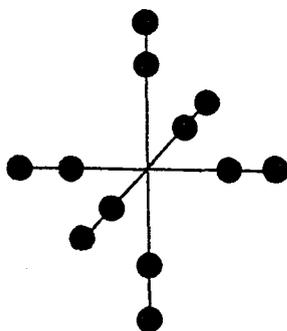


Fig.1 -Structure moléculaire de $M(CO)_6$

Les longueurs des liaisons M-C et C-O ont été déterminées par diffraction électronique [42,43]:

M	Cr	Mo	W
M-C (nm)	0,1916	0,2063	0,2059
C-O (nm)	0,1171	0,1145	0,1148

Les métaux hexacarbonyles $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) se présentent sous forme de poudre blanche à la température ambiante. Ils cristallisent dans le système orthorhombique (groupe spatial $Pnma$) avec 4 molécules par maille. Stables à l'air ils se subliment avec des tensions de vapeur de l'ordre de 0,25; 0,13; 0,04 torr à 25°C pour $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ et $W(CO)_6$ respectivement [44].

I.2 Modes normaux de vibration

La représentation des modes de vibration internes de la molécule libre $M(\text{CO})_6$ est :

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 4F_{1u} + 2F_{2g} + 2F_{2u}$$

La molécule $M(\text{CO})_6$ possède 13 modes de vibration dont 2 sont totalement symétriques (A_{1g}), 2 doublement dégénérés (E_g) et 9 triplement dégénérés ($F_{1u}, F_{2u}, F_{1g}, F_{2g}$).

La représentation des modes actifs en infrarouge est:

$$\Gamma_{\text{IR}} = 4F_{1u}$$

La représentation des modes actifs en Raman est :

$$\Gamma_{\text{R}} = 2A_{1g} + 2E_g + 2F_{2g}$$

Les vibrations normales peuvent approximativement être décrites selon l'attribution suivante:

modes de vibration d'élongation $\nu(\text{CO})$: $\nu_1(A_{1g}) + \nu_3(E_g) + \nu_6(F_{1u})$;

modes d'élongation $\nu(\text{MC})$: $\nu_2(A_{1g}) + \nu_4(E_g) + \nu_8(F_{1u})$;

modes de déformation $\delta(\text{MCO})$: $\nu_5(F_{1g}) + \nu_{10}(F_{2g}) + \nu_7(F_{1u}) + \nu_{12}(F_{2u})$;

modes de déformation $\delta(\text{CMC})$: $\nu_9(F_{1u}) + \nu_{11}(F_{2g}) + \nu_{13}(F_{2u})$.

En solution, les modes $\nu(\text{CO})$, ν_1 et ν_3 , sont actifs en Raman et seul le mode ν_6 est actif en infrarouge.

I.3 Attribution des fréquences

Les composés $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ont fait l'objet de nombreux travaux [44-49] quant à l'attribution des fréquences observées aux modes de vibration. Le tableau 1 récapitule les espèces de symétrie des vibrations fondamentales, leur dénomination, les fréquences en phase gaz et en solution qui leur ont été attribuées pour $\text{Mo}(\text{CO})_6$, les types de vibration (élongation ou déformation d'angle) concernées ainsi que l'activité des modes.

Symétrie	nombre d'onde (cm^{-1})		vibration	activité	
	gaz	CCl_4			
A_{1g}	ν_1	2120,7	2116,7	$\nu(\text{CO})$	Raman
	ν_2	391,2	402,2	$\nu(\text{MoC})$	Raman
E_g	ν_3	2024,8	2018,8	$\nu(\text{CO})$	Raman
	ν_4	381	392	$\nu(\text{MoC})$	Raman
F_{1g}	ν_5	341,6		$\delta(\text{MoCO})$	Inactif
F_{1u}	ν_6	2003,0	1986,1	$\nu(\text{CO})$	Infrarouge
	ν_7	595,6	592,8	$\delta(\text{MoCO})$	Infrarouge
	ν_8	367,2	367,0	$\nu(\text{MoC})$	Infrarouge
	ν_9	81,6	91	$\delta(\text{CMoC})$	Infrarouge
F_{2g}	ν_{10}	477,4		$\delta(\text{MoCO})$	Raman
	ν_{11}	79,2	91	$\delta(\text{CMoC})$	Raman
F_{2u}	ν_{12}	507,2		$\delta(\text{MoCO})$	Inactif
	ν_{13}	60		$\delta(\text{CMoC})$	Inactif

Tab.1 -Modes de vibration de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [49]

La Fig.2 montre les spectres infrarouge et Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en solution dans CCl_4 dans la région $\nu(\text{CO})$.

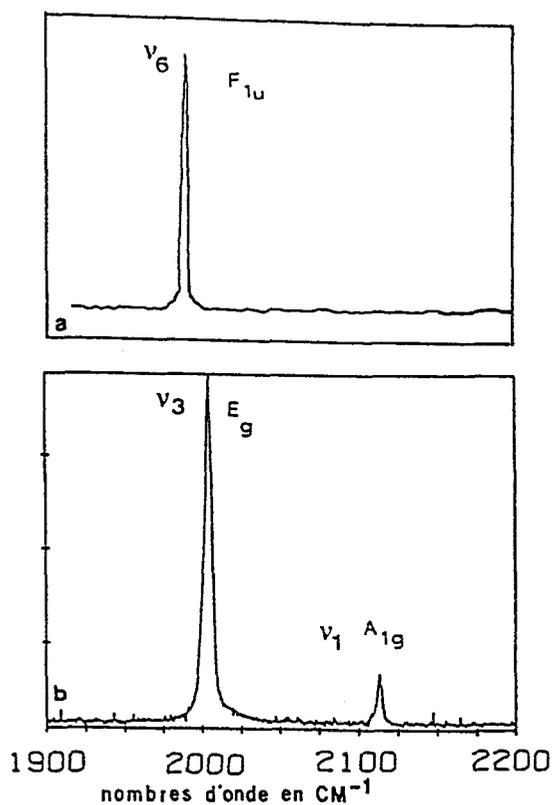


Fig.2 -Spectres $\nu(\text{CO})$ IR (a) et Raman (b) de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans CCl_4

I.4 Dérivés isotopiques

Les abondances naturelles des éléments ^{12}C (98,89%), ^{13}C (1,11%), ^{16}O (99,76%), ^{17}O ($3,8 \cdot 10^{-2}\%$) et ^{18}O ($2,10^{-1}\%$) donnent pour le monoxyde de carbone la composition moléculaire suivante:

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$: 98,65%

$^{13}\text{C}^{16}\text{O}$: 1,10%

$^{12}\text{C}^{18}\text{O}$: 0,20%

$^{12}\text{C}^{17}\text{O}$: 0,04%

$^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ et $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ en quantité négligeable

soit quatre espèces majoritaires. D'où l'existence pour les composés $\text{M}(\text{CO})_6$ d'un certain nombre de dérivés de substitution isotopique. La distribution de ces composés dans la composition moléculaire de $\text{M}(\text{CO})_6$ est déterminée à partir

de la formule combinatoire:

$$p_j = n! \prod_{i=1}^l \frac{p_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$\text{où } \sum_{i=1}^l p_i = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^l n_i = n$$

n : coordinance de l'atome central

l : nombre de substituants isotopiques différents

n_i : nombre de substituants isotopiques i

p_i : composition moléculaire du substituant i

Pour $M(\text{CO})_6$ nous avons : $n = 6$; $l \leq 4$; $n_i \leq n$

La distribution des dérivés de substitution obtenue en considérant les 4 espèces isotopiques CO majoritaires montre que deux espèces seulement sont à prendre en compte pour l'interprétation des spectres. L'espèce majoritaire $M(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6$ et l'espèce $M(^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5(^{13}\text{C}^{16}\text{O})$ entrent pour respectivement 92,79% et environ 6% dans la composition moléculaire de $M(\text{CO})_6$ tandis que les autres composés interviennent chacun pour moins de 1%. Pratiquement le spectre de $M(\text{CO})_6$ est donc la superposition des spectres de deux espèces isotopiques majoritaires présentent dans des proportions 1/15. La substitution d'un groupement $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ de $M(^{12}\text{C}^{16}\text{O})$ par $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ abaisse la symétrie moléculaire de O_h à C_{4v} et entraîne une levée de dégénérescence de certains modes de vibration.

Les différents isotopes métalliques des éléments Cr, Mo et W n'ont aucune influence sur les spectres de vibration avec la résolution utilisée de l'ordre de 2 cm^{-1} . A titre d'exemple citons le cas du molybdène qui existe à l'état naturel sous 7 isotopes différents ^nMo ($n = 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100$). A très haute résolution, pour le mode ν_7 , $\delta(\text{MoCO})$, des dédoublements sont effectivement observés à basse température [50].

II ETUDE "in situ" DE L'ADSORPTION DE $M(CO)_6$ A FAIBLES TAUX

L'adsorption de $Mo(CO)_6$ à très faible taux a été entreprise pour mettre en évidence l'influence du réseau de la zéolithe sur la molécule $Mo(CO)_6$ en l'absence de toute interaction $Mo(CO)_6-Mo(CO)_6$. L'étude a été effectuée dans les zéolithes Y^* , $Na_{55}Y$ et $Na_{85}X$ de rapport Si/Al variant d'environ 76 à 1,26 ainsi que dans trois zéolithes Y ayant subi un échange cationique partiel: $Li_{39}Na_{16}Y$, $Ca_{24}Na_7Y$ et $Mg_{25}Na_5Y$. Compte tenu de la faible section efficace en diffusion Raman des modes de vibration $\nu(CO)$, la technique infrarouge et en particulier par réflexion diffuse est la seule méthode qui apporte des renseignements significatifs.

L'étude effectuée en détail pour $Mo(CO)_6$ est représentative de l'ensemble des composés hexacarbonyles du groupe VI B, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$). Après déshydratation les zéolithes de type faujasite sont perméables aux molécules de la taille de $M(CO)_6$ par l'intermédiaire des pores dont le diamètre est d'environ 0,8 nm et qui permettent les communications entre les supercavités. La taille de $M(CO)_6$ lui interdit par contre l'accès aux cavités sodalites et prismatiques.

Le support zéolithique déshydraté est quasiment transparent au rayonnement infrarouge au-delà de 1500 cm^{-1} et le coefficient de diffusion de la zéolithe est suffisant pour obtenir un signal conséquent sur le détecteur. L'adsorption de $Mo(CO)_6$ peut donc être suivie "in situ" par DRIFTS par l'apparition des bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O ($\nu(CO)$) dans la région $2250-1700\text{ cm}^{-1}$. Par contre la région des basses fréquences est masquée par des bandes intenses d'absorption de la zéolithe (Chapitre II) et en conséquence n'est pas exploitable.

II.1 Partie expérimentale

Le chargement en métal carbonyle est réalisé sous faible courant d'hélium après refroidissement complet de la zéolithe déshydratée. Un peu d'eau réapparaît pendant le refroidissement de la zéolithe comme en témoignent les bandes caractéristiques vers 3500 et 1650 cm^{-1} . En effet il est difficile

d'évacuer complètement l'eau désorbée présente dans la cellule ou le circuit de gaz. Néanmoins cette présence d'eau est infime et aucune coadsorption et interaction eau/métal carbonyle n'ont été constatées au cours des différentes études d'adsorption. L'adsorption est contrôlée par l'enregistrement de spectres successifs. Pour obtenir des spectres quasi-homothétiques, le bypass contenant $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est mis en circuit avec la ligne de gaz connectée à la cellule pendant des périodes de 30" et 5' après chaque période un spectre DRIFT est enregistré.

Les premiers spectres d'adsorption sont présentés en unité d'absorbance avec comme référence le spectre DRIFT du KBr (non absorbant) acquis dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant pour obtenir une ligne de base correcte le spectre de la zéolithe déshydratée enregistré à la température ambiante juste avant l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été choisi comme référence dans la suite de ce travail. De plus les spectres de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes sont désormais restreints à la zone spectrale d'intérêt des vibrations $\nu(\text{CO})$ dans des soucis de clarté.

Les spectres en unité d'absorbance sont obtenus à partir des spectres de l'échantillon et de la référence enregistrés respectivement en simple faisceau. La conversion des spectres en unité KUBELKA-MUNK, proportionnelle à la concentration, permet le contrôle quantitatif du chargement en $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Mais cette transformation des spectres nuit à la détection des bandes de faible intensité.

Dans un premier temps l'adsorption a été réalisée jusqu'à un taux très faible dans les zéolithes Na_{55}Y , Na_{85}X et Y^* . Après déshydratation et refroidissement les échantillons, maintenus à une température de 285 K, ont été exposés à la tension de vapeur de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pendant 30s.

II.2 Diffusion inter- et intra-cristalline

Les spectres enregistrés juste après l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans chacune des zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X , quelque soit le taux d'adsorption, sont analogues entre eux et ressemblent à ceux publiés jusqu'en 1989 obtenus en utilisant la technique conventionnelle par transmission lors de la préparation

de catalyseurs. Le cas de l'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans Na_{55}Y est exposé dans les figures 3 et 4. Dans la suite du travail tous les spectres DRIFT seront présentés, comme à la Fig.4, dans la zone spectrale $2250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ avec comme référence la zéolithe déshydratée. Les spectres de la Fig.4 montrent la sensibilité de la technique qui permet de détecter des taux très faibles d'adsorption correspondant à une molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pour 400 supercavités. L'estimation du taux de recouvrement dans la partie analysée de l'échantillon a été réalisée en considérant la loi de Kubelka-Munk comme vérifiée et après étalonnage à l'aide d'échantillons dont les taux de chargement ont été déterminés par l'analyse chimique élémentaire.

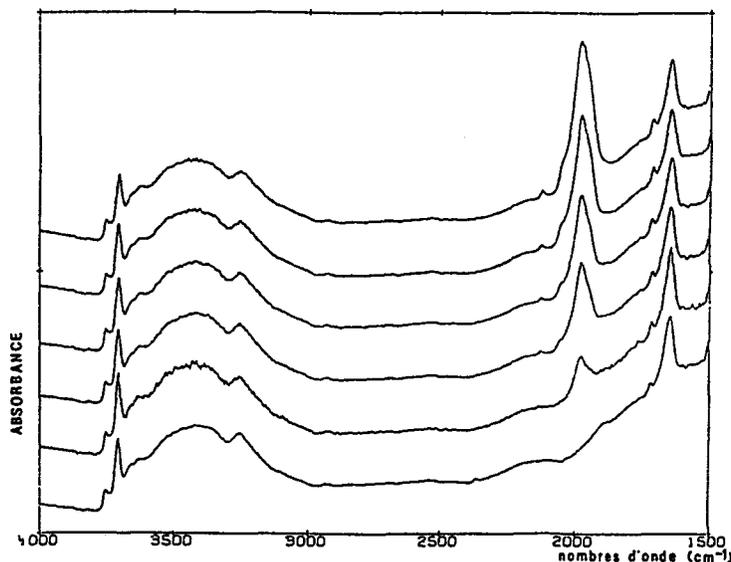


Fig.3 -Spectres DRIFT "in situ" d'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$
dans la zéolithe Na_{55}Y

Si les spectres enregistrés peu de temps après la mise en contact de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avec les zéolithes se ressemblent, les mêmes échantillons analysés 12 h après présentent des spectres très caractéristiques des supports. Le facteur temps semble donc très important dans la mise en ordre du système adsorbat/adsorbant qui se manifeste par des bandes infrarouge multiples et bien résolues (Fig.5). Aussi un traitement sous vide à la température ambiante provoque une résolution bien meilleure des bandes infrarouge avec une diminution sensible de l'intensité. Le vide se faisant par le dessous de l'échantillon pour éviter une aspiration du produit vers les faces de la

cellule d'analyse la diminution du signal provient probablement d'une migration de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans l'ensemble de l'échantillon par des processus inter- et intracristallins. Dans la première phase de l'adsorption, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occupe préférentiellement les grains de la surface et sa diffusion dans l'ensemble de l'échantillon produit en définitive une diminution du nombre de molécules dans les grains de la surface "vus" par le détecteur. Après 15h le système semble atteindre l'équilibre inter- et intracristallin. Un abaissement de la température provoque alors un affinement supplémentaire des bandes DRIFT qui sont caractéristiques de l'environnement de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans son site d'adsorption (Fig.6).

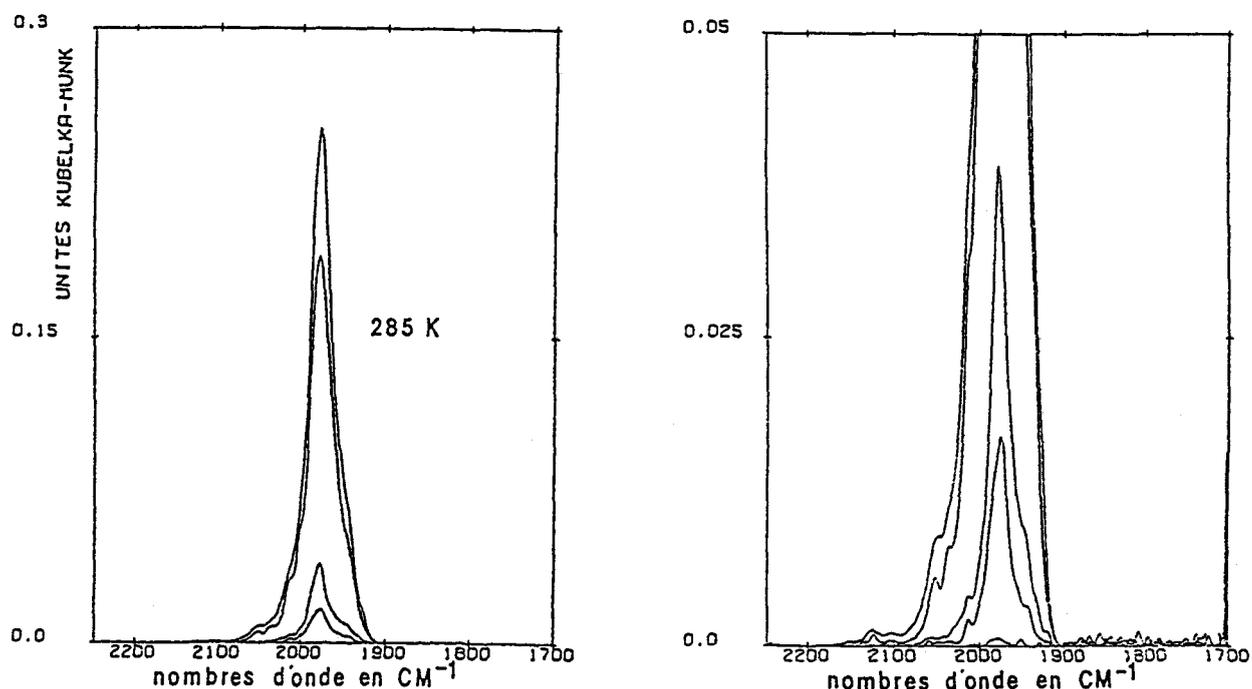


Fig.4 -Spectres DRIFT "in situ" d'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Na_{55}Y , en unité Kubelka-Munk, dans la région $\nu(\text{CO})$ avec comme référence: Na_{55}Y

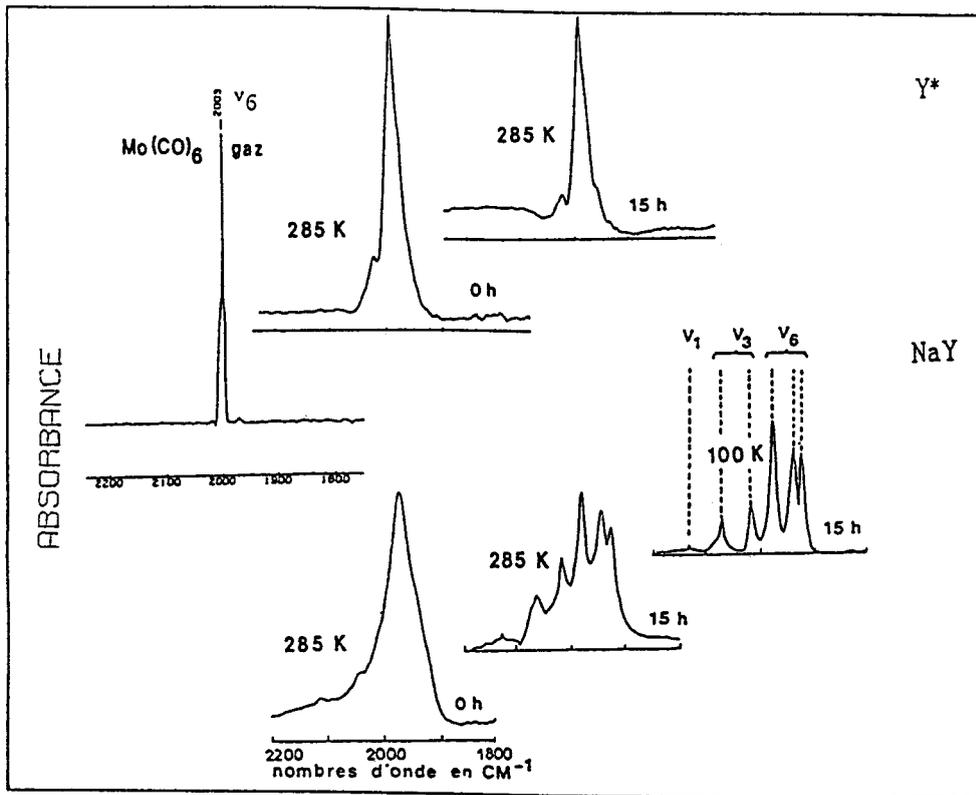


Fig.5 -Spectres DRIFT de Mo(CO)_6 adsorbé à très faible taux dans les zéolithes Y^* et Na_{55}Y ($\sim 0,04 \text{ Mo(CO)}_6$ par maille)

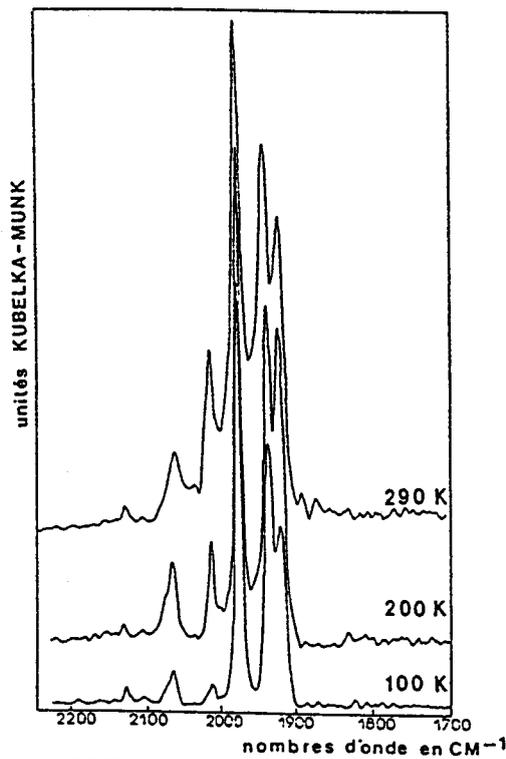


Fig.6 -Spectres DRIFT basses températures de Mo(CO)_6 - Na_{55}Y

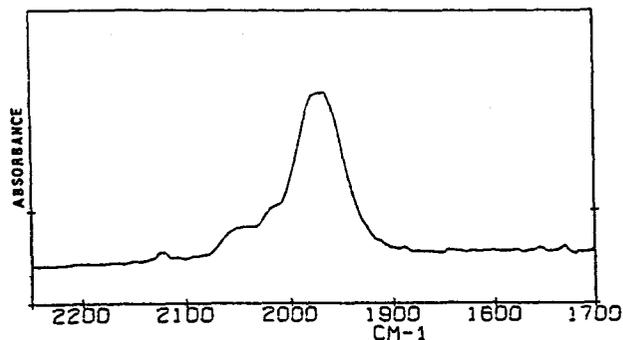


Fig.7 -Spectre DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{85}\text{X}$ juste après l'adsorption
(~ 0,04 molécule par maille)

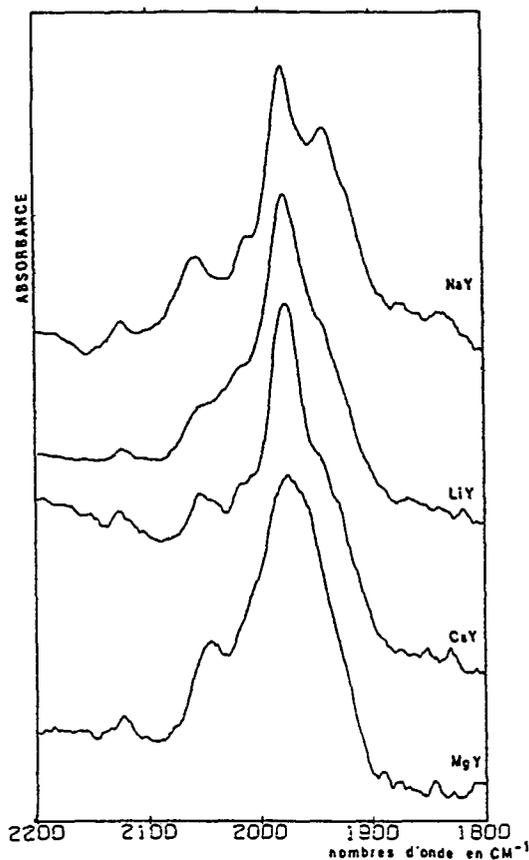


Fig.8 -Spectres DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes
 Na_{55}Y , LiY , CaY et MgY (~ 0,04 molécule par maille)

Le cas de la zéolithe Na_{85}X est particulier. En effet, adsorbé dans dans la zéolithe Na_{85}X , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est relativement instable. Des bandes infrarouge

caractéristiques d'espèces subcarbonyles apparaissent dès la température ambiante juste après l'adsorption, c'est pourquoi pour observer un spectre représentatif de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé intact dans la zéolithe Na_{85}X il est impératif de maintenir la température de l'échantillon inférieure à 285 K (Fig.7).

II.3 Site d'adsorption

Les spectres des figures 5, 6 et 7 correspondent à des taux d'adsorption très faibles de l'ordre d'une molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pour approximativement 200 supercavités (0,04 molécule par maille). Les molécules $\text{Mo}(\text{CO})_6$ après une migration relativement lente dans le système poreux jusqu'aux sites d'adsorption sont donc chacune isolée et piégée dans une supercavité de la zéolithe et soumise au champ électrostatique intracavité. L'observation des spectres DRIFT met en évidence une grande différence entre la zéolithe désaluminée Y^* , Fig.5, et les autres faujasites, Fig.8. Une seule bande $\nu(\text{CO})$ est observée dans le cas de la zéolithe Y^* et le spectre est comparable au spectre infrarouge de la molécule isolée alors que six bandes sont mises en évidence dans les zéolithes possédant des cations extraréseau. Ceci s'explique par la différence en intensité du champ électrostatique. Le champ intracavité dépend du nombre, de la charge et de la nature des cations dans le volume poreux et particulièrement de ceux situés à proximité de la surface interne des supercavités. La comparaison des spectres correspondant respectivement aux zéolithes Na_{55}Y , $\text{Li}_{39}\text{Na}_{16}\text{Y}$, $\text{Ca}_{24}\text{Na}_7\text{Y}$ et $\text{Mg}_{25}\text{Na}_5\text{Y}$ révèle, pour les zéolithes ayant subi un échange des cations, une résolution moindre des six bandes que dans le cas de la zéolithe Na_{55}Y malgré des conditions expérimentales analogues. Un désordre au niveau de l'occupation des sites cationiques est vraisemblablement à l'origine de l'élargissement des bandes infrarouge.

Dans la zéolithe désaluminée Y^* , il n'y a pas de cations extraréseau et donc d'interaction électrostatique appréciable sur la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans le volume poreux. Les molécules ne sont pas adsorbées dans des sites particuliers mais sont réparties de façon aléatoire dans l'espace poreux. Les molécules piégées subissent une légère perturbation isotropique qui se traduit par un faible élargissement de la bande $\nu(\text{CO})$ unique, $\nu_6(\text{F}_{1u})$, permise par les règles

de sélection appliquées à la molécule libre de symétrie O_h . La géométrie de la molécule adsorbée n'est pas modifiée dans la zéolithe Y^* qui se comporte comme un véritable solvant et qui comme tel ne fait pas apparaître de bandes infrarouge non permises par les règles de sélection. Il en va tout autrement pour les zéolithes possédant des cations extraréseau. En effet les spectres DRIFT présentent tous six bandes $\nu(CO)$ plus ou moins résolues selon le type de zéolithe et le taux de chargement. Dans la zéolithe $Na_{55}Y$ où les sites cationiques sont bien ordonnés et avec un taux d'adsorption très faible, les six bandes $\nu(CO)$ sont particulièrement bien résolues même à la température ambiante, Fig.5. Un abaissement de la température provoque simplement une diminution de la largeur des raies compatible avec un comportement normal en température. Dans les zéolithes aluminées de type X et Y, les molécules ne sont pas réparties de façon aléatoire dans le volume poreux mais sont piégées dès la température ambiante dans des sites d'adsorption bien définis. Un tel comportement est imputable à de fortes interactions électrostatiques dans la supercavité.

Il était dans nos projets au cours de cette thèse de modéliser l'interaction de la molécule $Mo(CO)_6$ avec le réseau cristallin de la zéolithe $Na_{55}Y$ pour donner une image de la géométrie de $Mo(CO)_6$ et de son site d'adsorption dans la supercavité puisqu'aucune donnée structurale n'est disponible sur les systèmes zéolithe/métaux carbonyles hormis un travail préliminaire de Gallezot et ses collaborateurs [76]. Cependant dans le temps imparti le travail complet n'a pu être mené à terme. Toutefois nous pouvons donner les principaux paramètres qui influent sur la position du site d'adsorption et l'orientation de $Mo(CO)_6$ dans ce site pour interpréter qualitativement les résultats spectroscopiques.

Dans les représentations graphiques nous nous sommes limités aux minimisations des énergies de Van der Waals et électrostatique incluses dans le logiciel "Hydra" dont les résultats sont présentés dans la figure 10 où seule la surface interne de la supercavité a été prise en compte.

Le réseau est considéré comme rigide et les cations Na^+ sont figés, de plus il n'y a pas de distinction entre les atomes Si et Al du réseau. Les interactions à courte distance entre $Mo(CO)_6$ et la surface interne de la supercavité sont modélisés par des interactions de type $O--O$ et $O--Na^+$. Les interactions

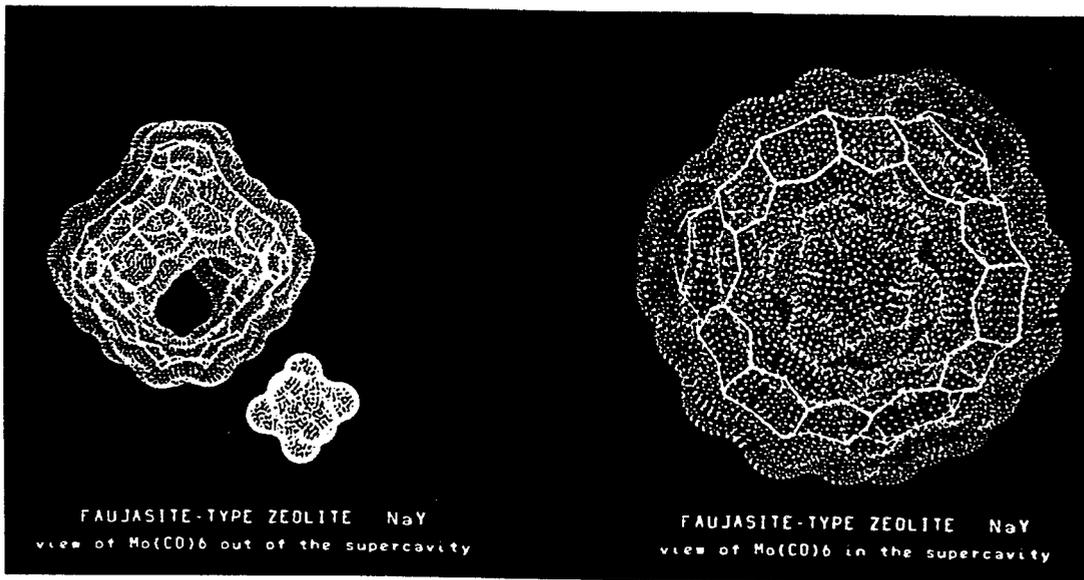


Fig.9 - Représentation graphique de la molécule Mo(CO)₆ à proximité de l'ouverture et dans l'ouverture de la supercavité

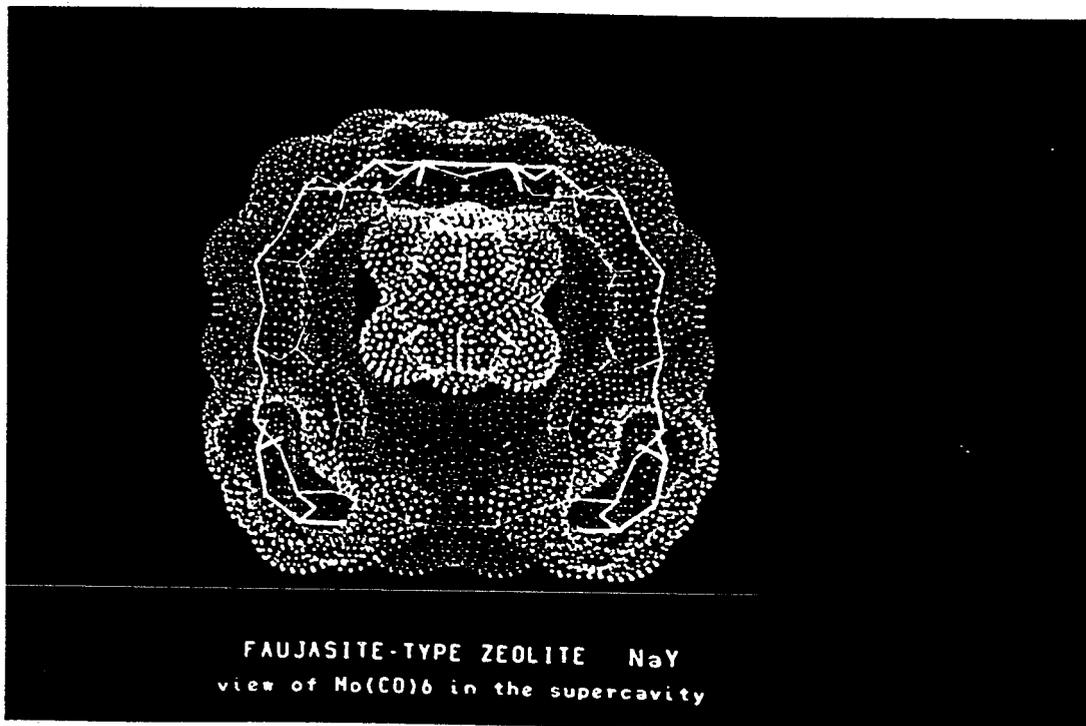


Fig.10 - Localisation de la molécule Mo(CO)₆ par minimisation des énergies (logiciel HYDRA) dans la supercavité

électrostatiques tiennent compte des charges partielles sur les atomes Si/Al, O et Na de 1,20; -0,7 et 0,8 respectivement [51,52]. De telles interactions peuvent s'opérer à longue distance ce qui nécessite vraisemblablement la prise en considération de plusieurs mailles cristallines élémentaires. Des exemples récents concernant l'adsorption d'hydrocarbures dans des zéolithes [53] sont très représentatifs de l'intérêt de tels calculs de potentiel mais aussi des difficultés à interpréter les résultats spectroscopiques.

Molécule isolée		Symétrie locale				
O_h		C_{3v}	C_{2v}	C_s ou C_1		
ν_1	2121	A_{1g}	A_1	A_1	ν_1	2125
ν_3	2025	E_g	E	B_1	ν_{3a}	2060
ν_6	2003	F_{1u}	E	B_2	ν_{3b}	2015
					ν_{6a}	1980
					ν_{6b}	1943
					ν_{6c}	1922
$A_{1g} + E_g + F_{1u}$		$2A_1 + 2E$	$2A_1 + 2B_1 + 2B_2$	$4A' + 2A''$	$6A$	
R R IR		IR R	R, IR	R, IR	R, IR	

Tab.3 -Diagramme de corrélation des modes $\nu(CO)$ entre la molécule $Mo(CO)_6$ libre et adsorbée

Les propriétés vibrationnelles de $Mo(CO)_6$ dans son puits de potentiel sont tributaires de la position du site et de l'orientation de la molécule dans ce site. Le spectre DRIFT est caractéristique de la symétrie locale de $Mo(CO)_6$ qui est au mieux C_{2v} pour rendre compte des six bandes $\nu(CO)$ observées sur les spectres alors que le spectre $\nu(CO)$ de la molécule libre (O_h) ne présente qu'une seule bande $\nu(CO)$. Si l'on compare les fréquences de la molécule libre à celles de la molécule dans son site on peut supposer que les déplacements des niveaux vibrationnels sont petits par rapport à leurs énergies [54]. Le problème peut donc être traité comme une perturbation de l'énergie potentielle de la molécule par le champ électrostatique intracavité.

Le champ intracavité induit les modes $\nu_1(A_{1g})$ et $\nu_3(E_g)$ interdits en infrarouge par les règles de sélection et lève la dégénérescence des modes $\nu_6(F_{1u})$ et $\nu_3(E_g)$. Le champ perturbe les constantes de force d'interaction des groupements CO. Par contre il perturbe peu la constante de force du vibreur CO. En effet la fréquence ν_0 du vibreur CO découplé calculée pour la molécule adsorbée est très proche de celle pour la molécule libre. La molécule $Mo(CO)_6$ est donc piégée intacte dans son site d'adsorption.

$$\bar{\nu}_0^2(\text{lib.}) = \frac{1}{6}(\bar{\nu}_1^2 + 2\bar{\nu}_3^2 + 3\bar{\nu}_6^2)$$

$$\bar{\nu}_0(\text{lib.}) = 2020 \text{ cm}^{-1}$$

$\bar{\nu}_0$, pour la molécule isolée, est calculé à partir des nombres d'onde des bandes observées en IR et en diffusion Raman pour la molécule $Mo(CO)_6$ en solution dans CCl_4 (Tab.1).

$$\bar{\nu}_0^2(\text{ads.}) = \frac{1}{6}(\bar{\nu}_1^2 + \bar{\nu}_{3a}^2 + \bar{\nu}_{3b}^2 + \bar{\nu}_{6a}^2 + \bar{\nu}_{6b}^2 + \bar{\nu}_{6c}^2)$$

$$\bar{\nu}_0(\text{ads.}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$$

$\bar{\nu}_0$, pour la molécule adsorbée, est calculé à partir des nombres d'onde des six bandes observées sur les spectres DRIFT de $[Mo(CO)_6]_{0.04}^{-Na_{55}Y}$ (Tab.3).

De même une valeur $\bar{\nu}_0$ voisine est obtenue pour toutes les zéolithes aluminées utilisées.

La géométrie de la molécule isolée est vraisemblablement peu perturbée. Ce travail est en accord avec un travail récent consacré à une étude en EXAFS de $Mo(CO)_6$ dans la zéolithe $Na_{55}Y$ mais avec des taux d'adsorption très élevés [55]. Compte tenu de l'imprécision des mesures de distance par cette technique, les valeurs données sont analogues à celles publiées pour le solide pur.

En définitive dans les zéolithes possédant des cations extraréseau, la molécule est piégée dans un site qui n'est localisé ni au centre de la supercavité, ni sur un axe C_{3v} , mais à proximité d'un ou plusieurs cations de la surface interne de la supercavité. La position la plus vraisemblable compte tenu des rayons ioniques et des rayons de Van der Waals est celle où deux CO en position cis sont à proximité immédiate de deux cations de site II. En effet la distance entre les atomes d'oxygène de deux CO équatoriaux étant de 0,45 nm, la molécule peut être placée avec deux CO équatoriaux en interaction avec deux cations de site II distants d'environ 0,5 nm. Il est à

noter que plusieurs sites d'adsorption équivalents sont statistiquement probables dans la supercage et qu'une dynamique intracavité est possible. Le temps de résidence de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans son puits de potentiel est plus grand que l'échelle de temps de la vibration moléculaire, de même le temps de résidence dans une même supercage est bien plus élevé encore.

II.4 Champ électrostatique intracavité

L'effet du champ électrostatique intracavité sur $\text{Mo}(\text{CO})_6$ peut être traité comme une perturbation de l'énergie potentielle de la molécule.

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{lib}} + \mu \cdot E \quad (1)$$

μ étant le moment dipolaire de la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Le champ est défini en un point M de la supercavité par:

$$\vec{E}(M) = - \text{grad} \left(\sum_i \frac{q_i}{r_i} \right) \quad (2)$$

q_i : charge formelle de l'ion i

r_i : distance de i au point M

La molécule placée dans le champ électrique subit un effet de polarisabilité qui se manifeste par un moment dipolaire μ . Un développement au premier ordre donne:

$$\mu = \mu_0 + \bar{\alpha} \cdot E \quad (3)$$

$\bar{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité

μ_0 est le moment dipolaire intrinsèque qui est nul pour la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ libre

D'où (1) devient:

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{lib}} + \vec{E} \bar{\alpha} E \quad (4)$$

Afin de relier les glissements des nombres d'onde par rapport à la molécule libre à la perturbation du champ, l'énergie potentielle V_{ads} doit être exprimée en fonction des coordonnées internes de la molécule soumise au champ. Et en principe les fréquences de la molécule dans son site d'adsorption peuvent être calculées par la méthode de Wilson [56]. Néanmoins le calcul nécessite la connaissance des dérivés secondes de la polarisabilité par rapport aux coordonnées internes, ce qui n'est pas disponible.

Dans les zéolithes aluminées, le champ électrique intracavité induit les modes $\nu(\text{CO})$ interdits par les règles de sélection. Or les intensités des bandes induites sont théoriquement proportionnelles au carré de la valeur moyenne du champ électrique selon l'expression [57]:

$$A = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\delta\mu}{\delta Q_i} \right)^2 \text{ avec } \mu = \mu_0 + \bar{\alpha}.E \text{ soit} \quad (5)$$

$$A = \frac{\pi}{3c} \left(\frac{\delta\alpha}{\delta Q_i} \right)^2 E^2 \quad [3] \quad (6)$$

c : célérité de la lumière

$\frac{\delta\alpha}{\delta Q_i}$: dérivée de la polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q_i

Quand une molécule est adsorbée, le champ modifie sa distribution électronique et crée un moment dipolaire, $\bar{\alpha}.E$, à l'origine de bandes induites dont les intensités sont proportionnelles à E^2 et pourraient ainsi constituer une mesure du champ au niveau du site d'adsorption.

En réalité la molécule adsorbée dans une supercavité n'est pas soumise à un champ électrique uniforme mais à un gradient de champ induit par l'ensemble des charges du réseau mais principalement par celles à la surface interne de la supercavité. En effet la molécule est adsorbée à proximité de un ou plus vraisemblablement deux cations de site II dans la zéolithe Na_{55}Y (Fig.9 et 10) mais occupe pratiquement la moitié de la cavité et subit par conséquent l'influence de l'ensemble des cations de la supercavité. Au niveau de chacun des groupements CO et en tout point de la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ne pouvant être

considérée comme ponctuelle, le champ électrique est différent. Ceci explique grossièrement l'inéquivalence des 6 CO dans la molécule adsorbée (6 bandes IR) alors que dans la molécule libre ils sont équivalents (1 bande IR).

Le gradient de champ dépend de la distribution des charges au sein du réseau zéolithique. Des calculs de champ dans les zéolithes de type faujasite ont été entrepris. Le tableau 4 rapporte les valeurs tirées de la littérature [58] pour les champs à 0,1 ; 0,175 et 0,250 nm de la surface des cations des sites II des zéolithes NaX, NaY et MgY. La variation du champ ΔE par nm estimée à partir de ces valeurs peut être considérée comme une bonne approximation du gradient de champ.

zéolithe	distance r(nm) de la surface des cations II			ΔE (Vnm ⁻²) moyen	
	0,100	0,175	0,250	$\Delta E_{0,175}^{0,100}$	$\Delta E_{0,250}^{0,175}$
NaX	0,194	0,064	0,036	-1,73	-0,37
NaY	0,257	0,106	0,053	-2,01	-0,71
MgY	0,936	0,420	0,220	-6,91	-2,60

Tab.4 -Intensités calculées du champ à la distance r des cations II et estimation du gradient de champ dans les zéolithes NaX, NaY et MgY [58]

Il apparaît que ΔE est légèrement plus élevé dans le cas de la zéolithe NaY que dans la zéolithe NaX. Dans notre étude la différence d'intensité du champ dans les zéolithes Na₅₅Y et Na₈₅X est à peine perceptible sur les spectres de Mo(CO)₆ adsorbé. Les modes induits relativement aux modes permis sont toutefois sensiblement plus intenses dans la zéolithe Na₅₅Y. Le tableau 4 révèle un ΔE plus important dans MgY et nos observations sont en accord avec ce calcul. Nous notons également qu'à proximité de la surface intracavité règne un champ intense.

Les intensités des bandes de Mo(CO)₆, ν_1 , ν_{3a} et ν_{3b} , induites par le champ électrique dans les différentes zéolithes aluminées, Fig.8, ne reflètent pas les variations de champ calculées pour les différents cations [56]. Il s'agit en fait dans les supercavités des zéolithes aluminées d'un champ moyen

vu par la molécule qui peut être difficilement comparé à un champ calculé en un point de l'espace intracavité. Les intensités des bandes induites sont quasi-nulles pour la zéolithe Y* par contre elles sont, comparativement aux bandes permises issues du mode $\nu_6(F_{1u})$, du même ordre de grandeur dans les zéolithes $Na_{85}X$, $Na_{55}Y$ et $Li_{39}Na_{16}Y$ et sensiblement plus intenses pour $Ca_{24}Na_7Y$ et surtout $Mg_{25}Na_5Y$, Fig.8. L'effet du champ électrostatique intracavité sur $Mo(CO)_6$ en son site d'adsorption peut être classé en fonction de son intensité selon la nature des cations de la zéolithe faujasite Y:

$MgY > CaY > NaY \sim LiY (> NaX) \gg Y^*$

Les spectres enregistrés pour un taux de chargement d'environ 1 molécule pour 30 cavités ($\sim 0.25 Mo(CO)_6$ par maille) confirment ce classement, Fig.11.

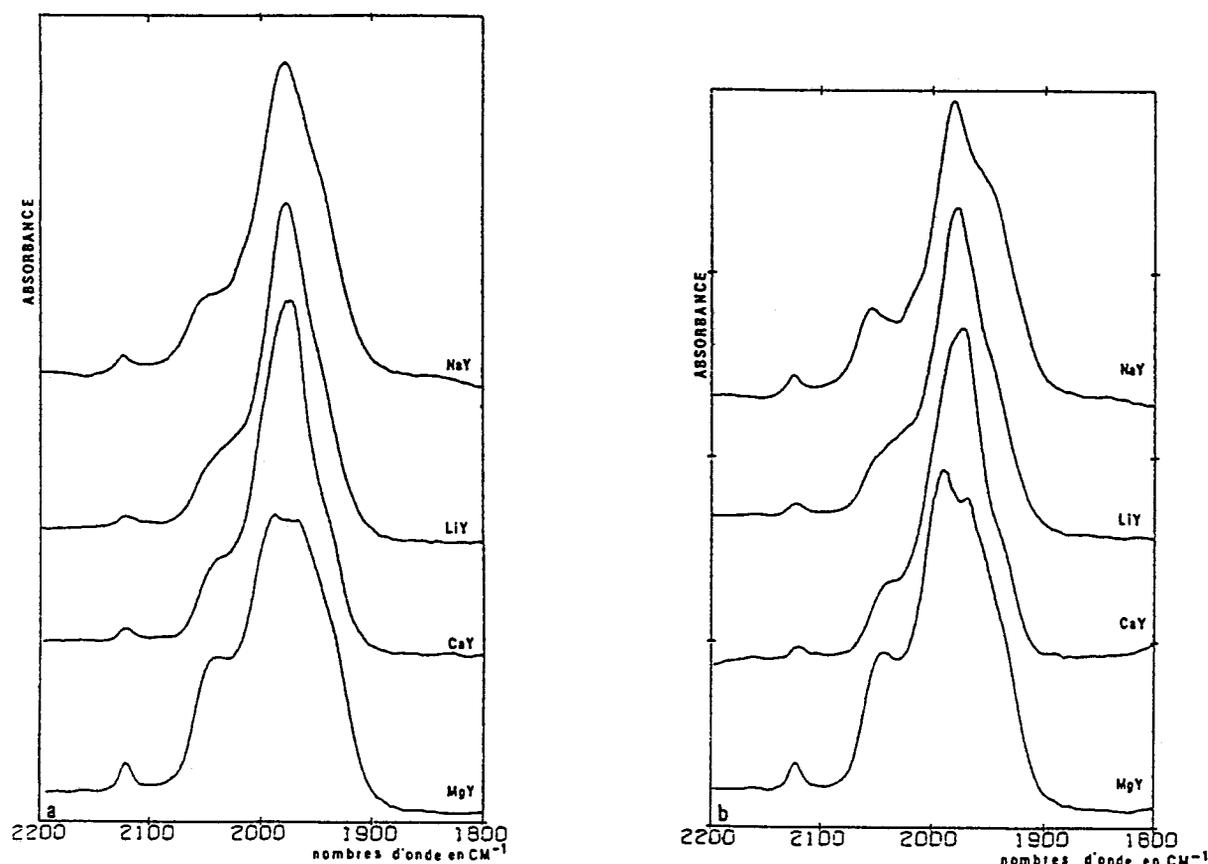


Fig.11 -Spectres DRIFT de $Mo(CO)_6$ adsorbé à taux moyen ($\sim 0,25 Mo(CO)_6$ par maille) dans les zéolithes $Na_{55}Y$, LiY , CaY et MgY
a) après l'adsorption b) 24h après l'adsorption

Le champ électrostatique provoque une redistribution de la densité électronique de la molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$ qui se manifeste sur les spectres DRIFT dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$ par l'apparition de modes induits et une levée de dégénérescence de tous les modes. Des études "ab initio" de l'effet d'un champ électrique uniforme sur la géométrie et les fréquences de vibration de molécules telle que le méthane confortent les hypothèses effectives de ce travail [59]. L'influence du champ électrostatique intracavité peut se manifester par la catalyse de réactions chimiques en diminuant les énergies d'activation [60].

III ETUDE DE $M(\text{CO})_6$ ADSORBE A TAUX ELEVES

L'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été prolongée dans une seconde expérience jusqu'à des taux d'adsorption élevés proches de l'isotherme d'adsorption qui correspond à deux molécules $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par supercavité [72]. En raison du fort chargement en métal carbonyle l'utilisation de la diffusion Raman devient exploitable. Il faut rappeler que l'obtention des spectres n'a été rendue possible qu'après résolution de nombreux problèmes techniques en particulier la suppression de fonds intenses de fluorescence extrinsèque des zéolithes déshydratées. Aussi les spectres Raman présentés ci-dessous sont les premiers spectres d'espèces carbonyles dans des zéolithes publiés à ce jour [61a]. Mais une limitation demeure: l'extrême sensibilité des métaux carbonyles au rayonnement laser excitateur. Outre le fait d'être complémentaire de la spectroscopie infrarouge, avec une résolution supérieure la spectroscopie Raman permet d'accéder aux modes de basses fréquences des espèces adsorbées dans les zéolithes.

Les spectres DRIFT et de diffusion Raman de $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) adsorbé à des taux élevés dans les zéolithes Na_{85}X , Na_{55}Y et les zéolithes Y échangées permettent la mise en évidence des interactions adsorbat/adsorbat dans le volume poreux [61].

III.1 Partie expérimentale

La préparation des échantillons fortement chargés en $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans les zéolithes Y^* , Na_{85}X , Na_{55}Y et les zéolithes Y échangées a été réalisée dans le "sublimateur". Après déshydratation, sous oxygène pour éliminer les impuretés fluorescentes et ainsi permettre l'étude en diffusion Raman, les échantillons ont été exposés à la tension de vapeur de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pendant 24h à la température ambiante. De brèves étapes successives de traitement sous vide et de flux d'hélium ont permis l'homogénéisation des échantillons. Ces derniers ont été

transférés dans des tubes de verre qui ont été finalement scellés sous hélium. Chaque préparation fut partagée en trois tubes destinés respectivement à l'analyse chimique élémentaire, à l'analyse infrarouge et à l'analyse en diffusion Raman.

Les échantillons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ adsorbés seuls et coadsorbés dans les proportions 1/1 et 1/2 à taux élevés dans la zéolithe Na_{55}Y ont été préparés selon le même mode opératoire. Pour les échantillons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ coadsorbés, une quantité calculée des deux métaux carbonyles a été introduite dans le "sublimateur" et le transfert total dans la zéolithe Na_{55}Y a été réalisé. Les mélanges d'échantillons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ - Na_{55}Y et de $\text{W}(\text{CO})_6$ - Na_{55}Y ont été envisagés dans les mêmes proportions en vue de comparer les spectres de ces mélanges avec les spectres des échantillons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ coadsorbés correspondants.

L'analyse élémentaire des éléments Si, Al, Na, Mo (Cr, W) et C a été effectuée au centre de microanalyse du CNRS par spectrométrie d'absorption atomique après un traitement chimique par des acides minéraux de haute pureté.

Après une période d'organisation d'environ deux semaines les échantillons destinés à l'analyse infrarouge ont été introduits sous argon dans la cellule de réflexion diffuse. Or en raison du fort chargement en $\text{Mo}(\text{CO})_6$, les bandes des modes $\nu(\text{CO})$ étaient saturées. C'est pourquoi pour obtenir des bandes insaturées exploitables, la zéolithe NaA dont les propriétés de diffusion de la lumière infrarouge sont analogues à celles de la zéolithe faujasite mais dont la taille des pores interdit l'accès de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ aux cavités a été utilisée comme diluant (80%) en fin de préparation d'une nouvelle série d'échantillons.

De même les échantillons destinés à l'étude Raman ont été analysés environ deux semaines après leur préparation. Les spectres Raman ont été enregistrés sur un appareil à triple monochromateur de type RTI DILOR avec la radiation laser à 514,5 nm de l'argon ionisé à une faible puissance (~ 60 mW). Pour l'analyse à la température ambiante, une cellule tournante et des tubes d'échantillonnage de diamètre important (10 mm) ont été utilisés. A basse température l'emploi d'une lentille cylindrique a permis d'"étaler" le

faisceau sur l'échantillon statique. Ces techniques réduisent sensiblement l'effet du laser excitateur et permettent ainsi d'augmenter le temps d'illumination et par suite le rapport signal/bruit.

III.2 Etude vibrationnelle des modes d'élongation $\nu(\text{CO})$

. Etude DRIFTS

Les spectres DRIFT évoluent de manière significative lorsque le taux de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans la zéolithe Na_{55}Y augmente. A un taux relativement bas d'environ une molécule pour 30 supercavités ($[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.25}\text{-Na}_{55}\text{Y}$) les six bandes $\nu(\text{CO})$ ne sont plus résolues même après un temps de stabilisation du système (24 h), Fig.11. Le refroidissement à 150 K est également quasiment sans effet sur la largeur des bandes et leur élargissement s'accroît progressivement avec le taux d'adsorption.

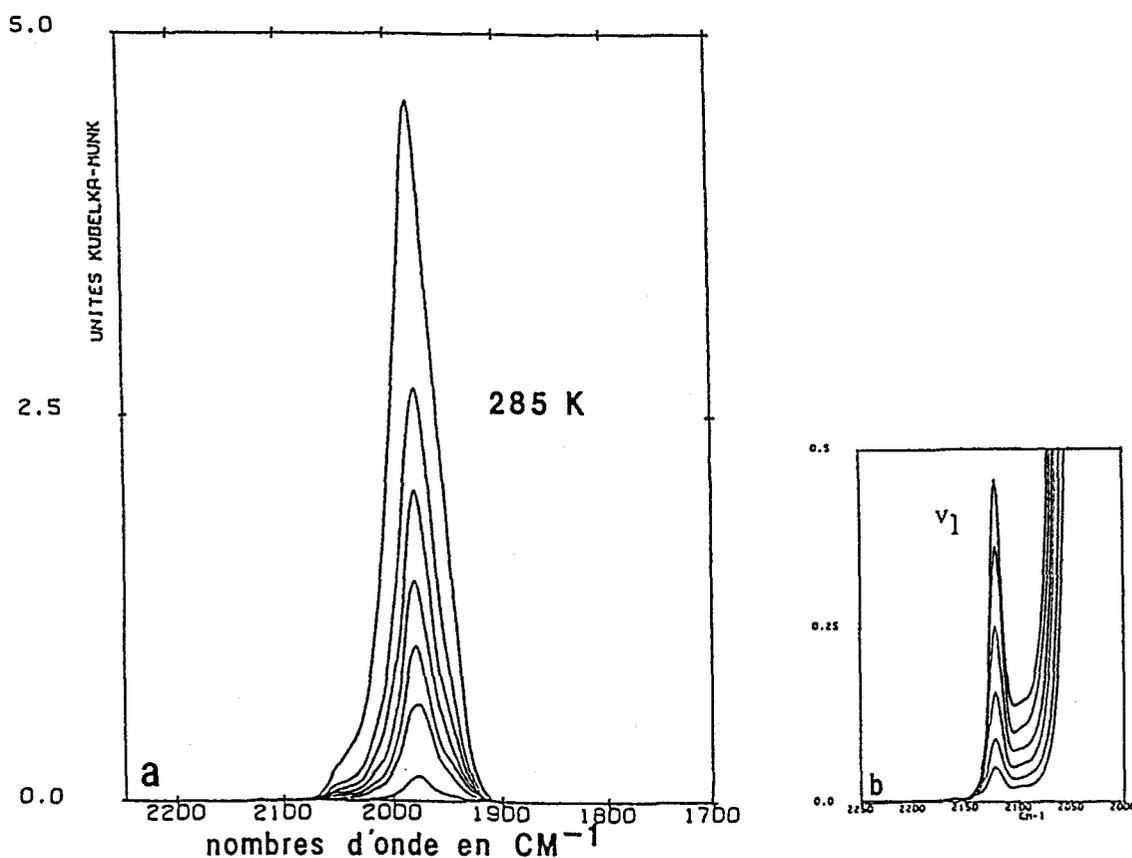


Fig.12 -Spectres DRIFT "in situ" d'adsorption de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans Na_{55}Y avant (a) et après (b) saturation des bandes issues du mode $\nu_6(\text{CO})$

La même observation a été faite dans le cas de la zéolithe Na_{85}X . Dans les zéolithes Y échangées, l'échange partiel des cations crée un désordre à l'origine des spectres de résolution moindre pour de très faibles taux d'adsorption et l'augmentation du taux d'adsorption élargit davantage les bandes. Quant au spectre de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Y^* , il devient sensiblement plus complexe.

Pour des taux d'adsorption supérieurs à environ 4 molécules par maille les bandes DRIFT issues du mode ν_6 sont saturées. Le chargement est désormais suivi "in situ" sur les spectres DRIFT en unité Kubelka-Munk dans la région du mode $\nu_1(\text{A}_{1g})$, Fig.12.

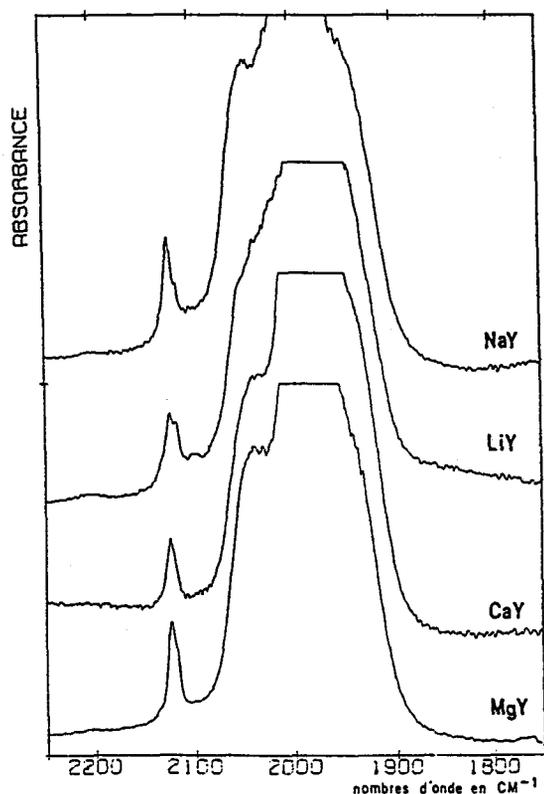


Fig.13 -Spectres DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé dans Na_{55}Y , LiY , CaY et MgY

Le chargement en métal carbonyle hors de la cellule, dans le "sublimateur", permet de préparer des échantillons fortement chargés et plus homogènes grâce à l'agitation possible. De plus le conditionnement en tubes scellés permet une analyse différée des échantillons après une organisation adsorbat/adsorbant. Le système $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{85}\text{X}$ n'étant pas stable à la température ambiante au

cours du temps, son étude n'a pas été poursuivie. Cependant l'étude de la décomposition elle-même sera reprise dans le chapitre III.

Le chargement des échantillons préparés dans le "sublimateur" et transférés dans la cellule a été déterminé par l'analyse élémentaire des échantillons-test prélevés à cet effet et correspond approximativement à $1,8 \text{ M}(\text{CO})_6$ par supercage ($15 \text{ M}(\text{CO})_6$ par maille). Sur les spectres DRIFT des échantillons, dilués dans la zéolithe NaA, de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes aluminées un dédoublement supplémentaire des bandes devient apparent dans la région des $\nu(\text{CO})$ surtout visible dans la région du mode ν_1 , Fig.14. Les trois bandes issues de la levée de dégénérescence du mode $\nu_6(\text{F}_{1u})$ induite par le champ électrostatique sont intenses et larges et par conséquent le dédoublement n'a pu être observé. Il en est de même pour les deux bandes issues du mode $\nu_3(\text{E}_g)$ induites par le champ intracavité.

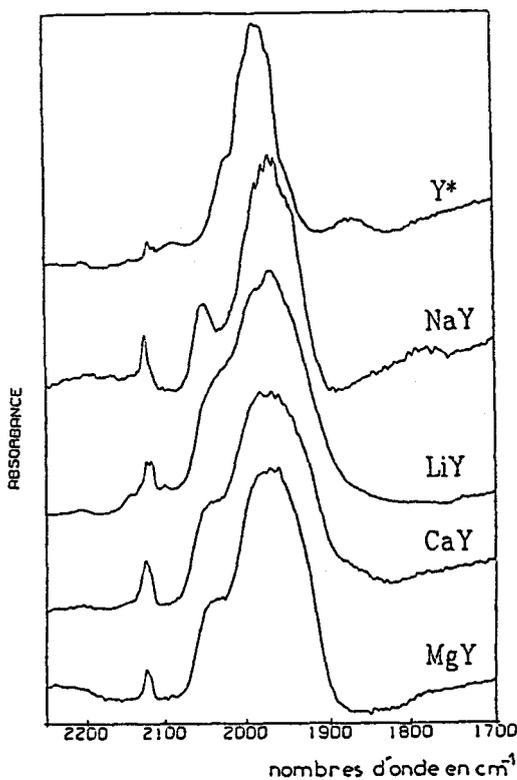


Fig.14 -Spectres DRIFT des échantillons de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé dans Y^* , Na_{55}Y , LiY , CaY et MgY dilués dans la zéolithe NaA (80%)

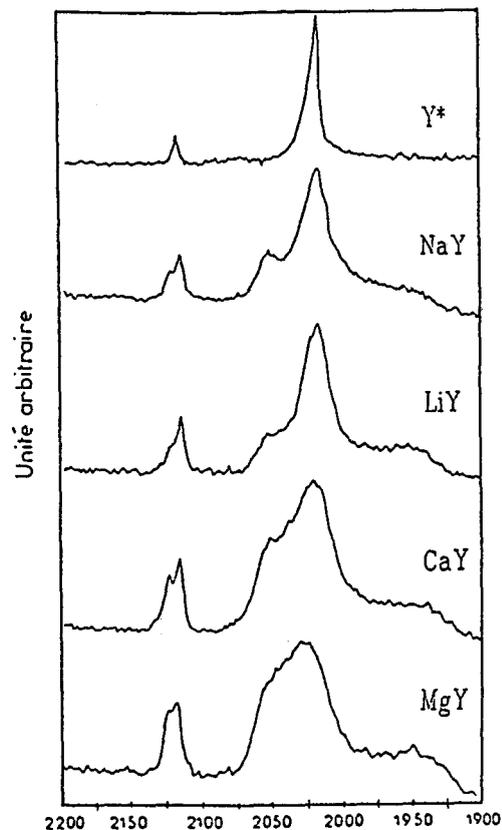


Fig.15 -Spectres Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé dans Y^* , Na_{55}Y , LiY , CaY et MgY

Harmoniques et combinaisons de bandes

Avec un fort taux d'adsorption, les combinaisons de bandes et les harmoniques sont visibles sur les spectres DRIFT dans la région des nombres d'onde 4500-1700 cm^{-1} . Les bandes sont bien structurées dans le cas des zéolithes Y^* , $Na_{55}Y$ et LiY , Fig.16, avec des rapports signal/bruit corrects.

La connaissance des nombres d'onde des harmoniques et des combinaisons de bandes avec les modes fondamentaux $\nu(\text{CO})$ conduit à la détermination des fréquences des modes de vibration situés dans la zone inférieure à 1500 cm^{-1} . La spectroscopie des harmoniques et combinaisons permet d'atteindre quelques constantes d'anharmonicité pour la molécule piégée dans les cavités des zéolithes afin de les comparer à celles de la molécule isolée.

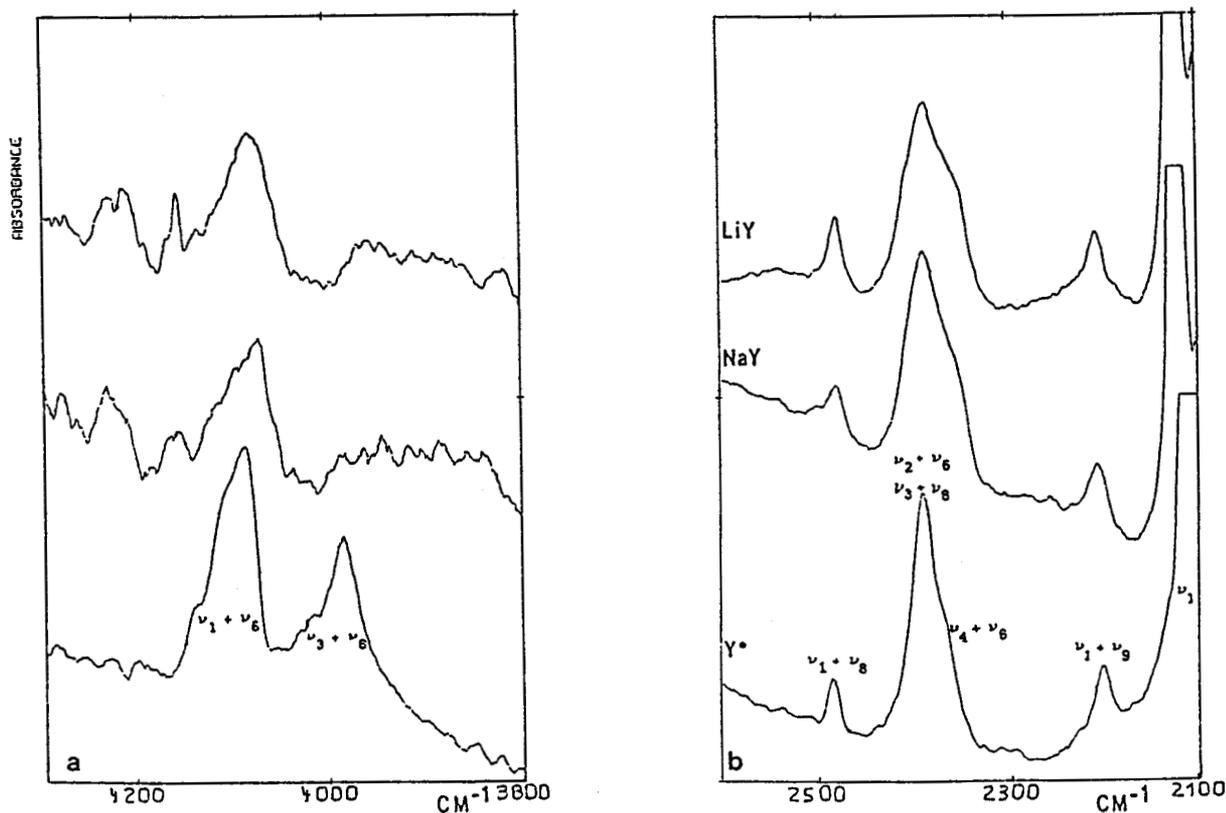


Fig.16 -Harmoniques et combinaisons de bandes de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé visibles dans les régions 4300-3800 cm^{-1} (a) et 2600-2100 cm^{-1} (b)

L'apparition des harmoniques et combinaisons de bandes est caractéristique des vibrations de grande amplitude qui ne sont pas compatibles avec l'hypothèse harmonique. Les harmoniques et combinaisons de modes vibrationnels des métaux hexacarbonyles du groupe VI B ont été très étudiées dans le cas des molécules isolées [22,44,46,47,49,62]. Compte tenu de la symétrie O_h de la molécule $M(CO)_6$ toutes les combinaisons et harmoniques ne sont pas visibles en spectroscopie infrarouge. Elles obéissent aux règles de sélection basées sur le produit direct des représentations irréductibles des modes fondamentaux en interaction. De plus l'intensité très faible de beaucoup de combinaisons et harmoniques réduit en pratique la spectroscopie des harmoniques à deux régions spectrales 4300-3800, Fig.16a, et 2600-2100 cm^{-1} , Fig.16b. Ces deux régions sont respectivement caractéristiques des combinaisons binaires des modes $\nu(CO)$, $\nu_1 + \nu_6$ et $\nu_3 + \nu_6$, et des modes (ν_1, ν_6) avec les modes du squelette $(\nu_2, \nu_4, \nu_8, \nu_9)$, les constantes d'anharmonicité étant au plus égales à $-17 cm^{-1}$ pour la combinaison $\nu_3 + \nu_6$ [22].

Pour $Mo(CO)_6$ adsorbé dans la zéolithe Y*, les spectres sont très proches de ceux obtenus dans CCl_4 , par contre, pour $Mo(CO)_6$ adsorbé dans les zéolithes possédant des cations dans leur réseau, la symétrie locale de la molécule induit une levée de dégénérescence totale des modes et toutes les combinaisons et harmoniques sont théoriquement possibles. Toutefois les bandes les plus intenses sont celles issues des bandes les plus intenses relevées sur le spectre de la molécule isolée mais le nombre très élevé des harmoniques et combinaisons visibles dans la région 4300-3800 cm^{-1} rend illusoire l'exploitation de l'information spectrale, elle permet toutefois de vérifier que les constantes d'anharmonicité sont faibles et analogues à celles observées pour la molécule isolée. Par contre la région 2600-2100 cm^{-1} peut être exploitée et conduire à une estimation des modes fondamentaux de nombre d'onde inférieur à 1500 cm^{-1} qui ne sont pas visibles sur les spectres DRIFT masqués par les bandes intenses d'absorption de la zéolithe.

Il est à noter que, dans le cas des zéolithes aluminées, la finesse relative des bandes DRIFT pour les combinaisons de modes dans la région 2600-2100 cm^{-1} peut être due à des combinaisons spécifiques entre modes issus

des modes dégénérés ou non. Les valeurs données dans le tableau 5 peuvent ainsi refléter une valeur moyenne pour les modes ν_4 , ν_8 et ν_9 dont la dégénérescence est levée sous l'influence du champ électrostatique, les constantes d'anharmonicité étant considérées comme négligeables.

modes	nombres d'onde (cm^{-1})		
	Y*	Na ₅₅ Y	LiY
ν_2 (A_{1g})	398	402	401
ν_4 (E_g)	378	386	385
ν_8 (F_{1u})	364	355	351
ν_9 (F_{1u})	80	80	83

Tab.5 -Nombres d'onde de modes fondamentaux de basses fréquences de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé déduits des combinaisons de modes

. Etude Raman

Les spectres Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans les faujasites présentent des résolutions bien meilleures dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$ que les spectres DRIFT même à la température ambiante, Fig.15. Cette résolution est améliorée en travaillant à basse température (77 K), Fig.16. Les différentes composantes spectrales issues de la levée de dégénérescence par le champ électrostatique intracavité et les couplages intermoléculaires $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sont déterminées par une décomposition spectrale effectuée dans la région des nombres d'onde des modes issus de ν_1 , Fig.17, et ν_3 , Fig.18. Les caractéristiques des modes Raman issus du mode ν_6 et induits par le champ intracavité n'ont pas été analysées compte tenu du nombre élevé de composantes et d'un rapport signal/bruit très défavorable. Les valeurs issues du traitement de spectres sont données dans le tableau 6 et comparées avec les modes infrarouge dans la région du mode ν_1 . Le spectre Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe désaluminée Y* est très proche de celui obtenu en solution. Ce qui est en accord avec des molécules réparties de façon aléatoire dans le volume

poreux. Par contre pour les zéolithes aluminées, il apparaît évident qu'à des taux d'adsorption proches de la saturation on observe sur les spectres un dédoublement des modes ν_1 , ν_{3a} et ν_{3b} qui est probable également pour les modes ν_{6a} , ν_{6b} et ν_{6c} . La présence d'environ 6% de l'espèce $\text{Mo}(^{12}\text{CO})_5(^{13}\text{CO})$ ne peut pas expliquer le dédoublement en tenant compte des résultats infrarouge et Raman. Une bande satellite faible peut cependant parfois être observée dans la région ν_1 vers 2110 cm^{-1} quand le spectre est de bonne qualité.

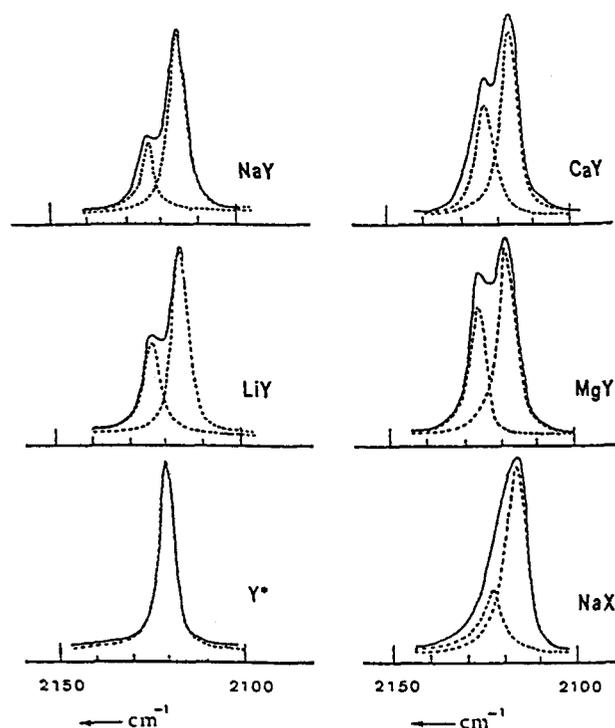


Fig.17 -Décomposition spectrale dans la région du mode ν_1 des spectres Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé

Le dédoublement des modes $\nu(\text{CO})$ peut être attribué soit à deux sites différents dans une même supercavité soit à un couplage intermoléculaire. Afin de prouver l'un ou l'autre des phénomènes, nous avons tenté et réussi la coadsorption de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ dans des proportions variables dans la zéolithe Na_{55}Y et comparé les spectres obtenus dans la région $\nu(\text{CO})$, Fig.19, avec les spectres de mélanges dans les mêmes proportions d'échantillons de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ adsorbés seuls, Fig.20. La même technique a été utilisée antérieurement à partir du solide massique pour prouver par quel mode vibrationnel les couplages intermoléculaires s'opéraient dans les cristaux de

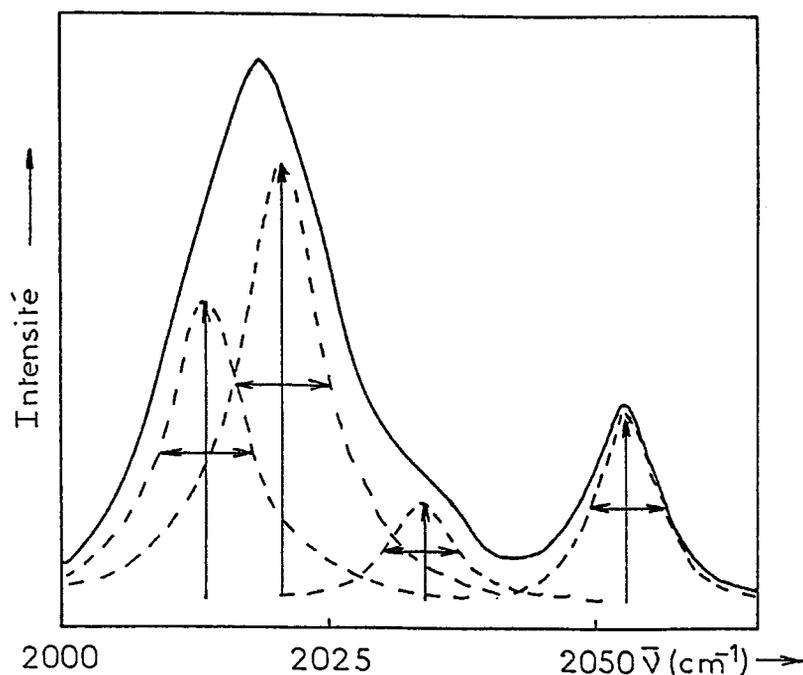


Fig.18 -Décomposition spectrale dans la région du mode ν_3 du spectre Raman de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé dans la zéolithe Na_{55}Y

modes		nombres d'onde (cm^{-1}) de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé				
		Y^*	Na_{55}Y	LiY	CaY	MgY
ν_1	R	2120	2125	2123	2123	2124
	IR		2122	2123	2122	2125
ν'_1	R		2115	2115	2116	2114
	IR		2116	2116	2116	2118
ν_{3a}	R		2053	2053	2054	2057
ν'_{3a}	R		2034	2040	2039	2046
ν_{3b}	R	2020	2021	2023	2026	2030
ν'_{3b}	R		2014	2016	2015	2018

R: Raman ; IR: infrarouge

Tab.6 -nombres d'onde des modes de vibration $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à taux élevé

métaux hexacarbonyles [64]. Les limitations de la méthode, paramètres de maille différents, nature des métaux différente,... sont détaillées dans les références [64] et [65]. Elles seront prises en compte dans la discussion des résultats.

Les spectres Raman des molécules $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ adsorbées dans la zéolithe Na_{55}Y à des taux proches de la saturation sont très semblables, Fig.19, à ceux obtenus pour $\text{Mo}(\text{CO})_6$ hormis les quelques variations attendues au niveau des nombres d'onde notamment [63,64,66], Tab.7. La comparaison des spectres Raman de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ coadsorbés dans la zéolithe Na_{55}Y dans les proportions 1/1 et 1/2 avec les mélanges de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ - Na_{55}Y et $\text{W}(\text{CO})_6$ - Na_{55}Y dans les mêmes proportions fait apparaître des différences. Les spectres des espèces coadsorbées ne sont pas une addition pure et simple des spectres des espèces adsorbées seules, Fig.21.

Modes		nombres d'onde (cm^{-1})		
		$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{W}(\text{CO})_6$
A_{1g}	ν_1	2114	2116	2119
	ν_2	379	401	427
E_g	ν_3	2017	2019	2014
	ν_4	399	394	415
F_{2g}	ν_{10}	535	476	487
	ν_{11}	100	94	94

Tab.7 -Nombres d'onde des modes $\nu(\text{CO})$ actifs en Raman des molécules $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et $\text{W}(\text{CO})_6$ respectivement en solution dans CH_2Cl_2 [63]

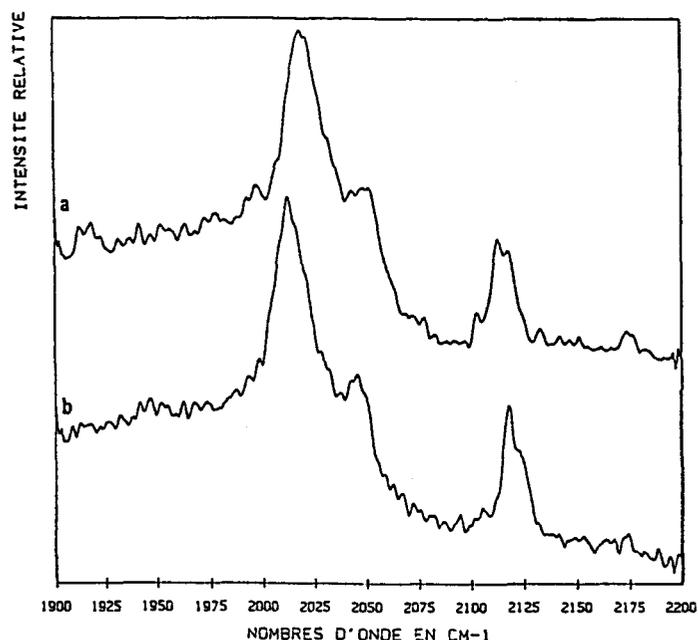


Fig.19 -Spectres Raman de $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (a) et $\text{W}(\text{CO})_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (b) dans la région des $\nu(\text{CO})$

Les spectres des espèces coadsorbées sont comparables dans la région des bandes ν_1 aux spectres des espèces adsorbées pures, Fig.20. En effet deux composantes ν_1 et ν'_1 peuvent être distinguées. L'hypothèse de deux molécules $\text{M}(\text{CO})_6$ dans deux sites différents non couplées dans une même supercage peut être éliminée. Toutefois le couplage intermoléculaire peut survenir pour deux molécules dans deux sites identiques ou proches. Quoique les règles de sélection valables pour $k \approx 0$ (centre de gravité de la zone de Brillouin) [65] ne soient plus vérifiées, en principe l'hypothèse d'un groupe facteur D_{3d} ou d'un sous-groupe relative à une maille réduite du groupe d'espace $R\bar{3}m \equiv D^5_{3d}$ contenant deux supercavités peut être avancée. Cette hypothèse a le mérite de prévoir 2 bandes Raman, A_{1g} et E_g , et 2 bandes infrarouge, A_{1u} et E_u , pour les modes issus du mode $\nu_1(A_{1g})$ de la molécule isolée. L'identité des valeurs des nombres d'onde des bandes Raman et infrarouge permet de conclure que le couplage entre molécules ne peut s'effectuer que dans une même supercavité, les molécules dans des supercavités différentes vibrant indépendamment.

Il est bien connu que tous les modes $\nu(\text{CO})$ [64,65] ne se couplent pas avec la même force. Bien que les règles régissant de tels couplages intermoléculaires ne soient pas clairement définies, il est probable que les modes qui possèdent une forte intensité infrarouge seront les plus à même de

se coupler. La présence d'un champ électrostatique intense induit un moment dipolaire sur les molécules adsorbées. Les interactions dipole induit-dipole induit sont vraisemblablement à l'origine de forts couplages observés pour les modes dérivant de A_{1g} et E_g par rapport à ceux détectés dans les cristaux des métaux hexacarbonyles du groupe VI B [63-66] où les interactions sont de type quadrupole-quadrupole ou hexadécapole-hexadécapole.

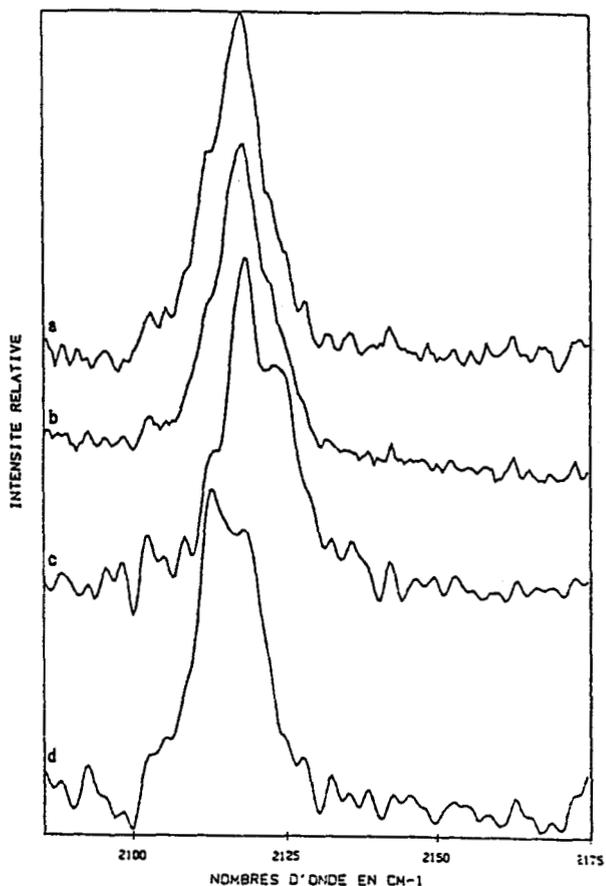


Fig.20 -Spectres Raman de $(Cr(CO)_6, W(CO)_6)$ - $Na_{55}Y$, dans les proportions 1/1 (a) et 1/2 (b), de $W(CO)_6-Na_{55}Y$ (c) et de $Cr(CO)_6-Na_{55}Y$ (d) dans la région $\nu_1(CO)$

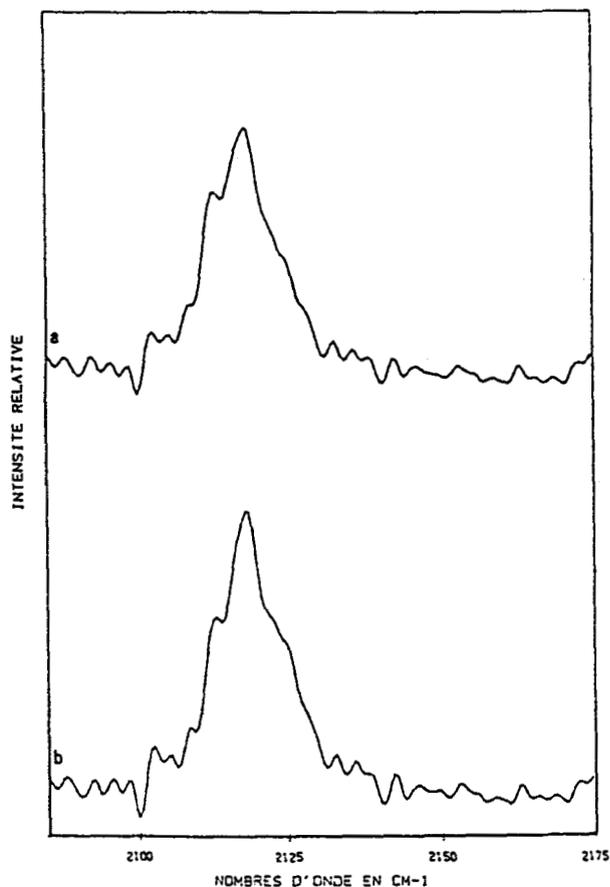


Fig.21 -Spectres Raman dans la région $\nu_1(CO)$ des mélanges de $Cr(CO)_6-Na_{55}Y$ et de $W(CO)_6-Na_{55}Y$ dans les proportions 1/1 (a) et 1/2 (b).

III.3 Modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire effectuée à partir des données structurales

de la zéolithe Na_{55}Y déshydratée et du cristal de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ fait apparaître que deux molécules $\text{M}(\text{CO})_6$ ne peuvent occuper deux sites identiques (de symétrie C_{2v} ou plus basse), situés au milieu du segment délimité par deux cations Na^+ de site II, si une distorsion importante du réseau de la zéolithe ne s'opère lors de l'adsorption. En effet les distances cation-oxygène estimées par spectroscopie EXAFS dans le cas de la zéolithe Rb_{55}Y [55] sont supérieures à 0,27 nm. Compte tenu de la distance entre deux cations de site II, 0,987 nm, il reste moins de 0,5 nm pour placer une molécule $\text{M}(\text{CO})_6$ alors que les deux atomes d'oxygène de deux CO axiaux de $\text{M}(\text{CO})_6$ sont distants de 0,64 nm.

Aussi séduisante que soit cette interprétation qui explique totalement les résultats spectroscopiques, il est peu probable qu'elle reflète la position exacte des molécules dans la supercavité. Dans l'impossibilité d'obtenir des informations sûres pour le réseau de la zéolithe après l'adsorption, la modélisation effectuée à partir d'un réseau de la zéolithe Na_{55}Y figé est considérée comme la plus réaliste. En effet dans le seul cas où une information structurale est connue c'est à dire le cas du benzène adsorbé dans la zéolithe Na_{55}Y , les variations du réseau lors de l'adsorption sont très faibles de l'ordre de 0,007 nm pour les cations Na^+ des sites II en particulier.

A partir de la localisation par minimisation des énergies d'interactions de Van der Waals et électrostatiques avec la surface intracavité d'une molécule $\text{Mo}(\text{CO})_6$, trois CO étant en interaction avec un cation Na^+ de site II, Fig.10, la localisation de la seconde molécule a été déterminée selon le même modèle, Fig.22. La seconde molécule est localisée dans une position légèrement décalée vers l'ouverture de la supercavité par rapport à une position équivalente à celle de la première molécule.

Après optimisation, la distance Mo-Mo est trouvée analogue à celle obtenue dans le cristal de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, environ 0,7 nm [67]. Une occupation de quatre $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par maille réduite ($z = 4$) est concevable bien que toutes les analyses effectuées à l'isotherme d'adsorption soient plus proches de 3,6 que 4 par maille réduite. Il est à noter que bien avant la saturation pour environ

1 $M(\text{CO})_6$ par supercavité, le dédoublement du mode ν_1 est visible à la fois en diffusion Raman et en absorption infrarouge après un temps d'organisation du système adsorbat/adsorbant pour les zéolithes aluminées. Ce résultat indique sans aucun doute que l'adsorption de $M(\text{CO})_6$ se fait préférentiellement par l'intermédiaire d'agrégats moléculaires plutôt que sous la forme de molécules isolées.

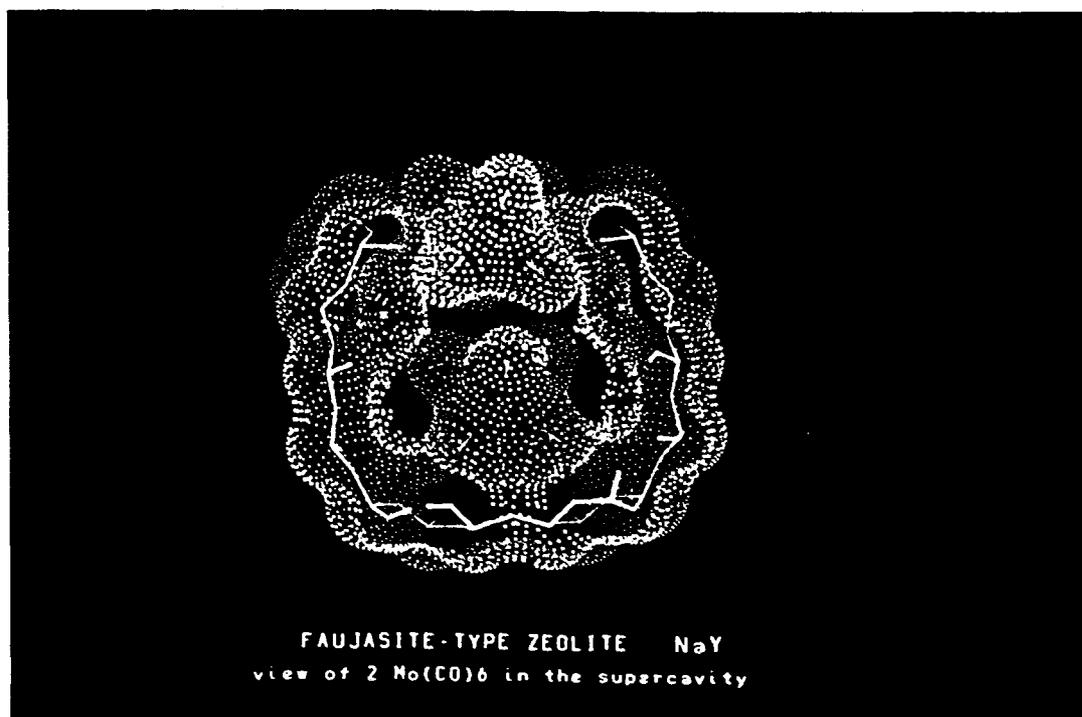


Fig.22 -Modélisation de l'adsorption de deux $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par supercavité (logiciel "Hydra")

III.4 Etude vibrationnelle des Modes du squelette de $M(\text{CO})_6$ et de la zéolithe

Les interactions intermoléculaires $\text{Mo}(\text{CO})_6$ - $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sont peu ressenties sur les modes du squelette de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Les spectres Raman qui peuvent être obtenus jusqu'à 20 cm^{-1} sont dominés par deux bandes intenses attribuées pour la molécule libre $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) aux modes $\nu_{11}(\text{F}_{2g})$ et $\nu_2(\text{A}_{1g})$, les bandes correspondant aux modes permis $\nu_4(\text{E}_g)$ et $\nu_{10}(\text{F}_{2g})$ sont peu intenses. Les spectres Raman des molécules $M(\text{CO})_6$ piégées dans les cavités des zéolithes de type faujasite, Fig.24 et 26, sont très proches de celui de la molécule isolée et même du solide pur, Fig.23. Nous n'avons en ce qui concerne les

faibles variations des nombres d'onde et des intensités relatives constatées par rapport à la molécule isolée pas d'explication cohérente à présenter. Le type de zéolithe utilisé Y*, Na₅₅Y, LiY, CaY et MgY influe peu sur les modes internes de M(CO)₆. Le champ électrostatique intracavité lève toutefois la dégénérescence du mode ν_{11} (F_{2g}) en trois composantes. Cet éclatement est mieux mis en évidence à basse température, Fig.25, par contre seuls les modes permis par les règles de sélection pour la molécule libre sont observés quelque soit l'intensité du champ électrostatique. Quant au couplage intermoléculaire par l'intermédiaire des modes de basses fréquences, il est quasi nul. Les bandes ν_2 et ν_{11} ne présentent aucun dédoublement visible. De plus dans le cas de la coadsorption (Cr(CO)₆, W(CO)₆)-Na₅₅Y il est évident que les vibrateurs correspondants au mode ν_2 , $\delta(\text{CMC})$ (M=Cr,W), vibrent indépendamment l'un de l'autre, Fig.26, ce qui n'est pas le cas pour les vibrateurs $\nu(\text{CO})$, ν_1 , ν_3 et ν_6 .

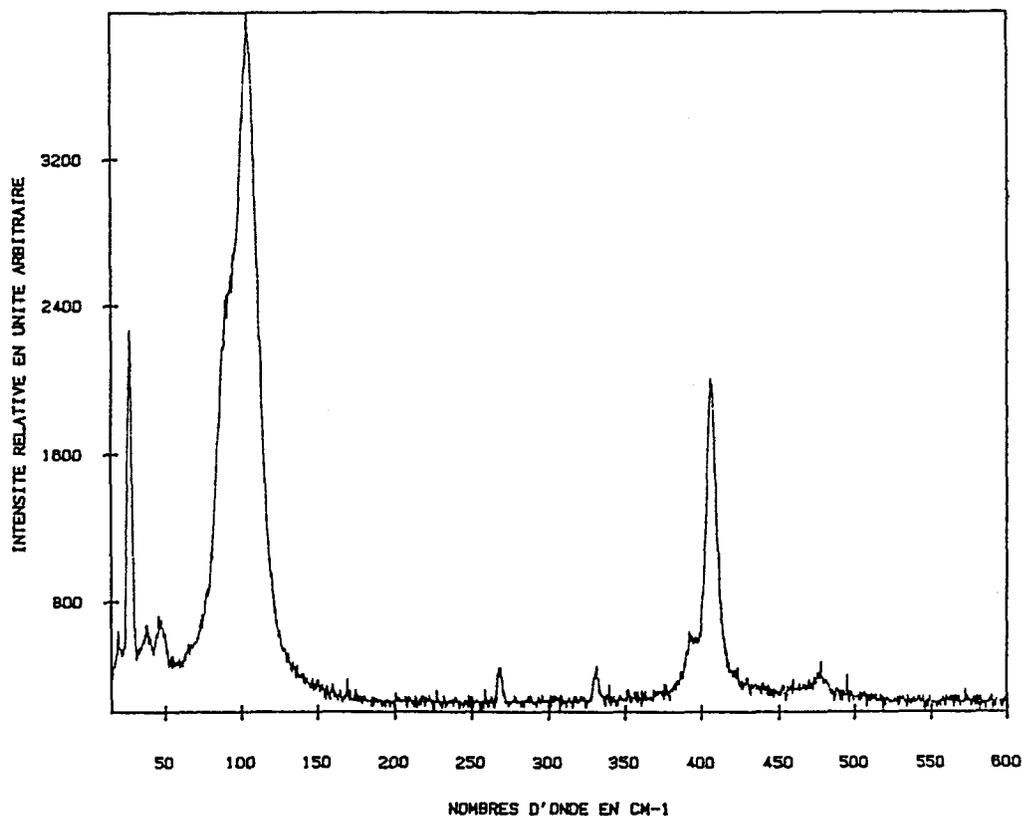


Fig.23 -Spectres Raman basses fréquences de Mo(CO)₆ solide

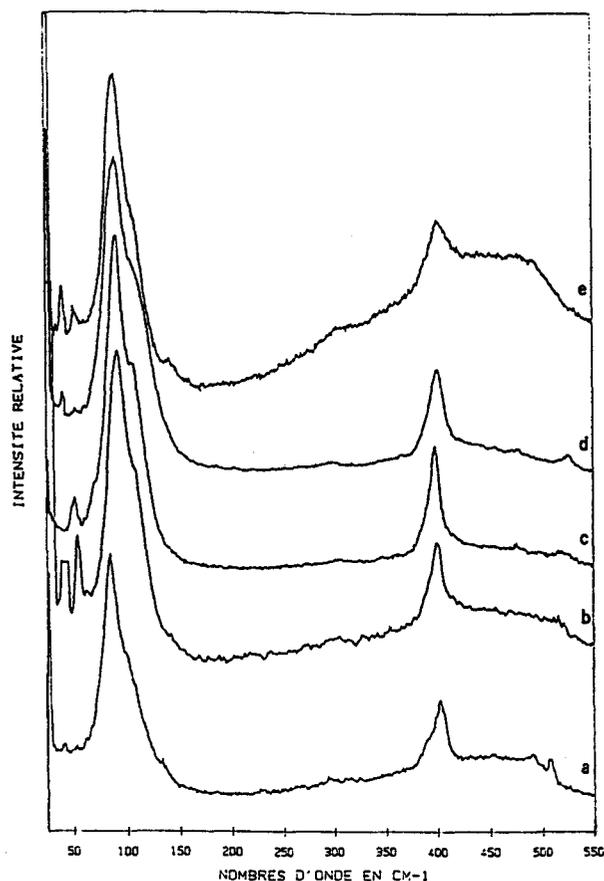


Fig.24 -Spectres Raman basses fréquences de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes Y^* (a), Na_{55}Y (b), LiY (c), CaY (d) et MgY (e)

Pour les zéolithes possédant des cations extraréseau, dans la zone des très basses fréquences, deux bandes Raman peuvent être détectées à la fois dans le domaine Stokes et anti-Stokes. Ces bandes observées à 70 et 50 cm^{-1} ne correspondent pas à des modes internes des molécules $\text{M}(\text{CO})_6$ mais à des librations des molécules dans leur ensemble par rapport à la surface interne des cavités.

La forte section efficace des modes Raman, ν_2 et ν_{11} , masquent les bandes caractéristiques du réseau de la zéolithe. Toutefois à basse température les modes du réseau alumino-silicate après adsorption peuvent être comparés aux modes correspondants de la zéolithe anhydre. Ces modes situés vers 500, 380 et 290 cm^{-1} sont attribués aux déformations et aux torsions angulaires OTO ($T =$

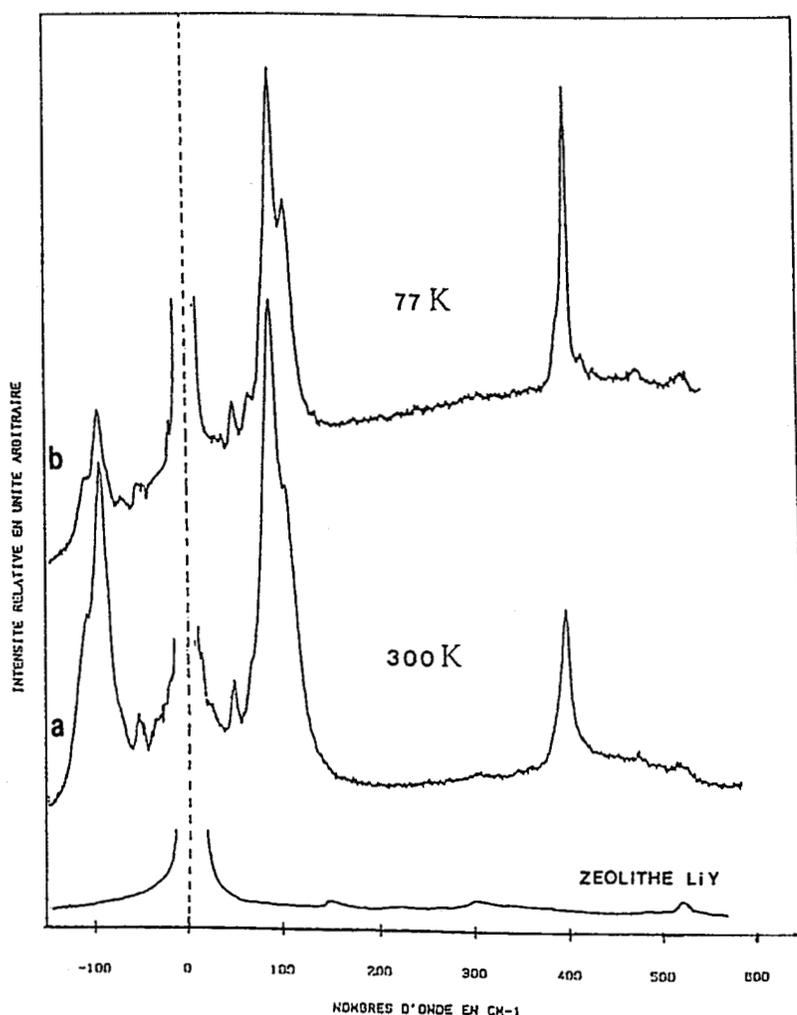


Fig.25 -Spectres Raman basses fréquences de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans LiY à la température ambiante (a) et à basse température (77 K) (b)

Si,Al). Les variations des fréquences et des intensités relatives sont beaucoup trop faibles pour affirmer qu'une déformation importante s'opère dans le réseau de la zéolithe lors de l'adsorption de $\text{M}(\text{CO})_6$. Bien que nous n'ayons pas effectué de spectre en infrarouge lointain car la DRIFTS ne nous permet pas d'atteindre les spectres infrarouge de la zéolithe pure sans dilution de l'échantillon dans un diffusant et l'emploi d'un détecteur adapté à la zone des basses fréquences, il nous a paru intéressant de comparer nos résultats en diffusion Raman avec les résultats en infrarouge par transmission publiés récemment par G. Ozin et ses collaborateurs [68]. Contrairement aux spectres Raman de basses fréquences, les spectres infrarouge sont dominés par les modes

de translation des cations qui constituent la majeure partie des bandes intenses des zéolithes chargées en métal carbonyle [68,69]. Un faible glissement en nombre d'onde est constaté (5 cm^{-1}) pour le mode attribué aux cations des sites II après la saturation du volume poreux par les molécules $\text{W}(\text{CO})_6$, Fig.27. Ce glissement en fréquence a été utilisé pour prouver les interactions des cations de la surface interne des cavités avec les molécules adsorbées [68].

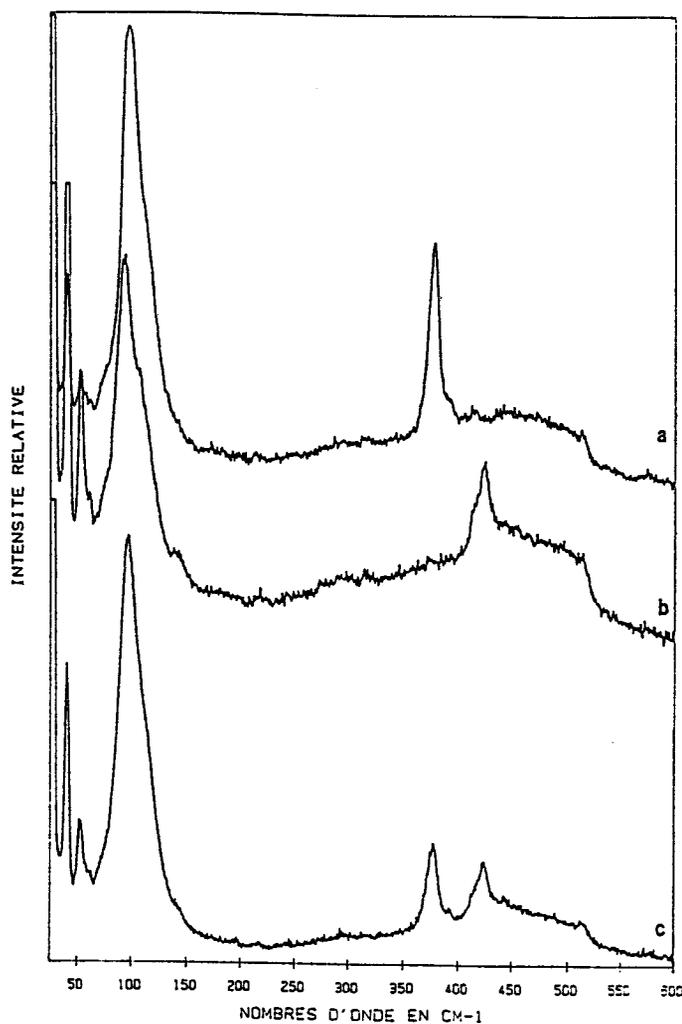


Fig.26 -Spectres Raman basses fréquences
de $\text{Cr}(\text{CO})_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (a), de $\text{W}(\text{CO})_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (b) et de $(\text{Cr}(\text{CO})_6, \text{W}(\text{CO})_6)\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (c)

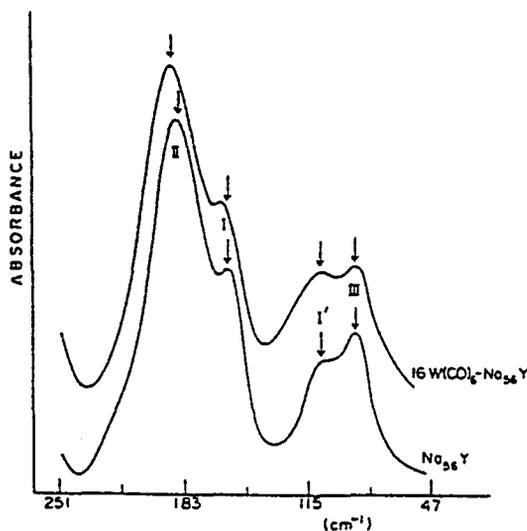


Fig.27 -Spectres infrarouge lointain de Na_{56}Y et $[\text{W}(\text{CO})_6]_{16}\text{-Na}_{56}\text{Y}$ [68]

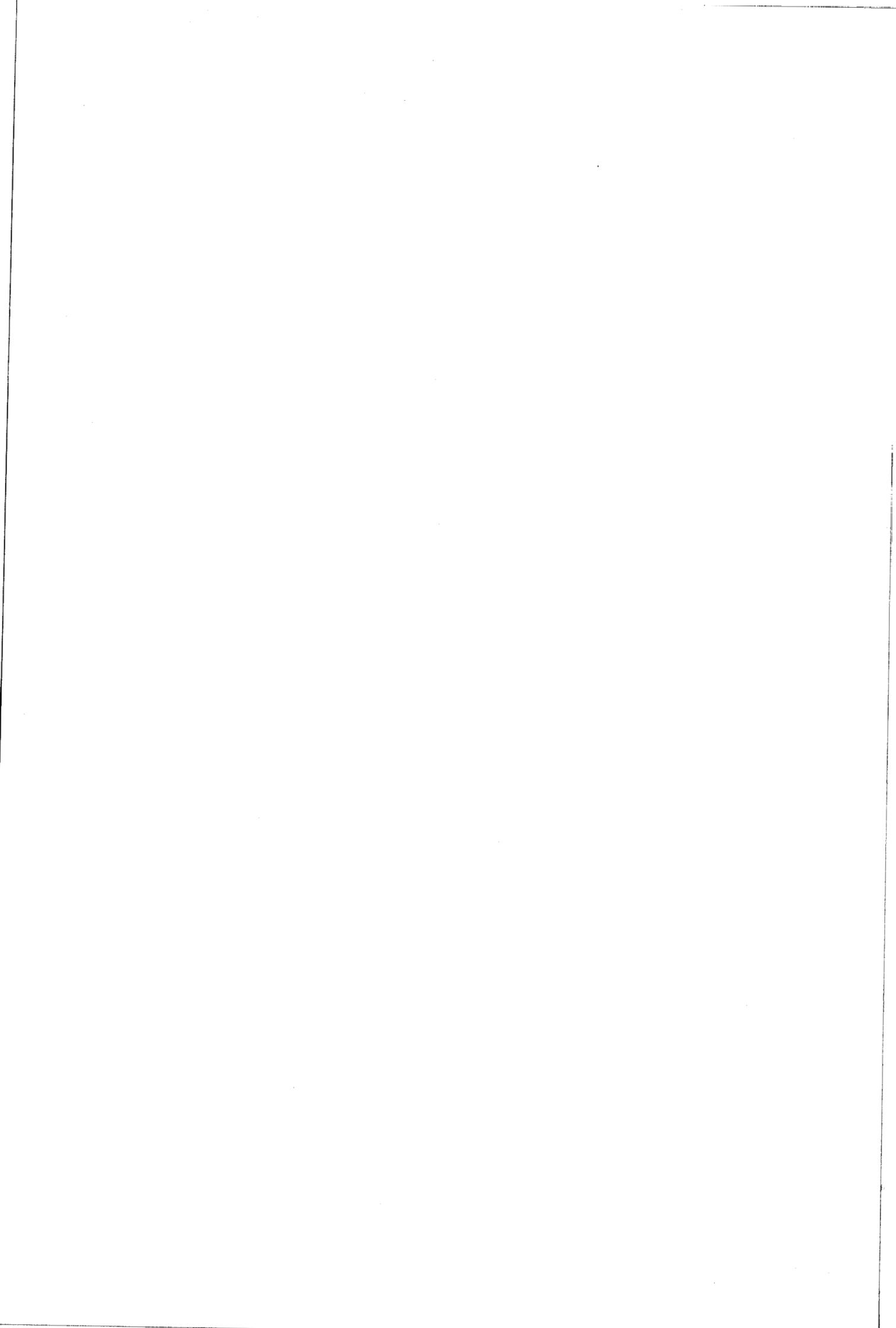
L'étude de l'adsorption des composés hexacarbonyles des métaux du groupe VI B (Cr,Mo,W) dans le volume poreux des zéolithes par les spectroscopies vibrationnelles infrarouge et Raman apporte de nombreuses informations qu'il est parfois difficile d'interpréter sans une bonne connaissance des positions structurales. Des renseignements très utiles nous sont apportés par la modélisation moléculaire qui compense le manque de techniques expérimentales, susceptibles de fournir des informations structurales, applicables au problème traité.

La réflexion diffuse infrarouge a permis d'obtenir des spectres de molécules adsorbées à très bas taux dans les zéolithes. Les interactions entre adsorbant et adsorbant ont pu être évaluées par l'étude des modes d'élongation des ligands CO. A des taux proches de la saturation les spectres infrarouge sont généralement mal résolus et la spectrométrie Raman a permis une analyse détaillée des interactions adsorbant/adsorbant.

L'étude des modes du squelette des molécules $\text{M}(\text{CO})_6$ a été facilitée par l'enregistrement des premiers spectres Raman basses fréquences de métaux carbonyles dans les zéolithes. Ces spectres Raman sont avant tout

caractéristiques des molécules adsorbées alors que les spectres infrarouge de très basses fréquences surtout des translations des cations extraréseau.

A partir des résultats expérimentaux, les conclusions suivantes peuvent être avancées. La migration des molécules $M(\text{CO})_6$ dans le volume poreux des zéolithes s'effectue relativement lentement pour se fixer dans des sites préférentiels des supercavités à l'état d'agrégats moléculaires. La présence d'une molécule isolée dans le volume poreux ne s'observe en effet qu'à de très faibles taux d'adsorption. Si la température d'adsorption est inférieure à 285 K, les molécules $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sont stables dans le volume poreux quelque soit la composition de la zéolithe. Toutefois les forts gradients de champ électrostatique auxquels sont soumises les molécules dans les cavités provoquent une redistribution de la densité électronique. Celle-ci peut "catalyser" et diriger les réactions chimiques intrazéolithes et en particulier la décarbonylation.



CHAPITRE IV

LE DIMANGANESE DECACARBONYLE $Mn_2(CO)_{10}$ PIEGE DANS LA ZEOLITHE Na_5Y -SITE ET INTERACTION

I - Propriétés vibrationnelles de la molécule $Mn_2(CO)_{10}$ isolée

II - Etude de $Mn_2(CO)_{10}$ piégé dans Na_5Y

Les dimensions de la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ permettent à celle-ci de pénétrer et de migrer dans le volume poreux des zéolithes de type faujasite. L'encombrement moléculaire est toutefois trop important pour rendre possible la présence simultanée de deux molécules dans une même supercavité. L'observation ou non d'un dédoublement des modes $\nu(\text{CO})$ devrait permettre de conclure sur l'existence ou non d'interaction intermoléculaire. D'autre part la présence pour le composé $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ d'une bande d'absorption électronique dans la région UV-visible offre l'occasion de comparer les profils d'excitation de Raman de résonance de la molécule soumise au champ intracavité et de la molécule isolée.

I PROPRIETES VIBRATIONNELLES DE LA MOLECULE $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ISOLEE

I.1 Structure moléculaire

La molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ appartient au groupe de symétrie D_{4d} en position étoilée et D_{4h} en position éclipsée, la rotation d'un groupement $\text{Mn}(\text{CO})_5$ par rapport à l'autre étant possible autour de la liaison métallique Mn-Mn. Le rotamère de symétrie D_{4d} est thermodynamiquement majoritaire.

Les longueurs des liaisons déterminées par diffraction électronique sont données ci-après [104]:

Mn-Mn = 0,2977 nm

Mn-C ax = 0,1803 nm

Mn-C éq = 0,1873 nm

C-O = 0,1147 nm

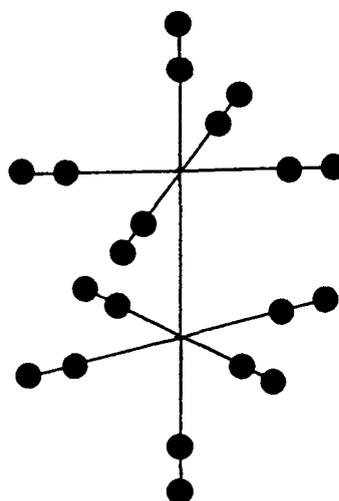


Fig.1 -Structure moléculaire de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ est un composé jaune, stable à l'air cristallisant dans le système monoclinique (groupe spatial $I_{2/a} \equiv C_{2h}^6$) avec 4 molécules par maille [105]. Il se décompose au-delà de 170 °C avant d'atteindre la fusion [106].

I.2 Modes normaux de vibration

La molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ de symétrie moléculaire D_{4d} présente 38 modes fondamentaux de vibration dont la représentation est:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 7A_1 + A_2 + 2B_1 + 6B_2 + 8E_1 + 6E_2 + 8E_3$$

D'après les nombreux travaux dont a fait l'objet le composé $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, homologue de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, les modes de vibration de ce dernier ont pu être attribués aux fréquences observées. Le tableau 1 donne l'activité des modes d'élongation $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ et les nombres d'onde des bandes observées en solution dans CCl_4 qui leur ont été attribuées [107].

D'une façon générale pour l'ensemble des métaux carbonyles, les bandes observées entre 300 et 700 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation $\nu(\text{M-C})$ et de déformation $\delta(\text{MCO})$. Dans la région des basses fréquences inférieures à 200 cm^{-1} , sont attendus les modes de vibration $\delta(\text{CMC})$ et pour les composés polymétalliques, $\nu(\text{M-M})$. La distinction est basée sur les intensités des bandes, les modes d'élongation Métal-Métal étant les plus intenses dans les spectres Raman [108]. En effet le mode $\nu(\text{M-M})$ présente une section efficace importante en diffusion Raman attribuée en partie à un caractère de prérésonance.

Les spectres Raman basses fréquences de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en solution et solide [109] sont dominés par une bande particulièrement intense à 160 cm^{-1} qui a donc été attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{Mn-Mn})$ totalement symétrique (A_1). Au-delà de ce nombre d'onde une bande $\nu(\text{Mn-C})$ (A_1) présente une intensité moindre et en-dessous six bandes $\delta(\text{CMnC})$ sont attendues dont 4 ont été observées à 133, 116, 95, 69 et 38 cm^{-1} [109].

II ETUDE DE $Mn_2(CO)_{10}$ PIEGE DANS $Na_{55}Y$

II.1 Etude DRIFTS de $Mn_2(CO)_{10}$ adsorbé à faible taux

Pour l'étude DRIFTS de la molécule $Mn_2(CO)_{10}$ piégée dans la supercavité de la zéolithe $Na_{55}Y$, le processus d'adsorption est analogue à celui utilisé pour le composé $Mo(CO)_6$. Après déshydratation thermique sous vide, la zéolithe est mise en contact avec la tension de vapeur de $Mn_2(CO)_{10}$. Le chargement est cependant plus lent que dans le cas de l'adsorption de $Mo(CO)_6$.

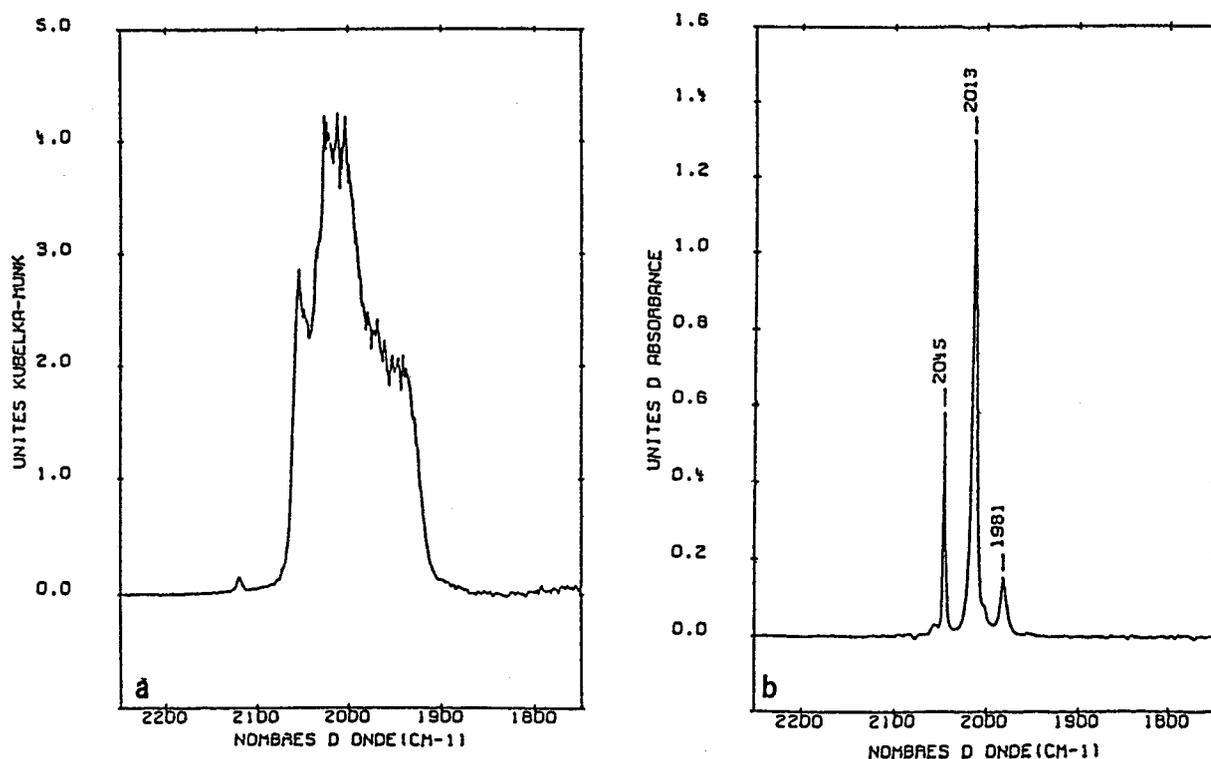


Fig.2 -Spectres DRIFT de $Mn_2(CO)_{10}$ a) adsorbé dans $Na_{55}Y$
et b) en solution dans CCl_4

Le spectre DRIFT enregistré pour un taux d'adsorption de l'ordre de 0,05 molécule par supercavité est donné à la Fig.2 [22]. Les modes $\nu(CO)$ de la molécule adsorbée apparaissent à première vue comme les bandes permises, Fig.2b, ayant subi un faible élargissement. En fait dans son site d'adsorption la molécule $Mn_2(CO)_{10}$ possède une symétrie locale relativement basse qui lève la dégénérescence du mode E_1 et qui induit des modes Raman dont le plus

visible est celui à 2120 cm^{-1} (ν_1). Ainsi l'effet du champ électrostatique intracavité se traduit sur le spectre DRIFT par l'apparition de bandes multiples non résolues pour la plupart à la température ambiante. Ce manque de résolution s'accroît avec le taux de recouvrement. Aucun dédoublement n'est perceptible sur le mode induit ν_1 aux forts taux d'adsorption, ce qui est plus clairement mis en évidence sur les spectres Raman.

II.2 Etude par diffusion Raman de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ adsorbé à taux élevé

Pour l'étude Raman, les échantillons chargés en $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ont été préparés dans le "sublimateur" à un taux proche de la saturation. En effet le nombre de molécule par supercavité déterminé par l'analyse chimique est proche de 0,9. Les spectres Raman ont été réalisés avec les différentes radiations laser excitatrices à 568,2; 514,5; 488,0 et 457,9 nm.

II.2.a Etude vibrationnelle des modes d'élongation $\nu(\text{CO})$

Molécule libre		$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$		symétrie locale	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
D_{4d}				C_{2v} ou C_s ou C_1	
ν_1	éq	(A_1)	2116 R	→	2120
				→	2060
ν_{11}	éq	(B_2)	2045 Ir	→	2050
ν_{25}	éq	(E_2)	2024 R	→	2024
ν_{17}	éq	(E_1)	2013 Ir	→	2015
				→	2000
				→	1970 br
ν_2	ax	(A_1)	1993 R	→	1950
ν_{12}	ax	(B_2)	1981 Ir	→	1940
ν_{13}	éq	(E_3)	1975 R	→	

R: Raman; Ir: Infrarouge; br: large

Tab.1 -Diagramme de corrélation des modes $\nu(\text{CO})$
de la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ libre et piégée dans Na_{55}Y

Le spectre Raman enregistré avec la radiation excitatrice à 568,2 nm à basse température (77 K) dans la région des vibrations d'élongation $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ adsorbé dans la zéolithe Na_{55}Y est présenté à la Fig.3.

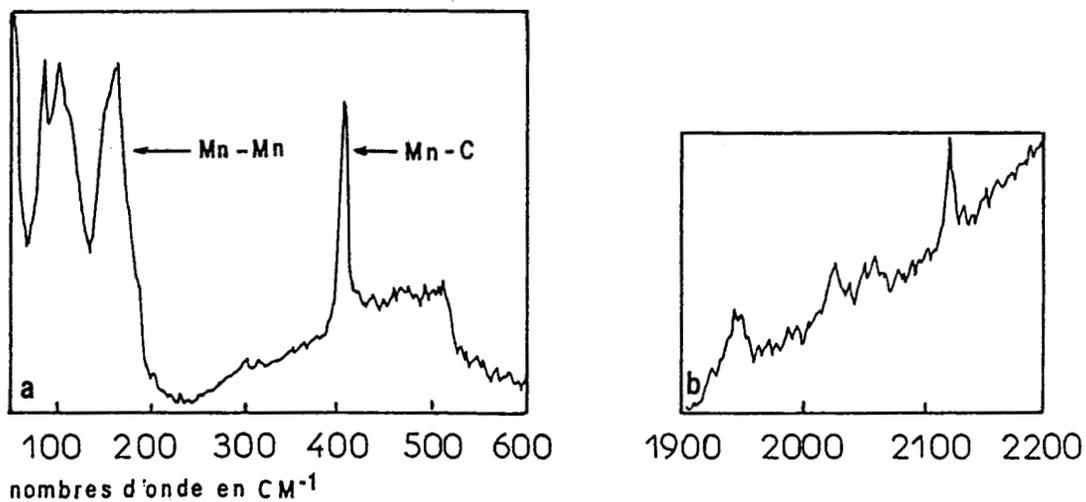
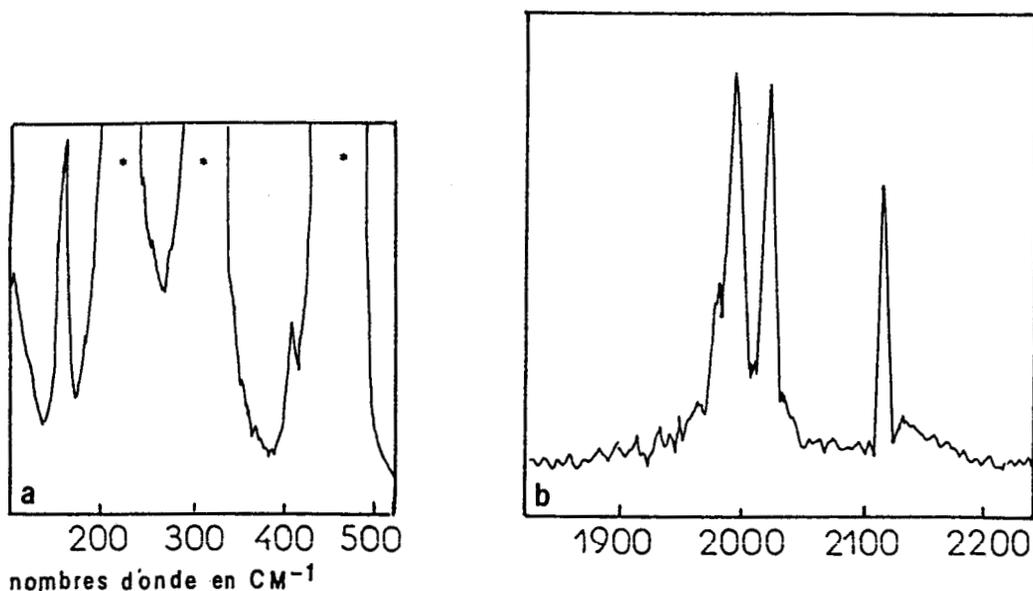


Fig.3 -Spectres Raman de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ adsorbé dans Na_{55}Y

a) région basses fréquences

b) région $\nu(\text{CO})$ à basse température (77 K)



* raie parasite

Fig.4 -Spectres Raman de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en solution dans CCl_4

a) région basses fréquences b) région $\nu(\text{CO})$

Comparativement aux spectres DRIFT, la largeur des raies Raman surtout à basse température offre la possibilité d'une analyse plus rationnelle des spectres Raman. Par rapport au spectre de la molécule isolée, Fig.4, des modifications significatives sont constatées à la fois en nombre d'onde et en intensité pour les modes permis. Seule la bande intense à 2120 cm^{-1} reste quasiment identique à la bande à 2116 cm^{-1} de la molécule libre, de plus aucun dédoublement n'est constaté même à basse température pour ce mode $\nu_1(A_1)$. Le mode $\nu_{25}(E_2)$ subit un dédoublement provoqué par la levée de dégénérescence sous l'influence du champ électrostatique. Par contre la bande $\nu_2(A_1)$ subit un glissement en fréquence très significatif lors de l'adsorption, de 1993 à 1950 cm^{-1} . Il est à noter que ce mode ν_2 correspond à la vibration totalement symétrique de groupements CO axiaux. Il semblerait donc que la paroi de la cavité exerce une interaction plus forte sur les CO axiaux.

II.2.b Modélisation moléculaire

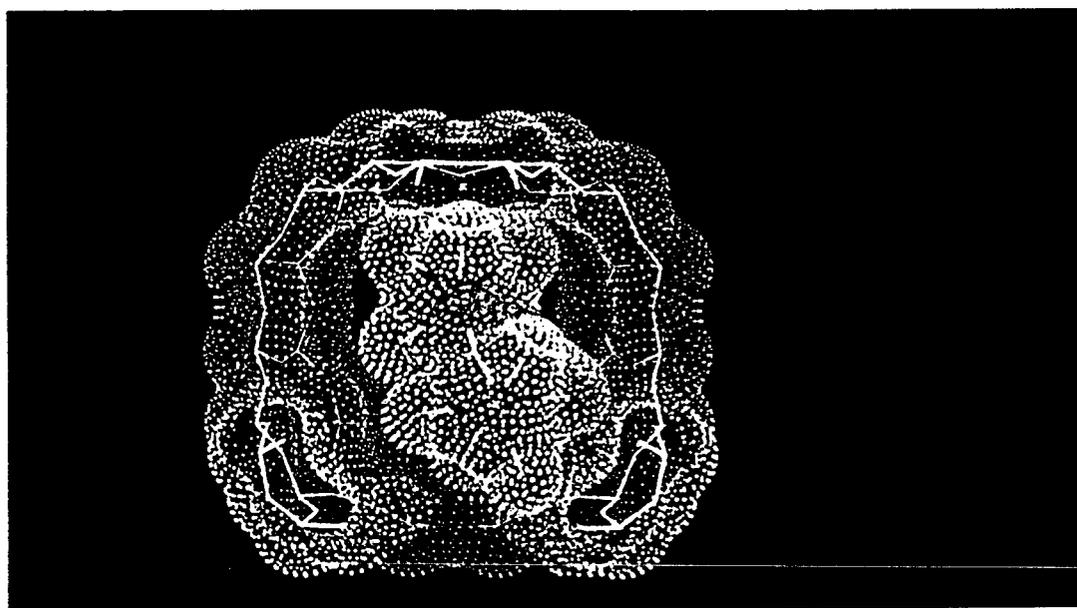


Fig.5 -Représentation graphique de la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (D_{4d}) adsorbée dans une supercavité de la zéolithe Na_{55}Y (logiciel "Hydra")

La modélisation moléculaire effectuée en tenant compte des données structurales de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [104] et de la zéolithe Na_{55}Y [14] donne le résultat exposé à la Fig.5. Compte tenu de son encombrement, le nombre de sites potentiels d'adsorption de la molécule dans la supercavité est limité. Le programme de minimisation des énergies de Van der Waals et électrostatiques du logiciel "Hydra" a été utilisé pour les conformations étoilée (D_{4d}) et éclipée (D_{4h}) de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

Les résultats de modélisation sont en accord avec les observations spectroscopiques. En toute logique un seul site par supercavité est occupé et les couplages vibrationnels entre molécules dans des supercavités voisines sont inexistantes par l'intermédiaire du mode ν_1 et probablement très faibles par l'intermédiaire des autres modes $\nu(\text{CO})$.

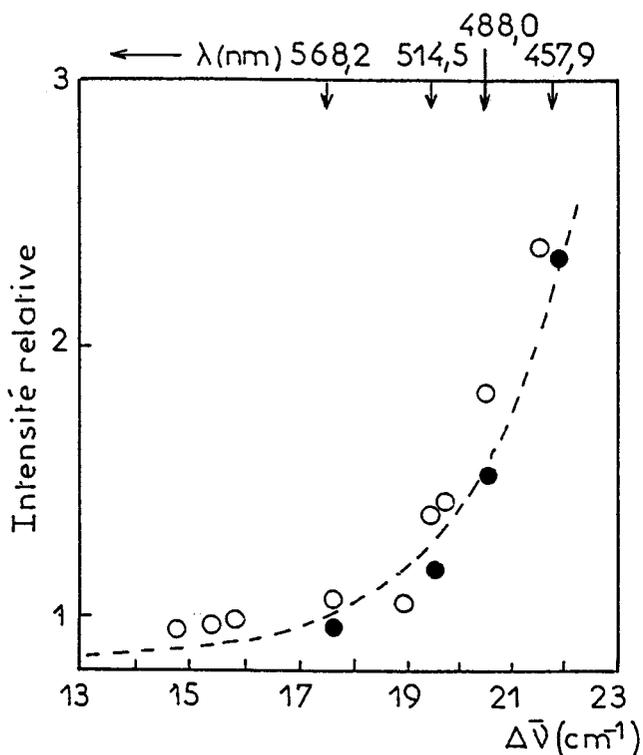
II.2.c Profil d'excitation du mode $\nu(\text{Mn-Mn})$

Les spectres Raman de basses fréquences de $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ dans son site d'adsorption et en solution dans CCl_4 sont très proches, Fig.3a et 4a. Il est donc évident que la molécule est piégée intacte dans la supercavité et que les interactions avec le réseau sont peu ressenties au niveau des vibrations du squelette de la molécule. Les bandes les plus intenses sont celles correspondant aux modes $\nu(\text{Mn-C})$, $\delta(\text{CMnC})$ et $\delta(\text{MnMnC})$ mais surtout celle attribuée au mode d'élongation de la liaison Mn-Mn qui possède une section efficace très élevée attribuée à un caractère de prérésonance Raman [108-111].

Le profil d'excitation du mode $\nu(\text{Mn-Mn})$ a été étudié antérieurement pour la molécule isolée [111]. La Fig.6 présente l'intensité relative de la bande en fonction de la longueur d'onde excitatrice par rapport à une référence qui est dans ce cas une bande du solvant. L'effet de résonance est caractérisé par une variation relative en fonction de la longueur d'onde excitatrice. La présence d'une bande d'absorption électronique au voisinage de la radiation excitatrice est à l'origine de l'exaltation de l'intensité de modes Raman si elle implique les atomes de ces modes de vibration [112]. Dans le cas de la

molécule isolée [111], l'augmentation de l'intensité de la bande du mode $\nu(\text{Mn-Mn})$ avec les radiations situées vers l'ultraviolet a été attribuée à la présence d'une bande d'absorption électronique de type $\sigma \rightarrow \sigma^*$ vers 29240 cm^{-1} (330 nm).

Nous avons réalisé une expérimentation analogue pour la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ piégée dans le volume poreux de la zéolithe Na_{55}Y en vue d'évaluer l'influence du réseau zéolithique sur la transition électronique. L'intensité de la bande $\nu(\text{Mn-Mn})$ par rapport à celle de la bande $\nu(\text{Mn-C})$ a été reportée sur le graphe de la molécule isolée. Il aurait été plus rigoureux de prendre comme référence une bande du support mais l'intensité du spectre Raman de la zéolithe est trop faible.



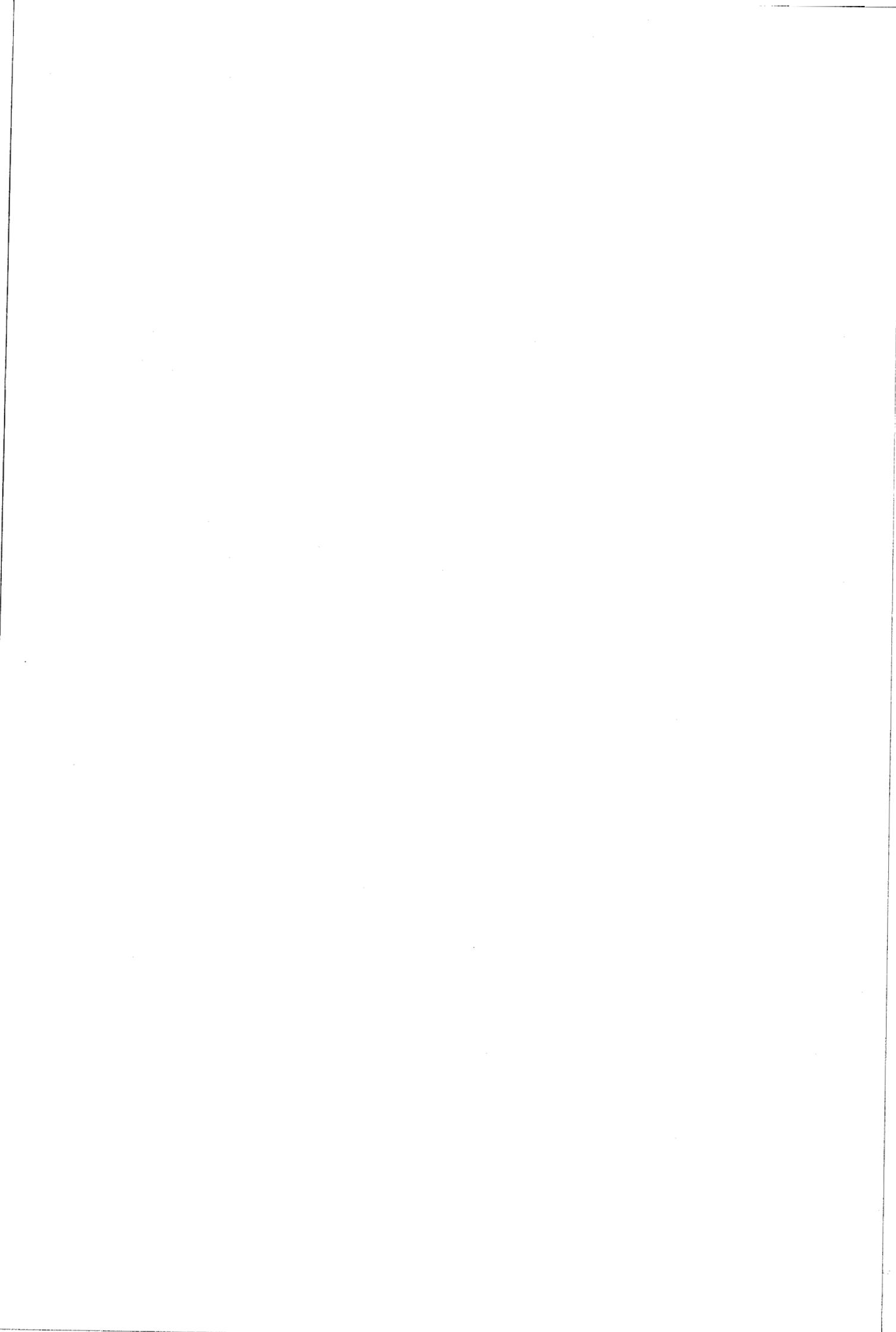
(--) courbe calculée par l'équation (1)

Fig.6 -Intensité relative du mode $\nu(\text{Mn-Mn})$ en fonction de la radiation excitatrice pour $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ adsorbé dans Na_{55}Y . et en solution 0 [111]

Les profils d'excitation de la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ en solution et intrazéolithe sont peu différents et la dépendance de l'intensité diffusée en fonction de la longueur d'onde est du même ordre de grandeur. L'allure du profil semble suivre une fonction du type [113]:

$$I \sim (\bar{\nu}_e^{-2} + \bar{\nu}_o^{-2}) / (\bar{\nu}_e^{-2} + \bar{\nu}_o^{-2} + \Gamma^2) \quad (1)$$

$\bar{\nu}_o$ est le nombre d'onde d'excitation, $\bar{\nu}_e$ celui de l'état électronique excité, 29240 cm^{-1} , Γ est un facteur d'amortissement estimé à 1000 cm^{-1} . Toutefois le manque de points expérimentaux ne permet pas une étude détaillée du profil d'excitation. Cependant on peut avancer que la prérésonance ne met en jeu qu'un seul état excité provenant d'une translation $\sigma \rightarrow \sigma^*$ impliquant la liaison Mn-Mn. Apparemment le réseau de la zéolithe influe peu sur les propriétés électroniques de la molécule $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ adsorbée.



CHAPITRE V

THERMOLYSE ET REACTIVITE ENVERS LES LIGANDS C_6H_6 OU NC_5H_5 DE $Mo(CO)_6$ ADSORBE

I - Etude de la thermolyse intrazéolithe de $Mo(CO)_6$

II - Coadsorption de $Mo(CO)_6$ et C_6H_6 ou NC_5H_5

Les catalyseurs zéolithiques préparés par décomposition thermique intracavité de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sont utilisés dans des procédés d'hydrodesulfuration, d'hydrogénation et d'oxydation. Cependant l'identification des espèces intermédiaires formées lors de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ demeure incomplète. C'est pourquoi nous avons envisagé la décarbonylation ménagée et intrazéolithe de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé en vue de détecter par DRIFTS et par diffusion Raman les espèces subcarbonyles formées jusqu'à la décomposition totale en agrégats métalliques.

Dans une deuxième expérience la réactivité intrazéolithe de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ vis à vis de C_6H_6 (benzène) ou NC_5H_5 (pyridine) a été testée en fonction de la température. Ce travail vise à montrer les potentialités de la technique de la réflexion diffuse, particulièrement bien adaptée à l'étude des interactions solide/gaz dans des conditions "in situ", quant à l'élucidation des mécanismes par lesquels la chimie des métaux carbonyles s'opère et ouvre de nouvelles perspectives sur la chimie intrazéolithe.

Ces études ont été réalisées en fonction du taux Si/Al des zéolithes de type faujasite, du taux de chargement en métal carbonyle et des conditions de traitement.

I ETUDE DE LA THERMOLYSE INTRAZEOLITHE DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$

I.1 Etude thermique "in situ" par DRIFTS

I.1.a conditions expérimentales

La décomposition thermique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été réalisée directement dans la cellule de réflexion diffuse sous flux d'hélium, sous vide statique et dynamique respectivement, juste après l'adsorption, et suivie "in situ" par DRIFTS. Le traitement thermique a été entièrement contrôlée par une régulation de température programmable. L'élévation de température choisie était de 5 Kmin^{-1} de 290 à 600 K avec des paliers d'environ 5 min pour permettre une

stabilisation de l'échantillon à la température sélectionnée et la prise d'un spectre (250 scans). La réversibilité des réactions de formation des espèces subcarbonyles a été vérifiée sur les spectres enregistrés après l'admission de CO gazeux à la température ambiante dans la cellule pendant une courte période et entraînement de l'excès de CO sous flux d'hélium.

I.1.b Résultats

. Mo(CO)₆-Y*

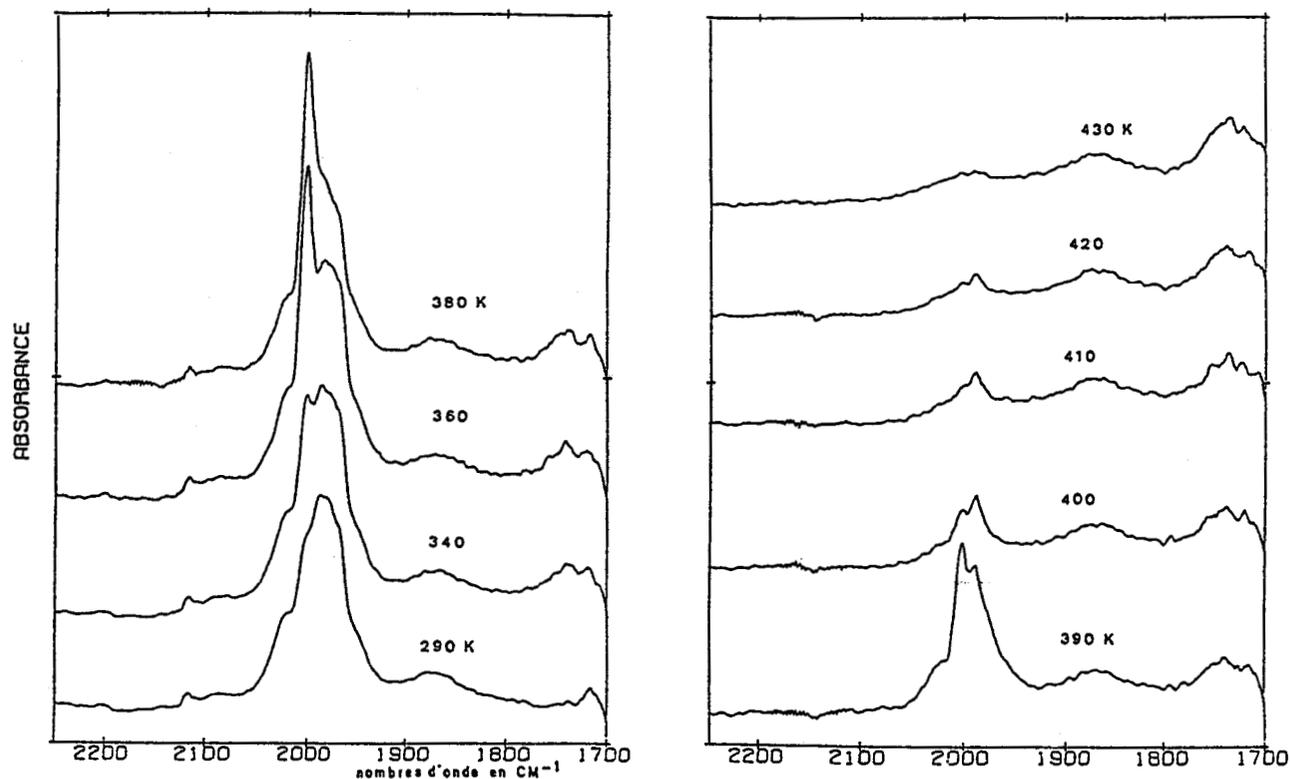


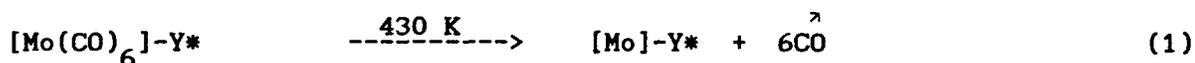
Fig.1 -spectres DRIFT de thermolyse de [Mo(CO)₆]₁-Y*
sous pression réduite de CO

Les spectres enregistrés au cours de la thermolyse sous vide statique de Mo(CO)₆ adsorbé dans la zéolithe faujasite désaluminée Y* sont reportés à la Fig. 1. Des modifications du spectre initial n'apparaissent que vers 430 K.

La décomposition de Mo(CO)_6 en particules métalliques s'effectue alors en une seule étape irréversible.

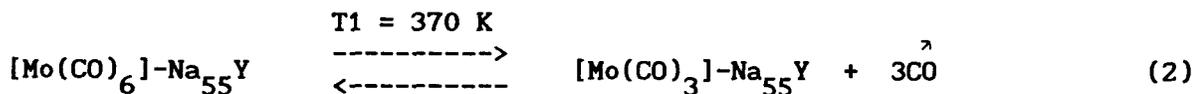
Pendant la montée progressive en température s'opère une décroissance de la bande ν_6 (Flu) qui indique une désorption de Mo(CO)_6 . Cette désorption s'est révélée, en toute logique, plus importante lors du traitement thermique sous vide dynamique que sous vide statique, sous flux d'He et sous faible pression de CO. Finalement seule une petite quantité du chargement initial en Mo(CO)_6 a subi l'étape de décomposition intrazéolithe et aucun intermédiaire stable n'a été détecté.

En conclusion le système $[\text{Mo(CO)}_6]\text{-Y}^*$ se décompose en une seule étape d'après l'équation (1) d'une façon analogue à Mo(CO)_6 en phase gaz [70].



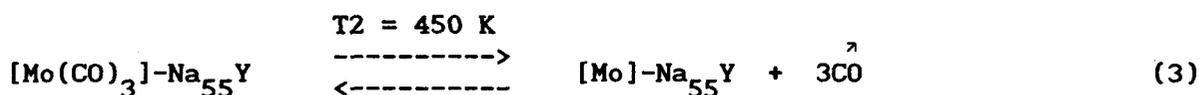
. $\text{Mo(CO)}_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$

La thermolyse du système $[\text{Mo(CO)}_6]\text{-Na}_{55}\text{Y}$ sous vide dynamique a déjà fait l'objet d'études par la technique infrarouge conventionnelle par transmission [71-76]. Par DRIFTS les spectres obtenus à 373 K sont analogues à ceux publiés dans la littérature. L'attribution des bandes est réalisée sur la base de résultats antérieurs d'isolation d'espèces subcarbonyles dans des matrices [77,78], d'études photochimiques en phase gaz [79,80] et d'analyses de spectres de complexes dérivés de Mo(CO)_6 [81-83]. Ainsi les deux bandes intenses observées à 1907 et 1770 cm^{-1} ont été attribuées à une espèce subcarbonyle correspondant à la stœchiométrie de Mo(CO)_3 . La stœchiométrie de cette espèce thermiquement stable a été estimée dans une étude de décomposition programmée en température suivie par spectroscopie de masse [73]. La réaction de formation correspondrait à l'équation (2):

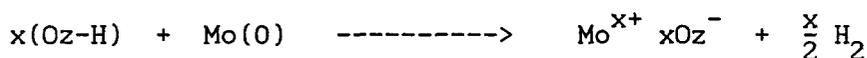


Initialement de couleur blanche l'échantillon est devenu marron. Le chauffage au-delà de 450 K entraîna la disparition de toutes les bandes $\nu(\text{CO})$ en une

seule étape de décarbonylation irréversible. Cette réaction (3) conduit à la formation de clusters de molybdène dans le réseau de la zéolithe Na₅₅Y. Aucun agent oxydant n'étant présent pendant l'activation, Mo(CO)₆ est décomposé thermiquement en molybdène zérovalent Mo(0), comme l'ont confirmé des études antérieures par X.P.S. [84,85], qui confère une couleur noire à l'échantillon.



Dans le cas de la zéolithe HY [73] la décomposition de Mo(CO)₆ est accompagnée de la production de H₂ à partir de 390 K issu de l'oxydation partielle du Mo(0) par réaction avec les groupements hydroxyls de la surface intrazéolithe comparable à celle observée dans le système [Mo(CO)₆]-Al₂O₃ [86]. Le schéma de cette oxydation serait:



où Oz est un atome d'oxygène du réseau.

Pendant la première étape de la thermolyse sous vide dynamique de Mo(CO)₆ piégé dans la zéolithe Na₅₅Y, des bandes infrarouges supplémentaires de faibles intensités ont mis en évidence la formation d'intermédiaires subcarbonyles autres que Mo(CO)₃ qui est l'espèce la plus stable. La formation de ces espèces a pu être observée plus clairement sous faible pression de CO.

Les spectres DRIFT correspondants à la thermolyse de [Mo(CO)₆]_{1.2}-Na₅₅Y dans une atmosphère de CO à faible pression sont donnés à la Fig. 2. Le système [Mo(CO)₆]_{1.2}-Na₅₅Y initialement sous vide statique a progressivement évolué dans une atmosphère de CO issu de la décarbonylation thermique amorcée à 370 K. L'accroissement de la pression en CO a favorisé les réactions de recombinaison de Mo(CO)₃. La formation de complexes moléculaires polymétalliques tel que Mo₂(CO)₁₀²⁻ n'a pas eu lieu d'après l'étude Raman réalisée et explicitée plus loin. En effet le mode d'élongation Mo-Mo n'a pas été observé dans la région des basses fréquences pendant la thermolyse suivie "in situ" par diffusion Raman. L'exploitation des spectres DRIFT de la Fig. 2

permet de tirer les conclusions suivantes: En premier lieu le traitement thermique de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]\text{-Na}_{55}\text{Y}$ entraîne 3 CO suivant la réaction (2) puis les réactions de recombinaison (4), (5) et (6) sont favorisées:

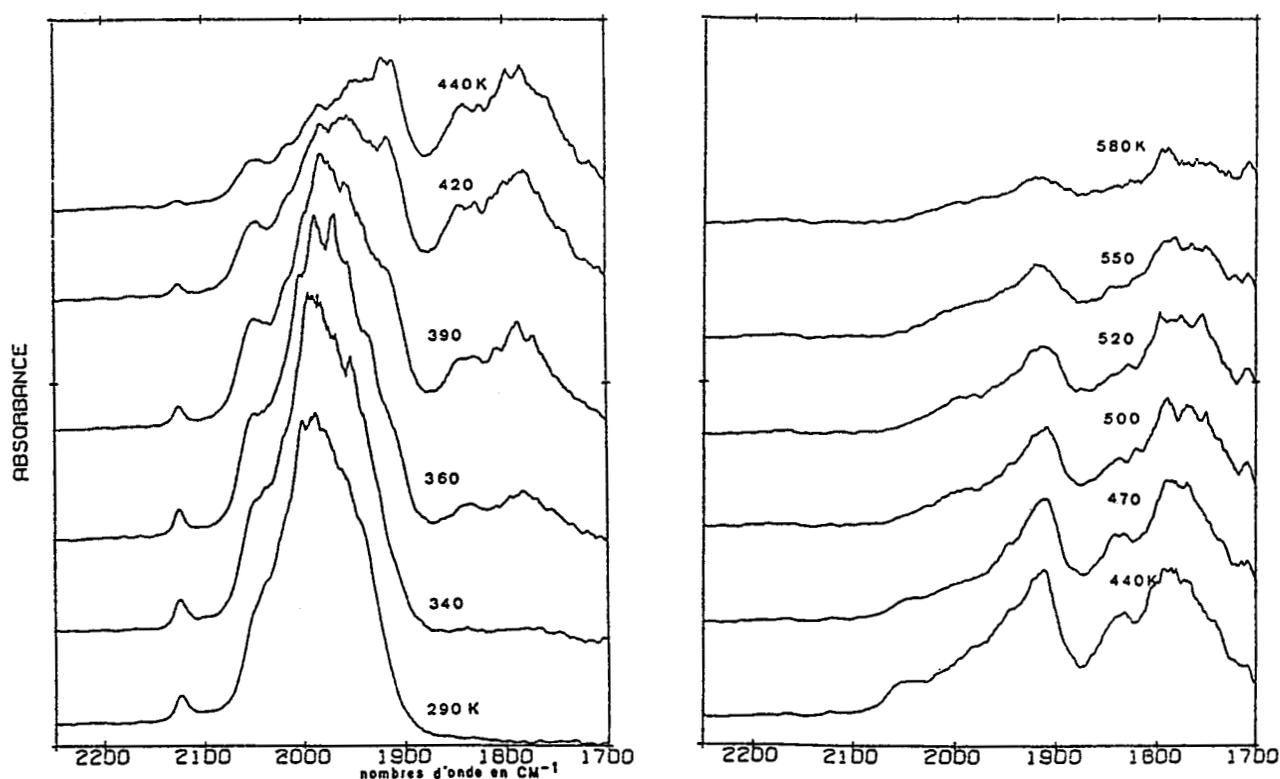
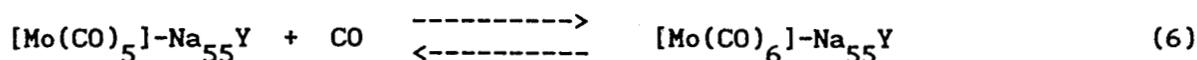
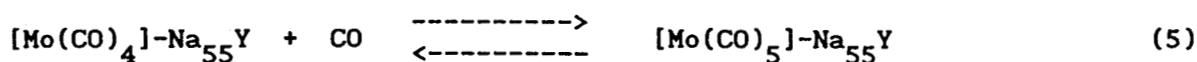
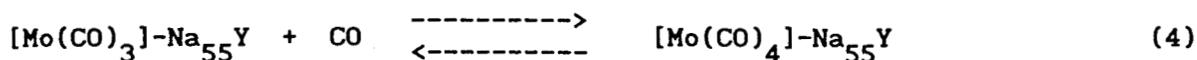


Fig.2 -spectres DRIFT de thermolyse de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{1.2}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ sous pression réduite de CO

Toutefois $\text{Mo}(\text{CO})_4$ est l'espèce majoritaire entre 380 et 440 K. Et au-delà les deux bandes caractéristiques de $\text{Mo}(\text{CO})_3$ augmentent. La décarbonylation s'achève autour de 500 K suivant la réaction (3).

Les spectres DRIFT de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à un taux élevé dans la zéolithe Na_{55}Y , Fig. 3, sont analogues aux spectres de la Fig. 2 obtenus dans les mêmes conditions de température pour un faible taux

d'adsorption. Cependant les intensités relatives des bandes infrarouges ainsi que les températures de décomposition varient légèrement. En effet la température T1 de formation de l'espèce intermédiaire relativement stable, $\text{Mo}(\text{CO})_3$, est sensiblement plus élevée dans le cas du fort chargement tandis que la température T2 de décarbonylation irréversible est légèrement plus faible (Tableau 1). De plus une faible désorption progressive de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été observée avant l'amorce de la décarbonylation dans le cas des forts chargements.

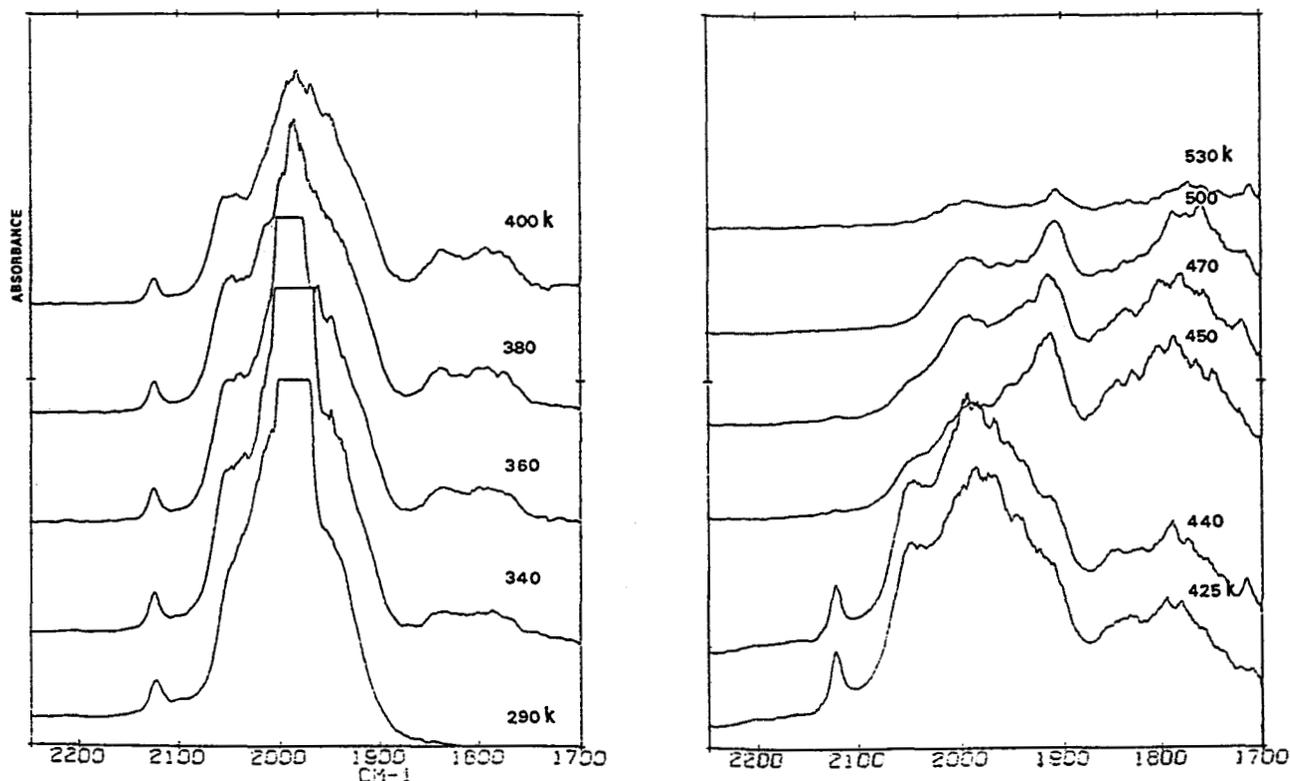


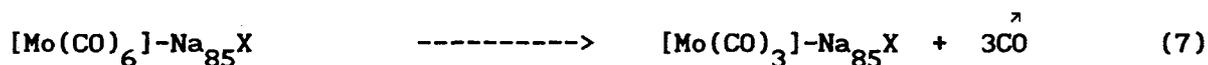
Fig.3 -Spectres DRIFT de thermolyse de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{10}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ sous pression réduite de CO

• $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{85}\text{X}$

Si le chargement est réalisé à une température relativement basse, 280-285 K, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ est adsorbé intact dans la zéolithe Na_{85}X . En effet aucune bande $\nu(\text{CO})$ n'est détectée en dessous de 1900 cm^{-1} . Par contre dès la température ambiante (295 K), des bandes infrarouges supplémentaires de faibles intensités apparaissent. Sous vide dynamique ces bandes croissent et

l'échantillon initialement de couleur blanche devient jaune puis ocre-jaune. Le spectre DRIFT évolue de manière significative si la température est élevée à 330 K et présente deux bandes intenses à 1900 et 1775 cm^{-1} . Ce résultat concorde avec les spectres publiés [74] antérieurement et obtenus par la technique conventionnelle par transmission. Le chauffage à 500 K provoque la disparition de toutes les bandes $\nu(\text{CO})$. Les présents résultats et ceux issus de décomposition programmée en température suivie par spectroscopie de masse [73] montrent que $\text{Mo}(\text{CO})_6$ se décompose en deux étapes dans la zéolithe Na_{85}X comme dans la zéolithe Na_{55}Y . Cependant la décarbonylation débute à l'ambiante dans la Na_{85}X alors que le chauffage à 370 K est nécessaire dans la Na_{55}Y .

Le traitement thermique réalisé sous faible pression de CO a permis de mettre en évidence la formation des mêmes espèces subcarbonyles intermédiaires que dans la Na_{55}Y . La Fig.4 présente les spectres DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à faible taux dans la zéolithe Na_{85}X en fonction de la température. A une température proche de l'ambiante, la série de bandes observée correspond à un mélange d'espèces subcarbonyles, $[\text{Mo}(\text{CO})_4]\text{-Na}_{85}\text{X}$ et $[\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{-Na}_{85}\text{X}$ avec probablement une faible proportion de $[\text{Mo}(\text{CO})_5]\text{-Na}_{85}\text{X}$. La formation de ces espèces intermédiaires s'effectue en fonction de la température selon la séquence suivante:



En présence de CO les réactions de recombinaison sont favorisées tandis que sous vide dynamique, même à l'ambiante, l'espèce formée majoritairement est $[\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{-Na}_{85}\text{X}$. Vers 370 K, les bandes à 1830 et 2035 cm^{-1} , caractéristiques de l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_4$ prépondérante, décroissent régulièrement tandis que la bande à 1907 cm^{-1} augmente et glisse à 1900 cm^{-1} . A 500 K seules les bandes à 1900 et 1780 cm^{-1} attribuées à l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_3$ restent visibles.

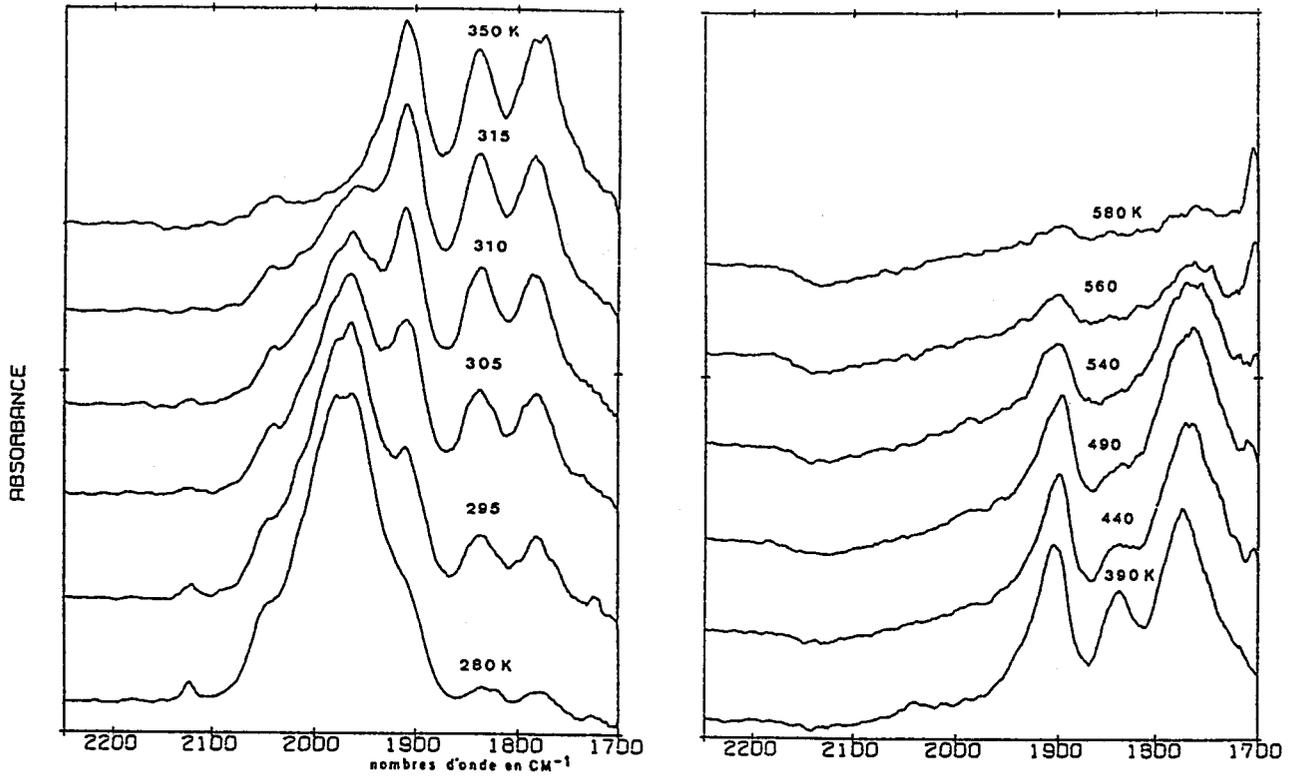


Fig.4 -spectres DRIFT $\nu(\text{CO})$ de thermolyse de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.1}\text{-Na}_{85}\text{X}$ sous pression réduite de CO

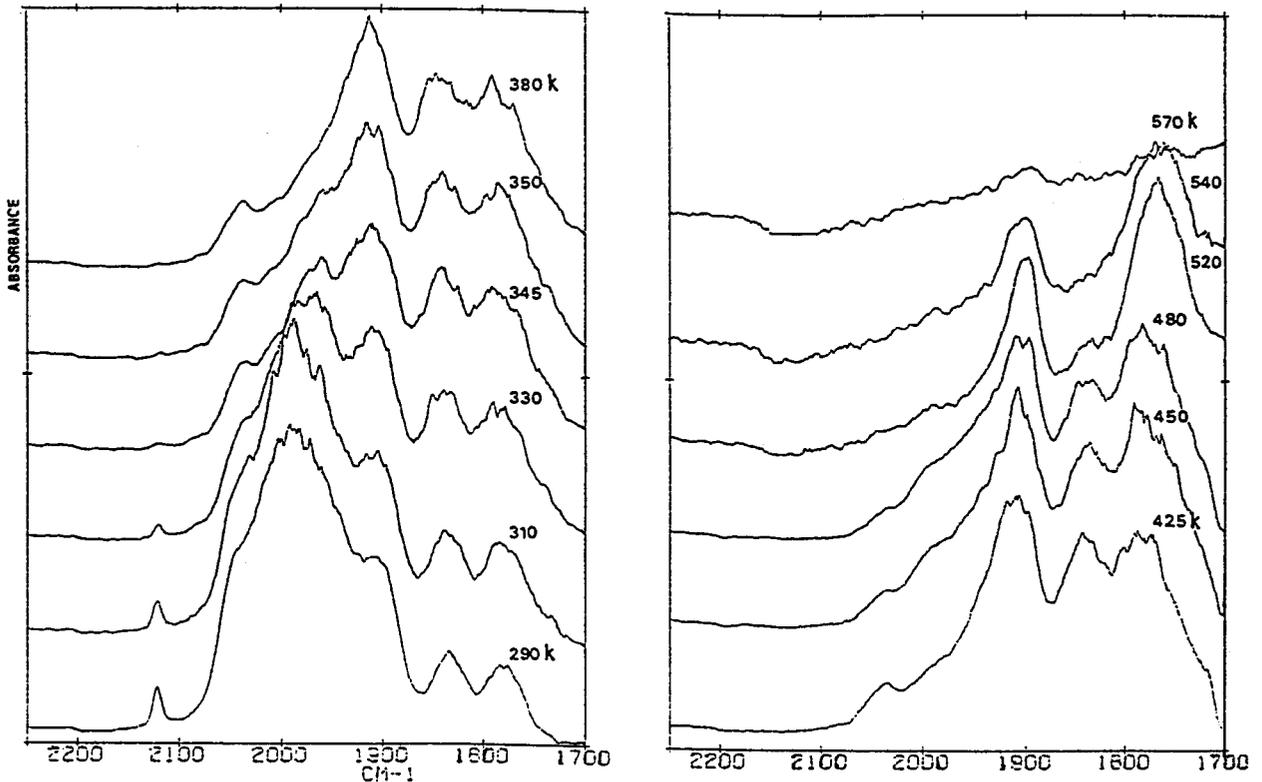


Fig.5 -Spectres DRIFT de la thermolyse de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_2\text{-Na}_{85}\text{X}$ sous pression réduite de CO

La thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à un taux élevé dans la zéolithe Na_{85}X donne des spectres comparables, Fig.5, à ceux obtenus pour un faible taux d'adsorption. Uniquement de légères différences sont à noter au niveau des températures de décomposition, Tableau 1. Mais la désorption progressive constatée lors du chauffage de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Na_{55}Y n'a pas été observée même sous vide dynamique en raison probablement de la décomposition plus rapide de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Na_{85}X qui a lieu quasiment à la température ambiante.

[Mo(CO) ₆] _x .zéolithe ^a	zéolithe Si/Al	T de décomposition (K)	
		T1	T2
[Mo(CO) ₆] ₁ .Y*	76	430 ^b	430 ^b
[Mo(CO) ₆] ₁ .Y*	76	470 ^c	470 ^c
[Mo(CO) ₆] _{1.2} .Na ₅₅ Y	2,5	370 ^b	450 ^b
[Mo(CO) ₆] _{1.2} .Na ₅₅ Y	2,5	420 ^c	450 ^c
[Mo(CO) ₆] ₁₀ .Na ₅₅ Y	2,5	440 ^c	530 ^c
[Mo(CO) ₆] ₂ .Na ₈₅ X	1,26	310 ^b	490 ^b
[Mo(CO) ₆] _{0.1} .Na ₈₅ X	1,26	340 ^c	560 ^c
[Mo(CO) ₆] ₂ .Na ₈₅ X	1,26	350 ^c	550 ^c
Mo(CO) ₆ gaz		423 ^[94]	423 ^[94]
Mo(CO) ₆ solide		430 ^[93]	430 ^[93]

a: x, nombre de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ par maille;

b: sous vide dynamique; c: sous pression réduite de CO;

Tab.1 -Températures de décomposition évaluées
d'après les spectres DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé
dans les zéolithes Y*, Na_{55}Y et Na_{85}X .

I.1.c Espèces subcarbonyles de Mo(CO)₆

Les spectres DRIFT enregistrés au cours de la décarbonylation de Mo(CO)₆ adsorbé dans les zéolithes ont été attribués après confrontation de résultats infrarouge d'espèces isolées dans des matrices d'argon [77,78], d'études de photolyse de Mo(CO)₆ en phase gaz [79,80] et d'études de composés Mo(CO)_{6-n}L_n (n =1,2,3) [81-83]. Les fréquences des bandes observées dans la région des vibrations des liaisons CO ne correspondent pas à celles d'espèces insaturées de coordination [79] mais plutôt avec celles de complexes hexacoordinés tels que Mo(CO)_{6-n}(NC₅H₅)_n (n = 1,2,3), Tableau 2. A partir de ces observations il paraît raisonnable, comme reporté antérieurement [74], d'attribuer les bandes infrarouge à des espèces greffées au support zéolithique par l'intermédiaire des atomes d'oxygène, Oz. En fait aucune preuve d'une telle coordination n'a pu être apportée par les spectroscopies infrarouge [72-75], Raman [87], RMN [88] et EXAFS [89] sur divers supports amorphes et cristallisés, l'alumine en particulier. Cependant il est tentant de proposer les atomes d'oxygène du support comme sites d'interaction avec les espèces subcarbonyles. Les entités Mo(CO)₄ et Mo(CO)₃ sont probablement stabilisées par la formation de liaisons Mo-Oz labiles. Ces liaisons sont coupées facilement sous faible pression de CO pour rétablir les liaisons Mo-CO. L'entité Mo(CO)₃ apparaît comme l'espèce la plus stabilisée par les oxygènes zéolithiques. La stabilisation de cet entité par les atomes d'oxygène du support a aussi été évoquée dans le cas de l'alumine [90-92]. Quant aux entités intrazéolithes Mo(CO)₄ et Mo(CO)₅, ce sont des espèces intermédiaires relativement instables.

Les nombres d'onde des vibrations $\nu(\text{CO})$ des espèces subcarbonyles greffées, Mo(CO)_{6-n}(Oz)_n (n =1,2,3), dans les zéolithes Na₈₅X et Na₅₅Y sont comparables à ceux publiés pour les complexes hexacoordinés correspondants Mo(CO)_{6-n}(NC₅H₅)_n.

. L'espèce adsorbée Mo(CO)₅(Oz) a certainement une symétrie moléculaire C_{4v} et la représentation des modes actifs en infrarouge correspondante est 2A₁ + B₁ + E. Cependant en tenant compte de la faible proportion de Mo(CO)₅(Oz) détectée pendant la thermolyse de Mo(CO)₆ sous CO dans les zéolithes Na₈₅X et Na₅₅Y respectivement, seules les deux bandes les plus intenses sont observables à 2075 et 1940 cm⁻¹.

. L'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Oz})_2$ a probablement une symétrie C_{2v} d'isomère cis. Les modes $2A_1 + B_1 + B_2$ attendus ont été observés dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$.

. Et l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Oz})_3$ présente deux bandes attribuées aux modes $A_1 + E$ caractéristiques d'une symétrie moléculaire C_{3v} . La large bande attribuée au mode E, doublement dégénéré, tend à se séparer en deux composantes non résolues. Ceci est caractéristique d'une symétrie locale C_s ($2A' + A''$) plus basse mais l'existence de plusieurs types de site est également envisageable.

composés	A_1^a	A_1^a	B_1^a	B_2^a	E^a
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_5)^b$	2074 w	1922 sh	1988 w		1943 s
$\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{Na}_{55}\text{Y}$	2075 w	n.o.	n.o.		1940 br
$\text{Mo}(\text{CO})_5 \cdot \text{Na}_{85}\text{X}$	2075 w	n.o.	n.o.		1940 br

$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2^b$	2025 m	1881 sh	1839 s	1907 s	
$\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{Na}_{55}\text{Y}$	2040 m	1900 sh	1840 s	1910 s	
$\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{Na}_{85}\text{X}$	2035 m	1900 sh	1840 s	1910 s	

$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3^b$		1908 s			1777 s
$\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot \text{Na}_{55}\text{Y}$		1907 s			1770 br
$\text{Mo}(\text{CO})_3 \cdot \text{Na}_{85}\text{X}$		1912 s			1775 s-1750 sh

a: symétrie des modes $\nu(\text{CO})$ d'après la géométrie moléculaire publiée dans [81]

b: de la référence [82]

intensités relatives: w (faible); m (moyen); sh (épaulement); s (forte);

br (large); n.o. (non observée).

Tab.2 -Nombres d'onde des vibrations $\nu(\text{CO})$ des espèces subcarbonyles adsorbées dans les zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X

Alors que dans la zéolithe désaluminée Y* Mo(CO)₆ se décompose en espèce métallique directement comme en phase gaz, nous avons vu que sous vide dynamique Mo(CO)₆ adsorbé dans les zéolithes Na₈₅X et Na₅₅Y est décarbonylé thermiquement en deux étapes. Nous avons constaté la formation de l'espèce subcarbonyle Mo(CO)₃ relativement stable finalement décomposée en espèce métallique. Aussi la température correspondant à la perte des 3 premiers CO de Mo(CO)₆ adsorbé décroît fortement lorsque la teneur en Al de la zéolithe augmente de Na₅₅Y à Na₈₅X et au contraire la température de départ des 3 CO restants augmente, Tableau 1.

La première étape de décarbonylation correspond à une étape réversible. En effet la présence de CO résiduel permet une recombinaison rapide de l'entité Mo(CO)₃ pour donner Mo(CO)_n (n = 4,5,6). La formation de clusters métalliques ne semble pas effective, même pour des taux d'adsorption élevés, avant l'étape irréversible de décomposition de Mo(CO)₃ greffé en agrégats de molybdène métallique.

L'entité Mo(CO)₃ est certainement stabilisée par coordination avec des atomes d'oxygène de la surface interne des zéolithes Na₈₅X et Na₅₅Y. En effet la confrontation des résultats de travaux publiés [71-76] et de cette étude nous permettent de conclure que Mo(CO)₆ se décompose en Mo(CO)₃ stabilisé par les sites basiques de la surface interne des supercages plutôt que par le champ électrostatique intrazéolithe. L'intensité de ce champ décroît de Na₅₅Y à Na₈₅X tandis qu'il a été démontré antérieurement, par X.P.S. [74] notamment, que la basicité des atomes d'oxygène s'accroît suggérant une augmentation de leur charge négative. Ceci explique le comportement de Mo(CO)₆ dans la zéolithe Na₈₅X qui se décompose dès la température ambiante en Mo(CO)₃.

En outre les nombres d'onde des bandes infrarouges des espèces subcarbonyles piégées dans les zéolithes sont significatifs d'une contribution de sites basiques dans les interactions groupements carbonyles/zéolithe. Les valeurs des nombres d'onde $\nu(\text{CO})$ sont d'ailleurs très proches de celles des complexes Mo(CO)_{6-n}(NC₅H₅)_n (n = 1,2,3) [81,82] en solution.

I.2 Etude thermique "in situ" par diffusion Raman

I.2.a Conditions expérimentales

Les échantillons destinés à l'étude Raman ont été préparés dans le

sublimateur. Pour chaque zéolithe, Y*, Na₅₅Y et Na₈₅X, après chargement en Mo(CO)₆ à 290 K, un premier échantillon-test a été préservé. Ensuite le reste de zéolithe chargée en Mo(CO)₆ a été traité sous vide à 353 K et un second échantillon a été prélevé. Cette opération fut répétée deux fois mais avec des températures de traitement de l'échantillon de 373 et 423 K respectivement. Cette méthode permet la préparation en tubes scellés des échantillons dont l'analyse spectrale peut-être différée pour permettre une organisation éventuelle adsorbat/adsorbant et ainsi obtenir des spectres mieux résolus.

Dans une seconde expérience l'étude Raman de la thermolyse a été envisagée "in situ" sur des échantillons de Mo(CO)₆ adsorbé dans chacune des zéolithes.

La plupart des spectres ont été enregistrés sur un spectromètre multicanal de type XY avec la radiation excitatrice à 514.5 nm d'un laser à argon ionisé, des temps d'intégration de l'ordre de 15s et environ 20 accumulations. Aussi l'utilisation d'un appareil à triple monochromateur a permis d'accéder aux basses fréquences jusqu'à 15 cm⁻¹.

Pour réduire l'effet thermique du laser excitateur au point d'impact du faisceau sur l'échantillon, ce dernier a été renouvelé rapidement pendant l'analyse. L'emploi d'une cellule tournante, de tubes d'échantillonnages de diamètre important (10 mm) et d'une platine équipée d'une translation verticale permettant de faire varier manuellement la section illuminée de l'échantillon a permis de réaliser ce renouvellement.

I.2.b Résultats

. Mo(CO)₆-Na₅₅Y

Sur la série de spectres des échantillons traités à 353, 373 et 423 K respectivement on note une décroissance des intensités de toutes les bandes $\nu(\text{CO})$ de Mo(CO)₆ adsorbé sans apparition de bandes supplémentaires. Le même phénomène est observé en basses fréquences sur les bandes du squelette de Mo(CO)₆. L'étude "in situ" de la thermolyse de [Mo(CO)₆]₁₀-Na₅₅Y, Fig.6, n'a pas permis non plus de mettre en évidence la formation des espèces intermédiaires même la plus stable, Mo(CO)₃, détectées par DRIFTS et qui présentent théoriquement des modes actifs en Raman.

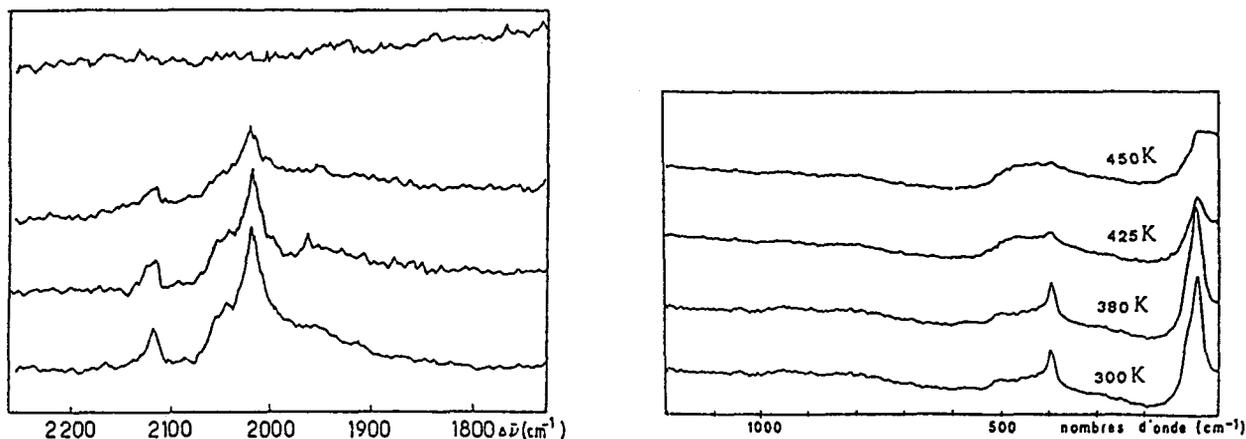


Fig.6 -spectres Raman de décomposition thermique
de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{10}\text{-Na}_{55}\text{Y}$

. $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{85}\text{X}$

Le spectre Raman de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]\text{-Na}_{85}\text{X}$ non traité thermiquement et enregistré à la température ambiante est peu intense en raison de la décomposition partielle du système au cours du temps révélée par l'étude DRIFT. Aussi le chauffage modéré de l'échantillon à 313 K a fait disparaître toutes les bandes $\nu(\text{CO})$ et de basses fréquences de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé et, comme dans la zéolithe Na_{55}Y , aucune nouvelle bande n'est apparue. Donc, mis à part les températures de décomposition, la même évolution des spectres des systèmes $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ et $\text{Mo}(\text{CO})_6\text{-Na}_{85}\text{X}$ a été observée pendant la thermolyse.

I.2.c Discussion

L'étude "in situ" par diffusion Raman de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X a permis de confirmer les températures de décomposition mais pas l'identification des espèces intermédiaires observées en spectroscopie infrarouge. L'instabilité de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Na_{85}X à

la température ambiante a clairement été mise à nouveau en évidence.

L'absence de bandes caractéristiques de liaison Mo-O [95] permet de rejeter l'hypothèse d'une oxydation accidentelle du molybdène activée thermiquement [87] et atteste ainsi par l'absence d'agent oxydant la propreté de l'échantillon.

Les liaisons Metal-Metal présentent généralement des sections efficaces importantes en diffusion Raman qui permettraient de détecter facilement la présence de liaisons Mo-Mo. L'hypothèse de la formation de $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}^{2-}$ lors de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé a été formulée plusieurs fois dans la littérature mais ne peut pas non plus être retenue.

La formation des espèces subcarbonyles $\text{Mo}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ et $\text{Mo}(\text{CO})_3$, la plus stable, détectées lors de la thermolyse "in situ" suivie par DRIFTS de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans les zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X n'a pu être mise en évidence par diffusion Raman pour des raisons probablement inhérentes à la technique. Les espèces subcarbonyles sont peut-être extrêmement sensibles à l'effet thermique du laser excitateur malgré les précautions prises: cellule tournante, tube de grand diamètre, basse température, faible puissance à l'échantillon et détection multicanale.

Plusieurs explications de la non-observation des bandes Raman des espèces subcarbonyles intrazéolithes peuvent être avancées sans qu'il soit possible de les vérifier réellement.

. Avec les précautions expérimentales prises, la décomposition thermique ou photochimique paraît improbable. En effet aucune trace de dégradation n'a été détectée aux puissances laser utilisées, inférieures à 50 mw, par contre avec une puissance de 300 mw des traces évidentes de décomposition sont constatées malgré la rotation rapide de l'échantillon.

. D'autre part la faible section efficace des bandes Raman des métaux carbonyles comparée à celle des bandes infrarouge impose de travailler à des taux de recouvrement proches de la saturation; une désorption importante de

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ aux points d'impact du laser est peut-être à l'origine d'une proportion d'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_3$ plus faible comparativement au taux de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ avant le traitement thermique.

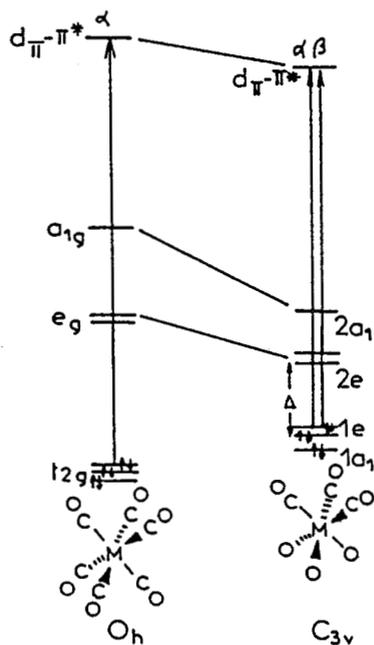


Fig.7 -Schéma d'orbitales moléculaires de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ libre et de l'espèce intrazéolithe $\text{Mo}(\text{CO})_3$

. L'explication qui suit paraît la plus plausible. La couleur ocre jaune/marron attribuée à l'espèce intrazéolithe $\text{Mo}(\text{CO})_3$ correspond à une absorption UV-visible large centrée vers 560 nm [55]. Un schéma simplifié d'orbitales moléculaires permet d'expliquer l'apparition d'une transition électronique dans la région du visible par une diminution de la différence d'énergie entre les orbitales HOMO et LUMO en passant de l'espèce hexacarbonyle, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, de symétrie moléculaire O_h à une espèce tricarbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_3$ greffée sur la surface interne de la supercavité de symétrie locale proche de C_{3v} . Une grande concentration en espèces absorbant dans la région 500-580 nm peut entraîner la réabsorption d'une grande proportion de la diffusion Raman ou diffusion Raman de résonance. En conséquence les bandes caractéristiques des espèces subcarbonyles $\text{Mo}(\text{CO})_x$ ($x = 5, 4, 3$) ne sont plus observées ainsi que les bandes caractéristiques du support.

II COADSORPTION ET REACTIVITE DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ET C_6H_6 OU NC_5H_5

II.1 Activation thermique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et C_6H_6 dans Y^* , Na_{85}X et Na_{55}Y

La coadsorption des réactifs $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et C_6H_6 a été envisagée en vue de la formation intrazéolithe de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ conformément à la réaction en phase liquide. La formation de ce complexe s'envisage facilement, le cycle benzénique venant coiffer l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_3$ générée thermiquement.

L'étude précédente de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé nous a renseigné en particulier sur les températures de formation et de stabilité de l'espèce subcarbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_3$ dans les zéolithes Na_{85}X et Na_{55}Y . Par contre dans la zéolithe Y^* , l'étude a montré que $\text{Mo}(\text{CO})_6$ se décompose directement en espèce métallique dans une étape rapide et irréversible sans formation de l'espèce active $\text{Mo}(\text{CO})_3$. Les différences importantes notées au cours de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé en fonction du taux Si/Al de la zéolithe faujasite ne seront pas sans conséquence sur la réactivité du métal carbonyle.

II.1.a Conditions expérimentales

Dans une étape préliminaire, l'adsorption du benzène a été réalisée dans les zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X déshydratées et a permis d'enregistrer les spectres DRIFT du benzène adsorbé seul dans chacune des zéolithes. Etant donné la tension de vapeur élevée du benzène à la température ambiante, le courant d'hélium, gaz vecteur, balayant la surface du liquide peut saturer rapidement (2 min) les échantillons de zéolithe.

La coadsorption du molybdène hexacarbonyle et du benzène dans chacune des zéolithes a été obtenue par addition successive de chacun des réactifs sous flux d'He. Le chargement en $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a été contrôlé par l'enregistrement de spectres successifs et stoppé à un taux relativement faible, inférieur à 1 molécule par maille, pour éviter la saturation et ainsi favoriser la coadsorption de benzène et de métal carbonyle au sein d'une même supercavité.

Le taux de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pour chacun des échantillons a été estimé par comparaison avec les spectres enregistrés antérieurement pour des taux déterminés par l'analyse élémentaire.

La réactivité du système ($0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6$) a été étudiée dans chacune des zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X "in situ" par DRIFTS dans les mêmes conditions de traitement thermique que la thermolyse sous vide statique c'est à dire avec une montée en température d'environ $5^\circ\text{C}/\text{min}$ et des paliers de 5 min tous les 10°C pour permettre la stabilisation du système et l'acquisition d'un spectre. Seuls les spectres les plus significatifs ont été rapportés. De plus un test de réactivité intrazéolithe a été effectué avec une molécule dont l'encombrement ne permet pas à priori la diffusion dans le volume poreux, le 1,3,5-triethylbenzène (tension de vapeur: 1 torr à 46°C).

II.1.b Rôle du support

C_6H_6 - Y^* , - NaY et - NaX

Les spectres DRIFT limités à la zone d'intérêt $1700-2250\text{ cm}^{-1}$ du benzène adsorbé dans les zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X sont reportés à la Fig.8. Les taux d'adsorption de chacun des échantillons sont proches de la saturation qui correspond à 6 molécules de benzène par supercavité soit 48 par maille. Le spectre du benzène adsorbé dans la zéolithe Na_{55}Y présente deux paires de bandes à $1845-1984$ et $1881-2019\text{ cm}^{-1}$. Dans la zéolithe Na_{85}X une enveloppe dont les maximums sont à 1846 et 1990 cm^{-1} résulte visiblement d'un ensemble de paires de bandes. De même pour la zéolithe Y^* une paire de larges bandes à 1813 et 1970 cm^{-1} a été observée.

Les interactions du benzène avec les zéolithes de type faujasite ont largement été étudiées antérieurement par les spectroscopies infrarouge [96-101] et Raman [102] en vue de caractériser les sites d'adsorption. Le spectre du benzène liquide présente une paire de bandes à 1815 et 1960 cm^{-1} [97,98,101] dans la région spectrale d'étude. Ces bandes sont attribuées respectivement aux combinaisons de bandes $(\nu_5 + \nu_{17})$ et $(\nu_{10} + \nu_{17})$ des vibrations des liaisons C-H hors du plan du cycle benzénique. En fait deux paires de bandes sont observées dans la zéolithe Na_{55}Y et des travaux

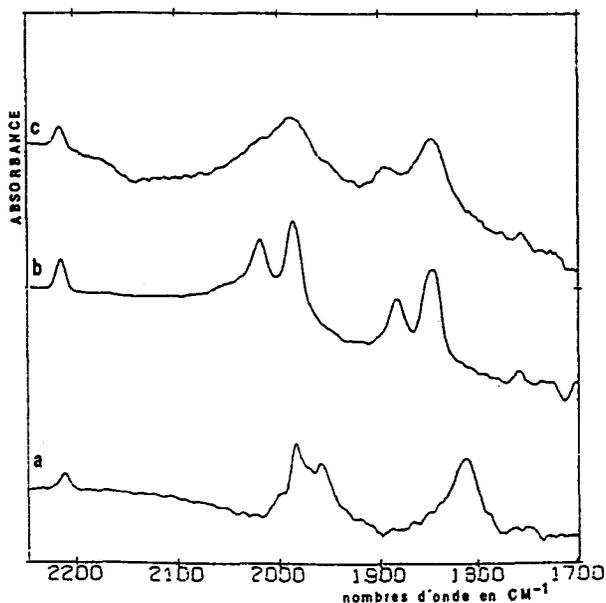


Fig.8 -Spectres DRIFT du benzène adsorbé dans les zéolithes
Y* (a), Na₅₅Y (b) et Na₈₅X (c)

antérieurs mentionnent l'existence de trois paires de bandes, non résolues à haut chargement, dans la Na₈₅X [99]. La paire de bandes de plus basses fréquences a été attribuée au benzène en interaction avec des cations des sites II par l'intermédiaire du nuage d'électrons π tandis que la paire de bandes de fréquences plus élevées au benzène situé dans les fenêtres des supercages stabilisé par l'interaction des liaisons C-H avec les atomes d'oxygène (12) délimitant l'ouverture. La paire de bandes intermédiaires mise en évidence antérieurement dans le cas d'un faible taux d'adsorption a été attribuée au benzène en interaction avec des cations des sites III occupés dans la zéolithe NaX. A de légères perturbations près, liées à une désalumination incomplète, le spectre du benzène dans la zéolithe Y* ressemble à celui du benzène liquide. Le champ électrique intracavité négligeable dans cette zéolithe explique cette similarité.

Une étude sur la distribution des molécules de benzène entre les deux sites d'adsorption [99] a montré qu'elle est régie par l'acidité des cations

et le caractère basique des oxygènes zéolithiques [99]. Dans les zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X comparativement à la zéolithe désaluminée Y^* , la teneur en Al est beaucoup plus élevée ce qui confère un caractère basique aux atomes d'oxygène et nécessite la présence de cations, Na^+ généralement dans les formes commerciales, pour neutraliser le réseau. Les interactions des molécules de benzène adsorbées au niveau des deux sites d'adsorption sont donc plus fortes dans les zéolithes aluminées et se traduisent sur les spectres par des glissements des paires de bandes relatives aux molécules de benzène en interaction d'une part avec un cation de la supercage et d'autre part avec les oxygènes de l'ouverture d'une supercage vers les nombres d'onde plus élevés.

Entre la zéolithe Na_{55}Y et la zéolithe Na_{85}X , la teneur en Al est légèrement plus élevée dans la Na_{85}X d'où un caractère sensiblement plus basique des atomes d'oxygène traduit par un faible glissement (3 cm^{-1}) de la paire de bandes relative au benzène adsorbé au niveau des atomes d'oxygène des pores. Aussi des études antérieures ont montré une adsorption préférentielle des molécules de benzène au niveau de ces atomes d'oxygène des ouvertures des supercages dans la zéolithe Na_{85}X pour des taux faibles de chargement. Dans la supercage de la Na_{85}X des cations Na^+ occupent des sites III et sont des sites potentiels d'adsorption du benzène qui expliquent la présence d'une paire de bandes supplémentaire sur le spectre. Toutefois les sites potentiels d'adsorption dans la supercage de la zéolithe Na_{85}X , près des cations des sites II et III, au nombre de 8, ne peuvent pas tous être occupés vu la proximité des sites et l'encombrement de la molécule de benzène mais au maximum quatre comme dans la supercage de la zéolithe Na_{55}Y .

Le spectre du benzène présente des bandes vers 2000 cm^{-1} se superposant aux bandes de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé et vers 1850 cm^{-1} qui nuisent à la détection des espèces formées. En effet ces bandes compliquent l'exploitation dans la région des vibrations d'élongation des liaisons CO ($1700\text{-}2250 \text{ cm}^{-1}$) des spectres enregistrés au cours du traitement thermique des réactifs coadsorbés dans les zéolithes Y^* , Na_{55}Y et Na_{85}X et reportés aux Fig. 9, 11 et 15 respectivement.

. $\text{Mo(CO)}_6, \text{C}_6\text{H}_6\text{-Y}^*$

L'étude de la thermolyse de $\text{Mo(CO)}_6\text{-Y}^*$ a montré que Mo(CO)_6 se décompose en molybdène métallique en une seule étape irréversible à environ 423 K. La température du système de réactifs coadsorbés a été élevée dans les mêmes conditions jusqu'à cette valeur sans modification notable du spectre initial excepté un léger affinement de la bande issue du mode $\nu_6(\text{CO})$ dégénéré de Mo(CO)_6 faiblement adsorbé. Puis rapidement cette bande et celles relatives au benzène ont chuté en intensité. Le spectre du benzène a quasiment disparu en raison probablement d'une désorption. En effet la similarité des spectres du benzène adsorbé dans la zéolithe Y^* et en phase liquide témoigne d'une adsorption intrazéolithe du benzène très faible et par conséquent d'une désorption aisée. Excepté la présence de bandes relatives au benzène, les spectres enregistrés au cours du traitement thermique des réactifs Mo(CO)_6 et C_6H_6 coadsorbés dans la zéolithe Y^* , Fig.9, sont comparables aux spectres

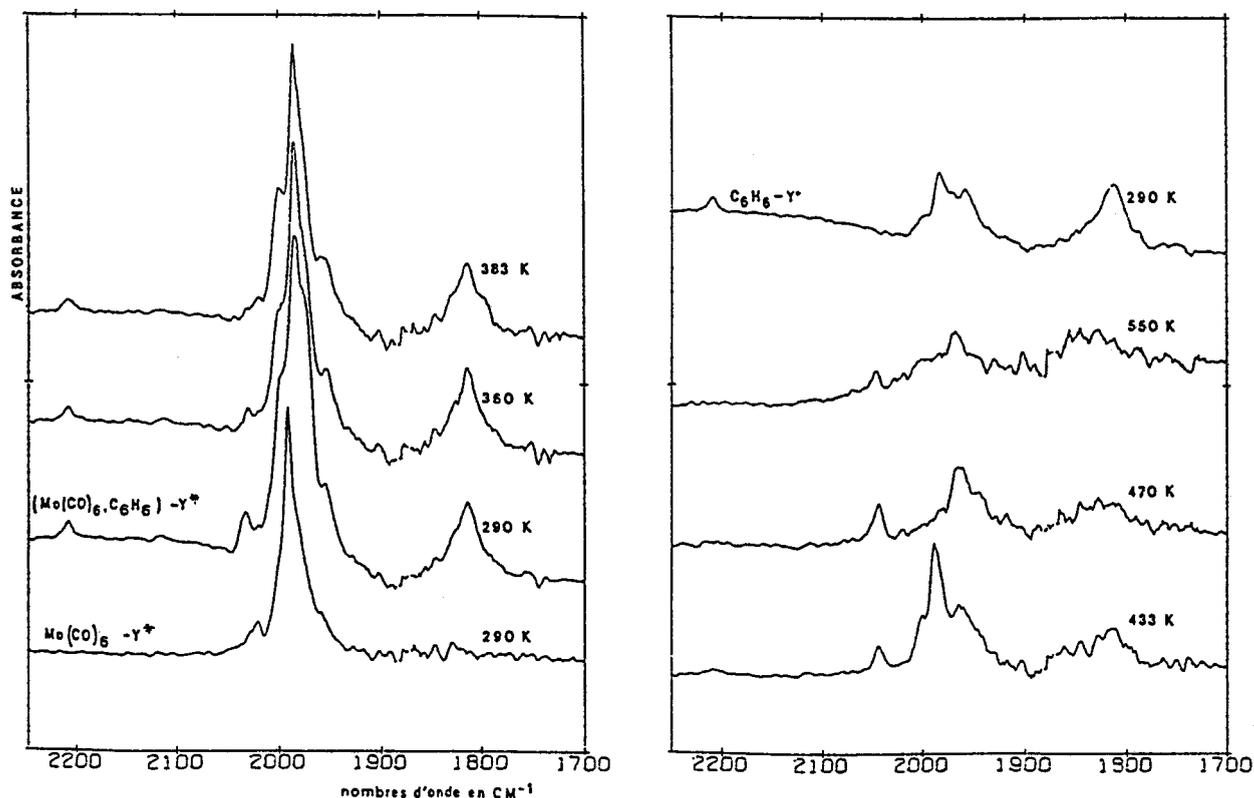


Fig.9 -Spectres DRIFT "in situ" de $(0,1\text{Mo(CO)}_6;15\text{C}_6\text{H}_6)\text{-Y}^*$
en fonction de la température

obtenus dans les mêmes conditions de température lors de la thermolyse de $\text{Mo(CO)}_6\text{-Y}^*$. Le réseau de la zéolithe Y^* ne favorisant pas la stabilisation de l'espèce subcarbonyle Mo(CO)_3 , la réaction intrazéolithe envisagée d'addition du benzène à cet entité pour former le complexe $\text{Mo(CO)}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ n'a pas eu lieu. En résumé nous avons observé en fonction de la température une désorption conséquente de Mo(CO)_6 et C_6H_6 faiblement adsorbés dans la zéolithe désaluminée Y^* suivie d'une décomposition rapide du Mo(CO)_6 résiduel.

. $\text{Mo(CO)}_6, \text{C}_6\text{H}_6\text{-NaY}$

La coadsorption du benzène perturbe les molécules Mo(CO)_6 adsorbées comme le montre le spectre résultant de la soustraction du spectre DRIFT de $\text{C}_6\text{H}_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ au spectre de coadsorption donné à la Fig.10. Par rapport au spectre de $[\text{Mo(CO)}_6]_{0,1}\text{-Na}_{55}\text{Y}$, une intensité plus élevée des bandes induites est observée. Les molécules de benzène adsorbées à un taux relativement élevé (~ 2 molécules par cavité) font migrer vraisemblablement les molécules de Mo(CO)_6 vers la surface interne des supercavités où règne un champ électrostatique plus intense à l'origine de l'exaltation des bandes induites.

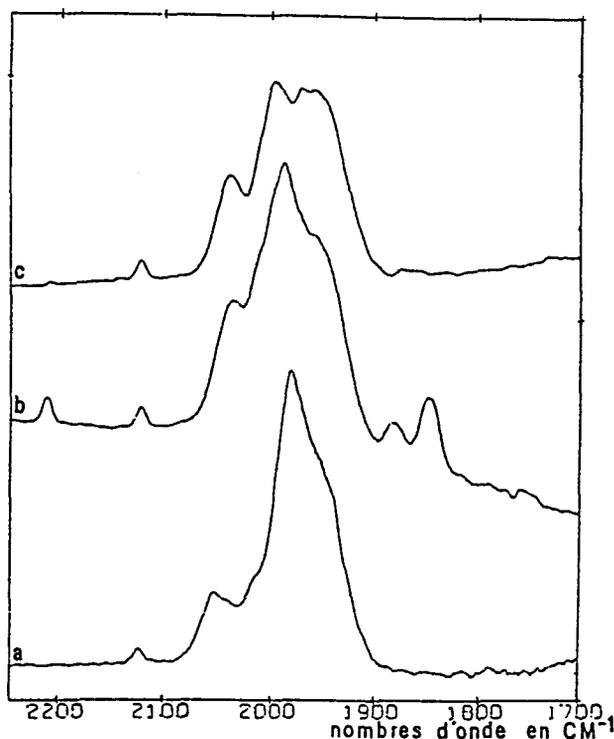


Fig.10 -Spectres DRIFT de $(0,1\text{Mo(CO)}_6;15\text{C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{55}\text{Y}$ avant (b) et après soustraction du spectre de $\text{C}_6\text{H}_6\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (c) et de $[\text{Mo(CO)}_6]_{0,1}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (a)

Conformément à la thermolyse du système $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{1.2}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ aucune modification du spectre de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé n'est attendue en-deçà de 323 K excepté une désorption partielle. A cette température, des bandes apparaissent vers 1950 et 2050 cm^{-1} , Fig.11, attribuées dans le chapitre précédent à l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_5$ greffée à la surface interne de la supercage de la zéolithe. Les autres bandes caractéristiques de cette espèce sont masquées par les bandes de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et de C_6H_6 ou ne sont pas suffisamment intenses pour être détectées. A 373 K des bandes supplémentaires se superposent aux bandes du benzène vers 1850 cm^{-1} . L'accroissement de ces bandes est accompagné de la disparition progressive de celles relatives à $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et à l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_5$ adsorbés.

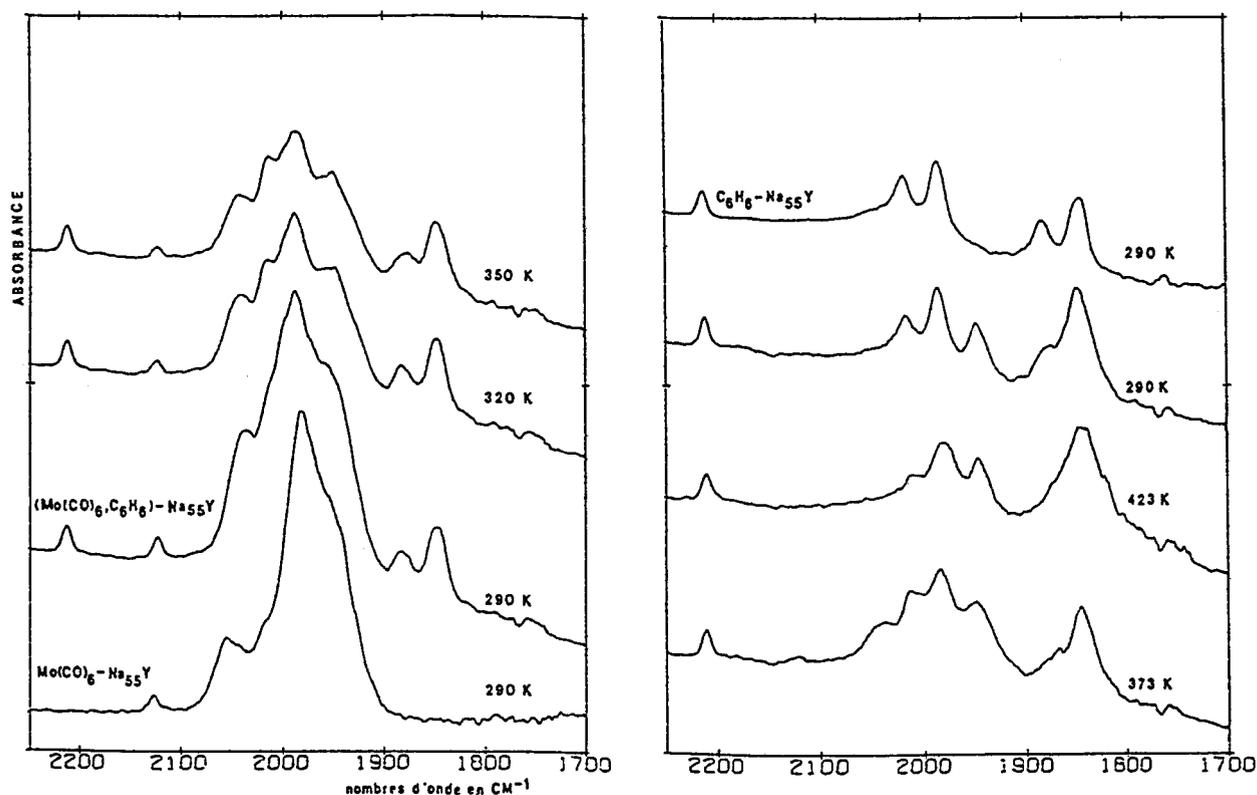


Fig.11 -Spectres DRIFT "in situ" de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{55}\text{Y}$ en fonction de la température

Finallement à 423 K le spectre résultant se compose du spectre du benzène adsorbé additionné de deux bandes $\nu(\text{CO})$, une vers 1850 cm^{-1} et une à 1950 cm^{-1} . IL est comparable aux spectres de $\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ solide et adsorbé par

imprégnation dans la zéolithe Na_{55}Y [55] et par conséquent nous l'avons attribué au produit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{55}\text{Y}$ en présence d'un excès de benzène conformément à la réaction (1). Entre les spectres du benzène et du ligand $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ adsorbés dans la zéolithe Na_{55}Y aucune différence significative n'est attendue et n'a été observée c'est pourquoi il a pu être envisagé de soustraire au spectre enregistré après réaction le spectre du benzène adsorbé seul dans la zéolithe pour obtenir l'information relative aux ligands CO du produit. Le spectre traité, reporté à la Fig.12b, présente trois bandes à 1948, 1857 et 1832 cm^{-1} attribuées aux modes d'élongation $\nu(\text{CO})$ $2\text{A}' + \text{A}''$ caractéristiques d'une symétrie locale C_s du produit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ piégé dans le réseau de la zéolithe. Deux localisations possibles pour la molécule dans la supercavité sont proposées à la fig.13.

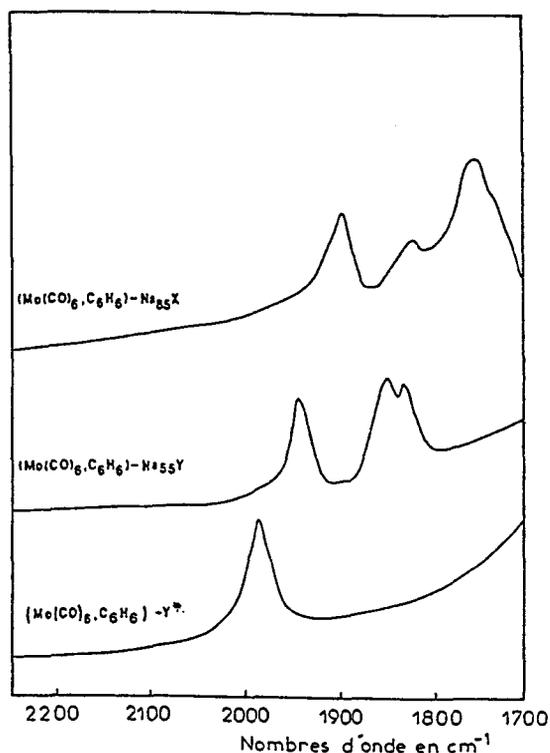
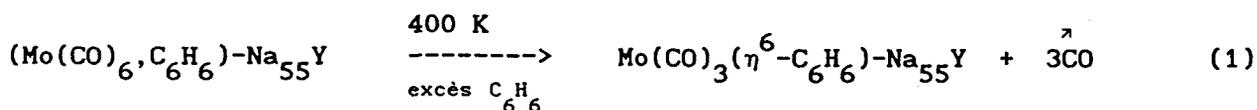


Fig.12 -Spectres DRIFT de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6)$ à 423 K dans les zéolites Y^* (a), Na_{55}Y (b) et Na_{85}X (c) après soustraction du spectre de C_6H_6 adsorbé



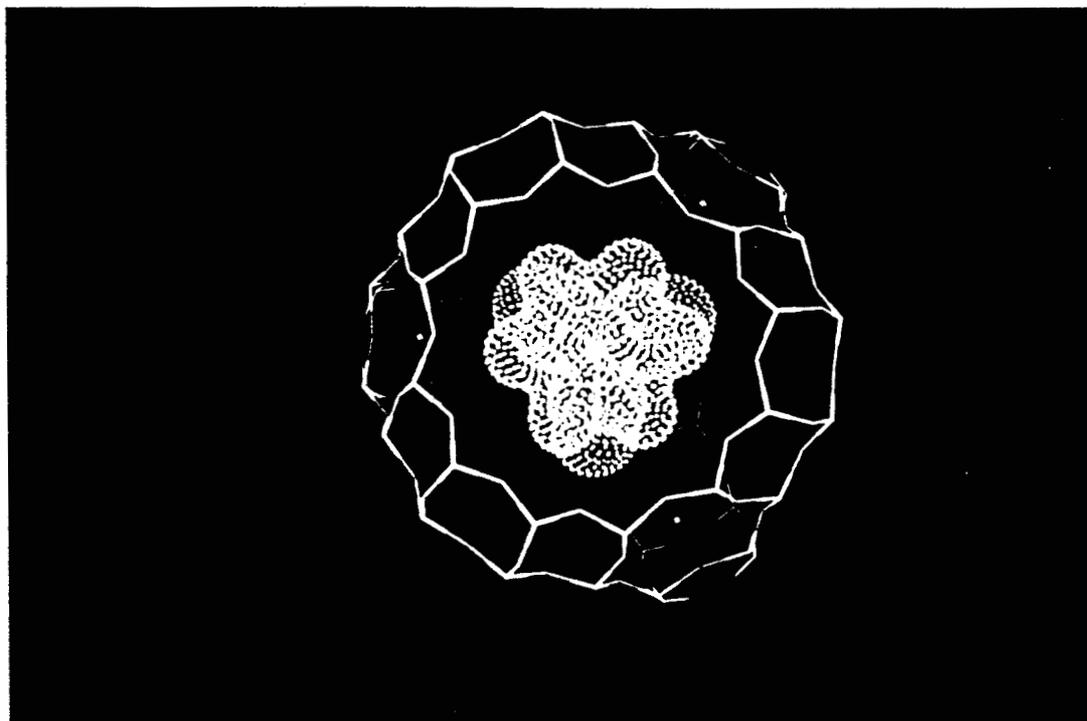
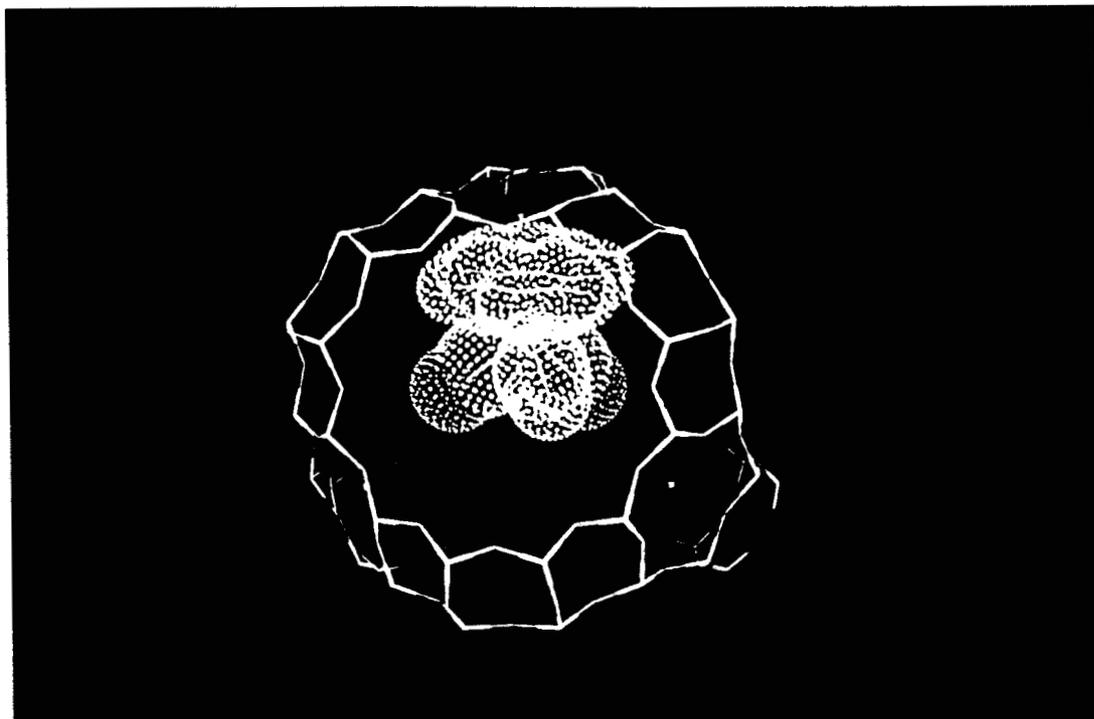
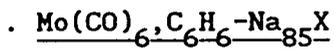


Fig.13 -Deux localisations possibles de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ dans la supercavité

Afin de vérifier que la réactivité est intrazéolithe, la réaction entre $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans Na_{55}Y et une molécule dont l'encombrement moléculaire est bien supérieure à l'ouverture des supercavités a été tentée. La réaction entre le 1,3,5-triéthylbenzène et $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans Na_{55}Y n'est pas observée; par contre l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_3$ stabilisée par le réseau se forme dès 400 K. Cette réaction-test prouve la nécessité de la migration intrazéolithe de la molécule pour atteindre $\text{Mo}(\text{CO})_6$ piégé dans les supercages.



Dans la zéolithe Na_{85}X , l'addition du benzène aux molécules de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbées à faible taux, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.1} - \text{Na}_{85}\text{X}$, est quasiment sans effet sur leur spectre comme le montre la Fig.14. L'explication la plus plausible est l'adsorption préférentielle du benzène au niveau des oxygènes, O_2 , des ouvertures des supercages de la zéolithe Na_{85}X . Ainsi les molécules de benzène perturbent peu les molécules de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbées dans les supercavités.

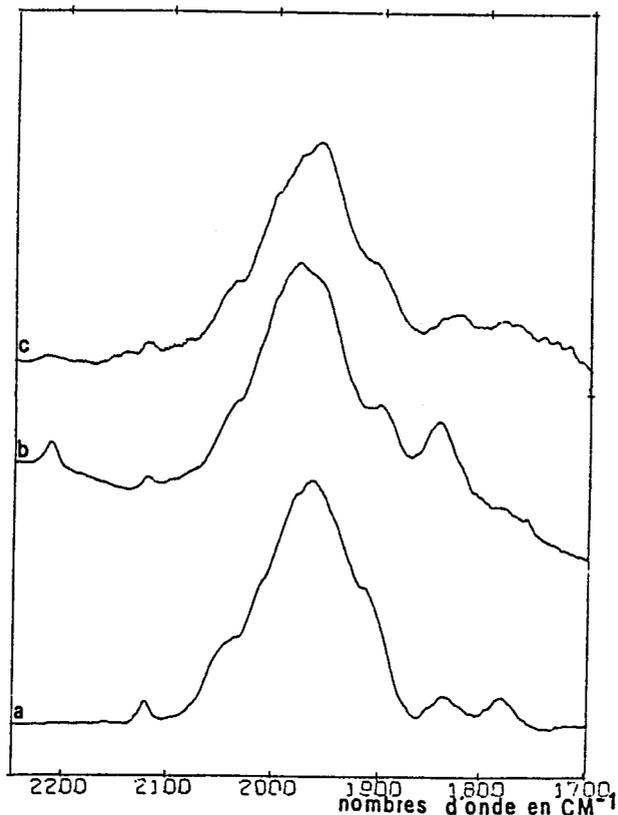


Fig.14 -Spectres DRIFT de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6) - \text{Na}_{85}\text{X}$, avant (b) et après soustraction du spectre de $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{Na}_{85}\text{X}$ (c), et de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0,1} - \text{Na}_{85}\text{X}$ (a)

L'apparition de bandes à 1830 et 1770 cm^{-1} juste après l'adsorption du métal carbonyle, Fig.15, rappelle que $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé dans la zéolithe NaX se décompose en espèces subcarbonyles dès la température ambiante. L'addition de benzène est visualisée dans le domaine spectral 1700-2250 cm^{-1} par la superposition des bandes du benzène adsorbé au spectre de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.1}\text{-Na}_{85}\text{X}$. De l'ambiante à 373 K, simultanément à la diminution de l'intensité du spectre de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé, est observée la croissance de bandes à 1900 et 1770 cm^{-1} puis le spectre n'évolue plus jusqu'à une température de 573 K.

La soustraction au spectre obtenu après chauffage du système $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{85}\text{X}$ à 373 K du spectre de $\text{C}_6\text{H}_6\text{-Na}_{85}\text{X}$, Fig.12c, laisse apparaître quasiment le spectre de la thermolyse de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.1}\text{-Na}_{85}\text{X}$ à la même température attribué à l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_3$ greffée à la surface intracavité par l'intermédiaire d' atomes d'oxygène.

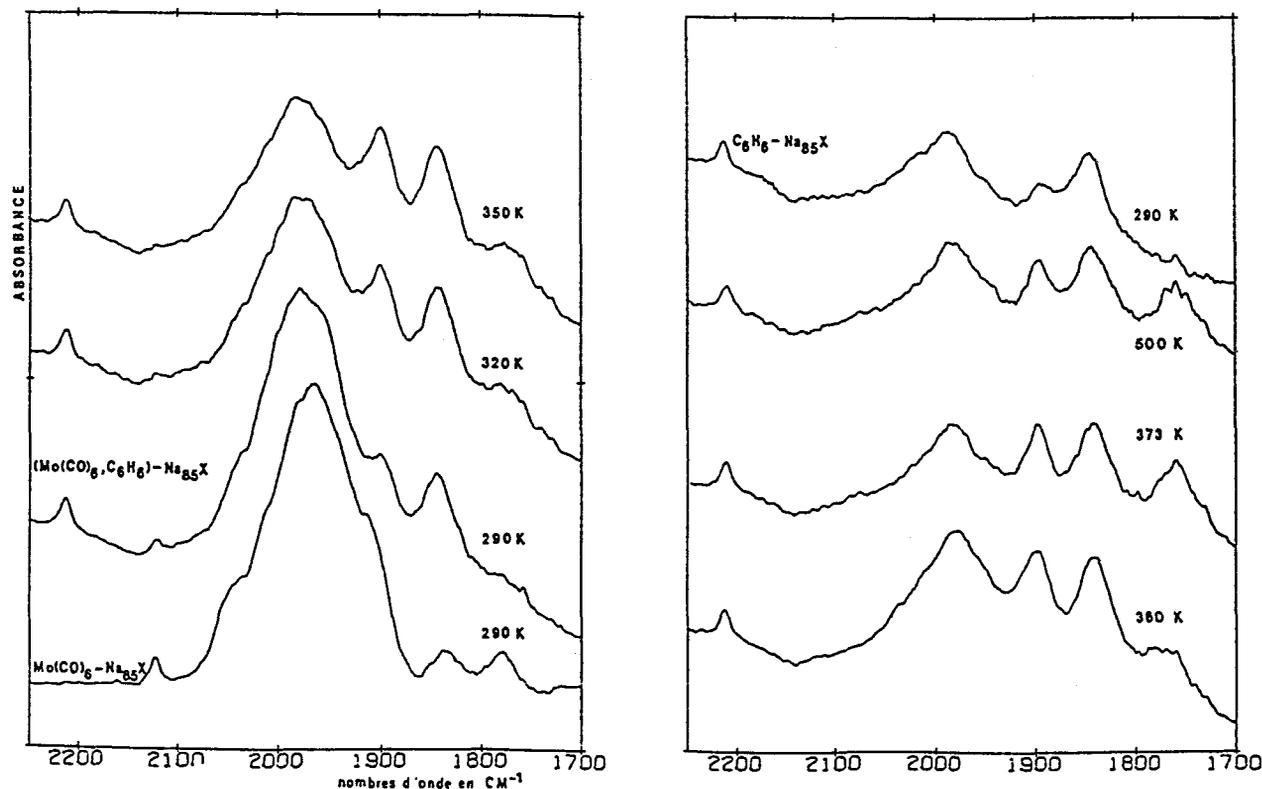
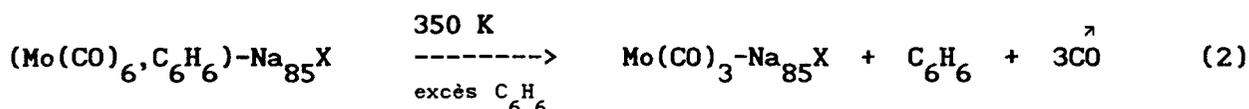


Fig.15 -Spectres DRIFT "in situ" de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;15\text{C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{85}\text{X}$ en fonction de la température

Le chauffage de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et C_6H_6 coadsorbés dans la zéolithe Na_{85}X n'a donc pas conduit à la formation de $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ mais à la décomposition thermique intrazéolithe de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ selon la réaction (2) sans aucune interaction des espèces subcarbonyles avec le benzène. En conclusion il y a donc une affinité plus grande de l'espèce subcarbonyle $\text{Mo}(\text{CO})_3$ pour les atomes d'oxygène du support zéolithique Na_{85}X que pour les électrons π du cycle benzénique. La différence de comportement de $\text{Mo}(\text{CO})_3$ en présence de benzène dans les zéolithes Na_{85}X et Na_{56}Y est liée à une basicité plus élevée des oxygènes dans la Na_{85}X déjà mentionnée lors de l'étude de la thermolyse.



II.2 Etude de la réactivité de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et NC_5H_5 coadsorbés dans Na_{55}Y

Le traitement thermique des réactifs $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et NC_5H_5 (pyridine) a également été envisagée par DRIFTS. La formation attendue des composés $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}(\text{NC}_5\text{H}_5)_n$ ($n=1,2,3$) ne fait plus intervenir seulement l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_3$ mais les espèces subcarbonyles $\text{Mo}(\text{CO})_x$ ($x=5,4,3$). Les réseaux des zéolithes Na_{55}Y et Na_{85}X favorisent la formation de ces espèces au cours de la thermolyse de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Cependant le traitement thermique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et C_6H_6 coadsorbés a montré que l'entité $\text{Mo}(\text{CO})_3$ générée se greffe à la surface interne de la zéolithe Na_{85}X et ne réagit avec le benzène que dans la zéolithe Na_{56}Y pour former $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$. Aucune réaction n'a été observée dans la zéolithe désaluminée Y^* avant la désorption du benzène et la décomposition thermique de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ comme en phase gaz sans formation d'espèces subcarbonyles. Nous avons donc retenu la zéolithe Na_{55}Y comme support réactionnel favorable à la réaction entre $\text{Mo}(\text{CO})_6$ et NC_5H_5 .

II.2.a Résultats

Pendant la coadsorption de NC_5H_5 , aucune variation importante n'a été

observée dans la région des vibrations $\nu(\text{CO})$ sur les spectres DRIFT de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé à faible taux excepté pour des taux d'adsorption élevés de la pyridine. Alors les bandes $\nu(\text{CO})$ de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ décroissent en intensité, s'affinent puis disparaissent traduisant ainsi une désorption vraisemblable des molécules $\text{Mo}(\text{CO})_6$ "déplacées" par les molécules NC_5H_5 , Fig.16. Cette observation suggère une affinité plus grande du réseau de la zéolithe pour la pyridine que pour le métal carbonyle. Le même phénomène a été constaté lors de l'addition de NH_3 au métal carbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ dans la zéolithe Na_{55}Y [103].

Le chargement en $\text{Mo}(\text{CO})_6$ à faible taux et l'addition de pyridine en léger excès dans la zéolithe NaY , $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;10\text{NC}_5\text{H}_5)\text{-Na}_{55}\text{Y}$, à 290 K conduit à la coadsorption sans réaction. Le spectre de la pyridine adsorbée ne présente pas, dans la région spectrale $1700\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ des vibrations d'élongation des liaisons CO, de bandes intenses et par conséquent ne nuit pas à la détection des bandes $\nu(\text{CO})$ des produits de réaction.

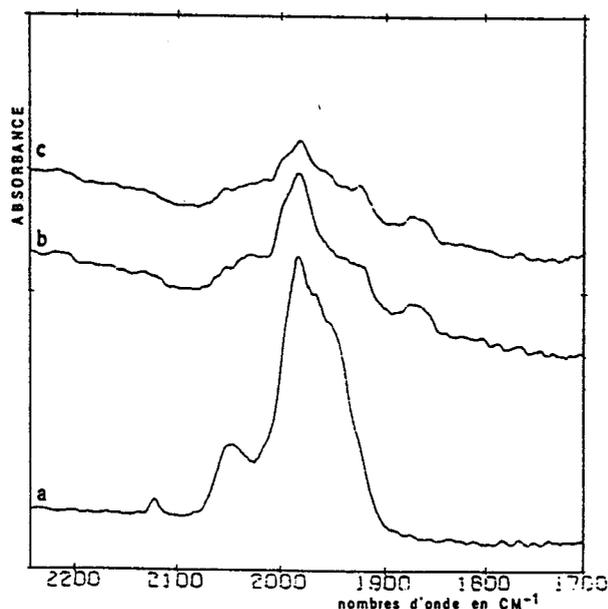


Fig.16 -Spectres DRIFT "in situ" d'addition de NC_5H_5 (b et c) à taux élevés à $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0,1}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ (a)

En élevant progressivement la température à 423 K les bandes $\nu(\text{CO})$ correspondant à l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_6$ adsorbé sont remplacées par trois bandes à 1902, 1760 et 1736 cm^{-1} , Fig. 17a. Ces dernières concordent avec les bandes

$\nu(\text{CO})$ de l'espèce moléculaire $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3$ en solution rapportées dans le tableau 3. La thermolyse de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;10\text{NC}_5\text{H}_5)\text{-Na}_{55}\text{Y}$ ne conduit donc pas à la formation de l'entité intrazéolithe $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{Oz})_3$ observée lors de la décomposition thermique de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]_{0.1}\text{-Na}_{55}\text{Y}$ mais à la réaction (3).



La réaction réversible a été envisagée à la température ambiante sous faible pression de CO et a conduit à la formation d'espèces intermédiaires avant la régénération partielle de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, Fig.16b.

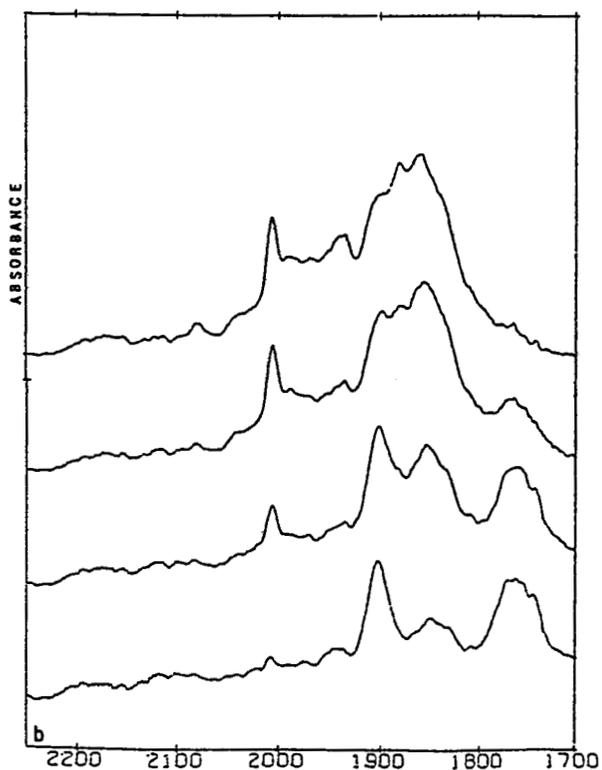
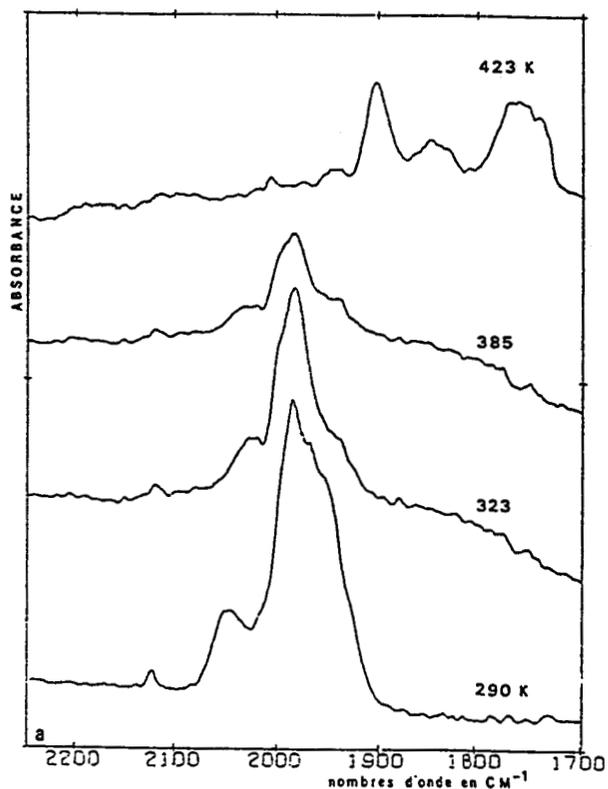


Fig.17a -Spectres DRIFT "in situ"
de $(0,1\text{Mo}(\text{CO})_6;10\text{NC}_5\text{H}_5)\text{-Na}_{55}\text{Y}$
en fonction de la température

Fig.17b -Spectres DRIFT de
réversibilité sous pression
réduite de CO à l'ambiante

II.2.b Produits de réaction

Les nombres d'onde des bandes observées sur les spectres DRIFT enregistrés "in situ" en fonction de la température ont été comparés aux valeurs reportées dans la littérature pour les espèces $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}(\text{NC}_5\text{H}_5)_n$ ($n=1,2,3$) [81,82] et déjà utilisées dans l'identification des espèces issues de la décomposition thermique intrazéolithe de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

composés	A_1^a	A_1^a	B_1^a	B_2^a	E^a
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_5)^b$	2074 w	1922 sh	1988 w		1943 s
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_5)-\text{Na}_{55}\text{Y}$	2077 w	n.o.	1989 w		1938 m
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_5)^b$	2025 m	1881 sh	1839 s	1907 s	
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_5)-\text{Na}_{55}\text{Y}$	2004 m	1859 br, s	1835 sh	n.o.	
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3^b$		1908 s			1777 br
$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3-\text{Na}_{55}\text{Y}$		1902 s			[1760 br 1736 sh

a: symétrie des modes $\nu(\text{CO})$ d'après la géométrie moléculaire publiée dans [81]

b: de la référence [82]

intensités relatives: w (faible); sh (épaulement); m (moyen); br (large); s (forte); n.o. (non observée).

Tab.3 -Nombres d'onde des espèces $\text{Mo}(\text{CO})_{6-n}(\text{NC}_5\text{H}_5)_n$ ($n = 1,2,3$) en solution et adsorbées dans la zéolithe Na_{55}Y

L'espèce formée à 423 K présente trois bandes $\nu(\text{CO})$ issues des modes $A_1 + E$ attribuées à l'espèce $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3$ de symétrie moléculaire C_{3v} en solution. Ces trois bandes, $2A' + A''$, traduisent une symétrie locale C_s pour $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NC}_5\text{H}_5)_3$ piégé dans le réseau. La présence de CO permet une recombinaison de l'espèce tricarbonyle en $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ et $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NC}_5\text{H}_5)$. Les nombres d'onde des modes $\nu(\text{CO})$, $2A_1 + B_1 + B_2$ et $2A_1 + B_1 + E$, observés antérieurement en infrarouge pour ces composés de symétries moléculaires

respectives C_{2v} et C_{4v} en solution dans $CHCl_3$ [81] ont été consignés dans le tableau 3 à titre de comparaison avec les valeurs observées dans la zéolithe. Une bonne concordance est à noter pour l'espèce $Mo(CO)_4(NC_5H_5)_2$ par contre en raison de la faible proportion de $Mo(CO)_5(NC_5H_5)$ détectée seules les bandes les plus intenses sont observables à 2077 et 1938 cm^{-1} dans la zéolithe. Les complexes intrazéolithes $Mo(CO)_{6-n}(NC_5H_5)_n$ ($n=1,2,3$) peuvent être stabilisés par interaction d'un cation de site II avec les atomes d'oxygène terminaux des ligands CO ou avec les électrons π du cycle. Cependant aucun déplacement significatif des fréquences des bandes $\nu(CO)$ par rapport aux valeurs en phase liquide qui permettrait de révéler une telle interaction n'a été décelé quelque soit le complexe.

Les résultats expérimentaux démontrent clairement le rôle de filtre moléculaire des zéolithes de type faujasite Y^* , $Na_{55}Y$ et $Na_{85}X$ qui excluent l'accès aux cavités aux molécules dont l'encombrement moléculaire est supérieur à la taille de l'ouverture de la supercage. De plus, aux forts taux d'adsorption de $Mo(CO)_6$, le phénomène de blocage de pores ne permet plus une diffusion aisée des molécules dans le volume poreux.

Si le réseau des zéolithes Y^* , $Na_{55}Y$ et $Na_{85}X$ impose une contrainte analogue sur la taille des molécules aptes à migrer dans le volume poreux, le comportement du support vis à vis de la réactivité dépend beaucoup du rapport Si/Al de la zéolithe. Le support poreux peut agir comme solvant, un réactif ou un catalyseur.

Dans la zéolithe désaluminée Y^* (Si/Al \sim 76), la réactivité des espèces coadsorbées apparaît comparable à celle observée en solution homogène. Par contre dans la zéolithe $Na_{85}X$ (Si/Al=1,26) la basicité des atomes d'oxygène du réseau est suffisamment forte pour stabiliser l'espèce $Mo(CO)_3$ en dépit de la présence de réactif comme le benzène. Une basicité moindre et une intensité du champ électrostatique intracavité plus élevée pour la zéolithe $Na_{55}Y$ (Si/Al=2,5) "catalysent" la décarbonylation de $Mo(CO)_6$. Mais ces conditions ne sont pas un obstacle à la réaction de $Mo(CO)_3$ avec le benzène ou la pyridine par exemple. La chimie intrazéolithe de $Mo(CO)_6$ apparaît inattendue et sans précédent. Elle manque en particulier de point de comparaison avec la chimie organométallique classique en milieu homogène.

CONCLUSION

CONCLUSION

Parmi la panoplie de techniques expérimentales utilisées dans les études d'adsorption dans les zéolithes, la spectrométrie vibrationnelle apparaît très performante et spécifique par sa sensibilité aux interactions adsorbat/adsorbant et adsorbat/adsorbat. En outre les techniques de la réflexion diffuse et de la diffusion Raman s'adaptent très bien aux échantillons pulvérulents, aux échanges solide/gaz et aux conditions "in situ" après résolution de nombreux problèmes techniques (Chap. II).

Les résultats obtenus dans le chapitre II par les techniques de réflexion diffuse infrarouge (DRIFTS) et de diffusion Raman ont permis de préciser les propriétés vibrationnelles des diverses zéolithes de type faujasite de notre étude (Chap. I) en fonction du rapport Si/Al et de la nature des cations extraréseau dans le but principal d'étudier leurs modifications lors de l'adsorption de métaux carbonyles. L'observation principale à souligner est que les spectres Raman sont caractéristiques essentiellement du réseau aluminosilicate: les translations des cations ne sont pas "visibles" mais elles sont par contre très intenses en absorption infrarouge.

La sensibilité de la spectrométrie DRIFT a permis de mettre en évidence la migration des métaux carbonyles $M(CO)_6$, $M = Cr, Mo, W$, vers leur site d'adsorption dans la supercage à des taux d'adsorption correspondant à une molécule pour 200 supercages. L'intensité du champ électrostatique intracavité vu par la molécule $Mo(CO)_6$ dans son site apparaît négligeable dans la zéolithe Y^* et relativement intense dans la zéolithe MgY (Chap. III).

Au fur et à mesure de l'augmentation des taux d'adsorption des interactions intracavités $M(CO)_6-M(CO)_6$ s'opèrent et sont mises en évidence

ANNEXE

MATERIAUX ET MATERIEL UTILISES

I. MATERIAUX UTILISES

I.1 Zéolithes



Les zéolithes faujasites X et Y dont les compositions par maille élémentaire sont données ci-dessus sont commercialisées par *STREM CHEMICALS* sous les dénominations respectives *LINDE LZY-52* et *LINDE 13X (UNION CARBIDE)*. La taille moyenne des particules est de 1 à 2 μm .

Les zéolithes LiY, CaY et MgY ont été obtenues à partir de la zéolithe $\text{Na}_{55}\text{Y} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ par échange des cations Na^+ par respectivement les cations Li^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} en solution aqueuse du chlorure correspondant (0,2 N) sous agitation pendant 48 heures à la température ambiante. Les phases solides ont été séparées par filtration, lavées abondamment à l'eau déminéralisée puis séchées à l'étuve à environ 80°C. Les analyses élémentaires ont révélé les compositions suivantes:



Des échantillons de zéolithe désaluminée de taux Si/Al de 44 et 76 nous ont été offerts par la société *ZEOCAT* (société chimique de la *GRANDE PAROISSE*). Nous avons retenu pour notre étude la zéolithe désaluminée Y* (obtenue par désaluminisation de la zéolithe faujasite Na_{55}Y) de taux Si/Al le plus élevé c'est à dire de composition la plus proche de la

silice cristallisée:



La zéolithe NaA a été utilisée comme diluant des échantillons fortement chargés en métal carbonyle destinés à l'analyse par réflexion diffuse infrarouge. Sa composition est:



Pour l'étude en diffusion Raman la déshydratation des zéolithes est obtenue selon un protocole thermique analogue pour toutes les zéolithes. Une prise d'échantillon de 1g est introduite dans un four. La montée en température s'effectue progressivement (100°C/h) jusqu'à 773 K (500°C). L'échantillon traversé par un faible courant d'oxygène très pur (N45) est maintenu à cette température pendant 15 heures puis l'échantillon est soumis pendant 30 min à un vide de l'ordre de 10^{-4} Pa. Les échantillons sont refroidis à la température ambiante et utilisés sans attendre.

Pour l'étude DRIFTS, les échantillons de zéolithe sont déshydratés directement dans la cellule (*Chapitre II*) sous flux d'hélium ou sous vide secondaire suivant une montée progressive en température pour préserver la cristallinité des échantillons.

I.2 Métaux carbonyles

$\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$ et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sont des produits STREM CHEMICALS stockés sous argon sec à l'abri de la lumière.

I.3 Gaz

Les gaz utilisés sont de très haute pureté: Oxygène (O_2) N45, Argon (Ar) U, Hélium (He) N55, monoxyde de carbone (CO) N47.

II MATERIEL UTILISE

II.1 Spectromètre IR

Les spectres DRIFT ont été enregistrés sur un spectromètre IFS 113V *BRUKER* en utilisant l'accessoire de réflexion diffuse DRA-2CO et la cellule HVC-DRP3 commercialisés par *HARRICK Corporation*. Les logiciels de traitement de spectres implantés sur le calculateur ont été utilisés.

Les spectres en unité d'absorbance sont obtenus à partir des spectres de l'échantillon et de la référence enregistrés respectivement en simple faisceau dans les mêmes conditions.

R = Réflectance échantillon / Réflectance référence
en unité d'absorbance: $f(R) = \text{Log}(1/R)$

Dans les études de déshydratation, le spectre DRIFT du KBr (non absorbant) est pris comme référence. Dans les études d'adsorption et de réaction intrazéolithes la référence choisie est le spectre de la zéolithe enregistré à la température ambiante après déshydratation.

La conversion des spectres en unité **Kubelka-Munk**, proportionnelle à la concentration, permet le contrôle quantitatif du chargement en métal carbonyle.

en unité **Kubelka-Munk**: $f'(R) = (1 - R)^2 / 2R$

II.2 Spectromètres Raman

Les spectres Raman ont été obtenus sur un spectromètre monocanal de type *DILOR RTI* à triple monochromateur permettant d'accéder aux très basses fréquences. Les spectres de thermolyse ont été enregistrés sur un appareil multicanal *XY DILOR* muni d'un détecteur à barrettes de photodiodes intensifiées. Le traitement des spectres a été effectué avec les logiciels

fournis avec l'appareil.

Les déconvolutions de bandes en composantes lorentziennes et/ou gaussiennes ont été réalisées à partir d'un logiciel écrit par D. BARON de la section de Thiais du L.A.S.I.R. .

III MODELISATION MOLECULAIRE

La modélisation moléculaire a été effectuée en utilisant les logiciels HYDRA et SYBIL sur un ordinateur VAX 6320 équipé d'un terminal graphique EVANS and SUTHERLAND PS350.

Les données structurales relatives à la zéolithe déshydratée Na_{55}Y sont celles publiées récemment par H. JOBIC et ses collaborateurs [14]. La géométrie ainsi que les paramètres structuraux des molécules isolées $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [42,43] et $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [104] sont ceux obtenus par diffraction électronique. Les représentations moléculaires présentées dans ce travail sont issues d'une minimisation des énergies de Van Der Waals et électrostatiques incluses dans le logiciel HYDRA. Les rayons ioniques et de Van Der Waals utilisés couramment dans la littérature ont été respectés:

O^{2-} : 0,132 nm

O : 0,14 nm

Na^+ : 0,095 nm

BIBLIOGRAPHIE

1. G.A. OZIN, S. OZKAR
J. Phys. Chem., 94, p. 7556-7561 (1990).
2. D.W. BRECK
Zeolite Molecular Sieves, J. Wiley Interscience, Londres (1974).
3. J.V. SMITH
Zeolites, 4, p. 309 (1984).
4. P. GALLEZOT, R. BEAUMONT, D. BARTHOMEUF
J. Phys. Chem., 76, n° 15, p. 1550-1553 (1974).
5. B. SULIKOWSKI, G. BORBELY, H.K. BEYER, H.G. KARGI, I.W. MISHIN
J. Phys. Chem., 93, p. 3240-3243 (1989).
6. J.V. SMITH
Adv. Chem. Ser., 101, p. 171-349 (1971).
7. H.S. SHERRY
Adv. Chem. Ser., 101, p. 350-375 (1971).
8. G.R. EULENBERGER, D.P. SHOEMAKER, J.G. KEIL
J. Phys. Chem., 71, n° 6, p. 1813-1819 (1967).
9. T.B. REED, D.W. BRECK
J. Am. Chem. Soc., 78, p. 5972 (1956).
10. W.J. MORTIER, E. VAN DEN BOSSCHE, J.B. UYTTERHOEVEN
Zeolites, 4, p. 41-44 (1984).
11. J.M. ADAMS, D.A. HASELDEN, A.W. HEWAT
J. Solid State Chem., 44, p. 245 (1982).
12. C. FORANO, R.C.T. SLADE, E.K. ANDERSEN, I.G.K. ANDERSEN, E. PRINCE
J. Solid State Chem., 82, p. 95-102 (1989).
13. J.C. CARRU
Thèse d'Etat, Lille (1986).
14. A.N. FITCH, H. JOBIC, A. RENOUPREZ
J. Phys. Chem., 90, p. 1311-1318 (1986).
15. J.J. VAN DUN, W.J. MORTIER
J. Phys. Chem., 92, p. 6740-6746 (1988).

16. J.J. VAN DUN, K. DHAENZE, W.J. MORTIER
J. Phys. Chem., 92, p. 6747-6754 (1988).
17. J.J. VENTER, M.A. VANNICE
J. Phys. Chem., 93, p. 4158-4167 (1989).
18. J.M. CHALMERS, M.W. MACKENZIE
Appl. Spectroscopy, 39, n° 4, p. 634-641 (1985).
19. J.J. VENTER, M.A. VANNICE
Inorg. Chem., 28, p. 1634-1644 (1989).
20. S.A. JOHNSON, R.M. RINKUS, T.C. DIEBOLD, V.A. MARONI
Appl. Spectroscopy, 42, n° 8, p. 1369-1375.
21. C. DEPECKER
Thèse de Doctorat, Lille (1988).
22. E. DENNEULIN
Thèse de Doctorat, Lille (1988).
23. R. BURCH, C. PASSINGHAM, G.M. WARNES, D.J. RAWLENCE
Spectrochimica Acta, 46 A, n° 2, p. 243-251 (1990).
24. P.K. DUTTA, R.E. ZAYKOSKI
Zeolites, 8, p. 179 (1988).
25. D.D. SAPERSTEIN, A.J. REIN
J. Phys. Chem., 81, n° 22, p. 2134 (1977).
26. T.A. EGERTON, A.H. HARDIN, Y. KOKIROVSKI, N. SHEPPARD
J. Catalysis, 32, p. 243 (1974).
27. C.L. ANGELL
J. Phys. Chem., 77, n° 2, p. 222 (1973).
28. C.L. ANGELL, P.C. SCHAFFER
J. Phys. Chem., 69, n° 10, p.3463-3470 (1965).
29. L.M. KUSTOV, V. YU BOROVKOV, V.B. KAKANSKY
J. Catalysis, 72, p. 149-159 (1981).
30. A.G. PELMENSCHIKOV, E.A. PAUKSHTIS, V.G. STEPANOV, V.I. PAVLOV,
E.N. YURCHENKO, K.G. IONE, G.M. ZHIDOMIROV, S. BERAN
J. Phys. Chem., 93, p. 6725-6730 (1989).
31. V.B. KAZANSKY, L.M. KUSTOV, V. YU BOROVKOV
Zeolites, 3, p. 77-81 (1983).
32. M.J. WAX, R.R. CAVONAGH, J.J. RUSH, G.D. STUCKY, L. ABRAMS, D.R. CORBIN
J. Phys. Chem., 90, p. 532 (1986).
33. A.J.M. DE MAN, B.H.W. VAN BEEST, M. LESLIE, R.A. VAN SANTEN
J. Phys. Chem., 94, p. 2524 (1990).

34. M.D. BAKER, G.A. OZIN J. GODBER
J. Phys. Chem., 89, p.305-311 (1985).
35. E.M. FLANINGEN, H. KHATAMI, H.A. SZYMANKI
Adv. Chem. Ser., 101, p. 201-229 (1971).
36. H.K. BEYER, I.M. BELENYKAJA, F. HANGE, M. TIELEN, P.J. GROBET,
P.A. JACOBS
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 81, p. 2889-2901 (1985).
37. V.A. MARONI
Appl. Spectroscopy, 42, n° 3, p. 487-493 (1988).
38. H. FUESS, E. STUCKENSHMIDS, B.P. SCHWEISS, B. BUNSENGES
J. Phys. Chem., 90, p. 417 (1988).
- 39.a. H. JOBIC, A.N. FITCH, H.J. LAUTER
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 83, p. 3199 (1987).
- 39.b. H. JOBIC, M. BEE, J. CARO, M. BULÖW, J. KÄRGER
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 85, p. 4201 (1989).
40. P.K. DUTTA, J. TWU
J. Phys. Chem., 94, p. 2498 (1991).
41. D. DOHY, G. LUCAZEAU, D. BOUGEARD
J. Solid State Chem., 71, p. 472-489 (1987).
42. S.P. ARNESEN
Acta Chem. Scand., 20, p. 2711 (1966).
43. S.K. SAMVELYAN, V.T. ALEKSANYAN, B.V. LOKSHIN
J. Mol. Spect., 48, p. 47-56 (1973).
44. L.H. JONES
Spect. Acta, 19, p. 329-338 (1963).
45. L.H. JONES
J. Chem. Phys., 36, p. 2375 (1962).
46. R.L. AMSTER, R.B. HANNAN, M.C. TOBIN
Spect. Acta, 19, p. 1489 (1963).
47. J.M. SMITH, L.H. JONES
J. Mol. Spect., 20, p. 248 (1966).
48. C.W.F.T. PISTORIUS
J. Mol. Spect., 3, p. 621 (1959).
49. L.H. JONES, R.S. Mc DOWEL, M. GOLDBLATT
Inorg. Chem., 8, p. 2349 (1969).
50. D. TEVAULT, K. NAKAMOTO
Inorg. Chem., 14, n° 10, p. 2371-2373 (1975).
51. S. YASHONAH, P. DEMONTIS, M.L. KLEIN
Chem. Phys. Lett., 153, p. 551 (1988).

52. P. DEMONTIS, S. YASHONAH, M.L. KLEIN
J. Phys. Chem., 93, p. 5013-5019 (1989).
53. A.G. BEZUS
Zeolites, 6, p. 101 (1986).
54. R. KAHN, E. COHEN DE LARA, K.D. MÖLLER
J. Chem. Phys., 83, p. 2653 (1985).
55. S. ÖZKAR, G.A. OZIN, K. MOLLER, T. BEIN
J. Am. Chem. Soc., 112, p. 9575-9586 (1990).
56. E.B. WILSON, J.C. DECIUS, P.C. CRASS
Molecular Vibrations, Editeur Mc Graw Hill, New York, (1955).
57. E. COHEN DE LARA, Y. DELAVAL
J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 74, p. 790 (1978).
58. E. DEMPSEY
Molecular Sieves, Society of Chem. Industry, London (1968).
59. M. DURAN, J.L. ANDRES, A. LLEDOS, J. BERTRAN
J. Chem. Phys., 90, p.328 (1989).
60. J.L. ANDRES, A. LLEDOS, M. DURAN, J. BERTRAN
Chem. Phys. Lett., 153, p. 82 (1988).
- 61.a. C. BREMARD, H. DES GROUSILLIERS
J. Raman Spect., 22, p. 125-127 (1991).
- 61.b. C. BREMARD, C. DEPECKER, H. DES GROUSILLIERS, P. LEGRAND
Proceedings of the "International Workshop on FTIR Spectroscopy"
Anvers (Belgique) (1990).
62. E.W. ABEL, R.A.N. Mc LEAN, S.P. TYFIELD
J. Mol. Spect., 30, p. 29-50 (1969).
63. D.M. ADAMS, W.S. FERNANDO, M.A. HOOPER
J.C.S. Dalton, p. 2264-2268 (1972).
64. D.A. KARIUKI, S.F.A. KETTLE
Inorg. Chem., 17, n° 1, p. 141-147 (1978).
65. M. ARIF
Spectrochimica Acta, 43 A, p. 1589 (1987).
66. D.M. ADAMS, I.D. TAYLOR
J. Chem. Soc. Faraday Trans II, 78, p. 1051-1064 (1982).
67. A. WHITAKER, J.W. JEFFERY
Acta Cryst., 23, p. 977-984 (1967).
68. G.A. OZIN, S. ÖZKAR, P. Mac DONALD
J. Phys. Chem., 94, p. 6939-6943 (1990).

69. G.A. OZIN, M.D. BAKER, J. GODBER, W. SHIHUA
J. Am. Chem. Soc., 107, p. 1995-2000 (1985).
70. L.M. FILLMAN, S.C. TANG
Thermochimica Acta, 75, p. 71-84 (1984).
71. G. COUDURIER, P. GALLEZOT, H. PRALIAUD, M. PRIMET, B. IMELIK
C.R. Acad. Sc. Paris, Série C, 282, p. 311-313 (1976).
72. Y. YOU-SING, R.F. HOWE
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 82, p. 2887-2896 (1986).
73. Y. OKAMOTO, A. MAEZAWA, H. KANE, T. IMANAKA
J. Catalysis, 112, p. 585-589 (1988).
74. Y. OKAMOTO, A. MAEZAWA, H. KANE, I. MITSUSHIMA, T. IMANAKA
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 84, n° 3, p. 851-863 (1988).
75. S. ABDO, R.F. HOWE
J. Phys. Chem., 87, p. 1713-1722 (1983).
76. P. GALLEZOT, G. COUDURIER, M. PRIMET, B. IMELIK
A.C.S. Symposium Series, n° 40, p. 144-155 (1977).
77. R.N. PERUTZ, J.J. TURNER
J. Am. Chem. Soc., 97, n° 17, p. 4791-4800 (1975).
78. R.N. PERUTZ, J.J. TURNER
J. Am. Chem. Soc., 97, n° 17, p. 4800-4804 (1975).
79. J.A. GANSKE, R.N. ROSENFELD
J. Phys. Chem., 93, p. 1959-1963 (1989).
80. J.K. BURDETT, M.A. GRAHAM, R.N. PERUTZ, M. POLIAKOFF, A.J. REST,
J.J. TURNER, R.F. TURNER
J. Am. Chem. Soc., 97, n° 17, p. 4805-4807 (1975).
81. C.S. KRAIHANZEL, F.A. COTTON
Inorg. Chem., 2, n° 3, p. 533-539 (1963).
82. C. BARBEAU, J. TURCOTTE
Can. J. Chem., 54, p. 1603-1611 (1976).
83. D.J. DARENSBOURG, T.L. BROWN
Inorg. Chem., 7, n° 5, p. 959-966, (1968).
84. Y.S. YONG, R.F. HOWE, A.E. HUGHES, H. JAEGER, B.A. SEXTON
J. Phys. Chem., 91, p. 6331-6333 (1987).
85. S.L.T. ANDERSON, R.F. HOWE
J. Phys. Chem., 93, p. 4913-4920 (1989).
86. A. BRENNER, R.L. BURWELL
J. Am. Chem. Soc., 97, n° 9, p. 2565-2566 (1975).
87. C. BREMARD, E. DENNEULIN, C. DEPECKER, P. LEGRAND
Structure and Reactivity of Surfaces, p. 219-227 (1989).

88. W.M. SHIRLEY, C.A. POWERS, C.L. TWAY
Colloids and Surfaces, 45, p. 57-67 (1990).
89. T. BEIN, S.J. Mc LAIN, D.R. CORBIN, R.D. FARLEE, K. MOLLER, G.D. STUCKY,
G. WOOLERY, D. SAYERS
J. Am. Chem. Soc., 110, p. 1801-1810 (1988).
90. R.F. HOWE
Inorg. Chem., 15, N° 2, p. 486-488 (1976).
91. C.W. WAGNER, B.E. HANSON
J. Am. Chem. Soc., 111, p. 5098 (1989).
92. J. GOLDWASSER, S.M. FANG, M. HOUALLA, W.K. HALL
J. Catalysis, 115, p. 34-51 (1989).
93. L.M. FILLMAN, S.C. TANG
Thermochimica Acta, 75, p. 71 (1984).
94. E.M. FEDNOVA, J.V.K. KRYKOVA, J. RUSS
Inorg. Chem., 11, p. 141 (1966).
95. F.D. HARDCASTLE, I.E. WACKS
J. Raman Spect., 21, p. 683-691 (1990).
96. C.L. ANGELL, M.V. HOWELL
J. Colloid and Interface Science, 28, n° 2, p. 279-287 (1968).
97. B. COUGHLAN, W.M. CARROLL, P. O'MALLEY, J. NUNAN
J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 77, p. 3037-3047 (1981).
98. B. COUGHLAN, M.A. KEANE
J. Chem. Soc. Faraday Trans, 86, n° 23, p. 3961-3966 (1990).
99. A. DE MALLMANN, D. BARTHOMEUF
Zeolites, 8, p. 292-301 (1988).
100. A. DE MALLMANN, D. BARTHOMEUF
J. Phys. Chem., 93, p. 5636-5637 (1989).
101. K.J. CHAO, A. DE MALLMANN, D. BARTHOMEUF
J. de Chimie Physique, 85, n°3, p. 449-450 (1988).
102. J.J. FREEMAN, M.L. UNLAND
J. Catalysis, 54, p. 183-196 (1978).
103. A. ZECCHINA, S. BORDIGA, E.E. PLATERO, C.O. AREAN
J. Catalysis, 125, p. 571-573 (1990).
104. A. ALMENNINGEN
Acta Chem. Scand., 23, p. 685 (1969).
105. M.R. CHURCHILL
Inorg. Chem., 20, p. 1609 (1981).

106. L.M. FILLMAN, S.C. TAUEY
Thermochimica Acta, 75, p. 71-84 (1984).
107. M. ARIF, A.M. CARTNER, D.N. KARIUKI, S.F.A. KETTLE
J. Chem. Phys., 70, p. 1031-1039 (1979).
108. G.O. EVANS, W.T. WOZNIAK, R.K. SHELINE
Inorg. Chem., 9, n° 4, p. 979-980 (1970).
109. C.O. QUICKSALL, T.G. SPIRO
Inorg. Chem., 8, n° 11, p. 2363-2367 (1969).
110. B.I. SWANSON, J.J. RAFALKO, D.F. SHRIVER, J.S. FILIPPO, T.G. SPIRO
Inorg. Chem., 14, n° 7, p. 1737-1738 (1975).
111. C.O. QUICKSALL, T.G. SPIRO
Inorg. Chem., 9, n° 5, p. 1045-1049 (1970).
112. R.J.H. CLARK
Ange. Chem. Int. Ed. Engl., 16, p. 111 (1986).
113. R.A. LEVENSON, H.B. GRAY
J. Am. Chem. Soc., 97, p. 6042 (1975).

