

S

gen 2000 3972

50516
1997
89

N° d'ordre : 1928

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

Mention: SPECTROCHIMIE

par

Gabrielle GINESTET

ingénieur E.N.S.C.C.F



Sites, interactions et photoréactivité de molécules organiques
dans le volume poreux de zéolithes.
Spectroscopie transitoire par réflexion diffuse.

présentée le 16 janvier 1997 devant la commission d'examen :

membres du jury:	Mr J.P. SAWERYSYN	Président
	Mme J. BELLONI	Rapporteur
	Mr C. SOURISSEAU	Rapporteur
	Mr J.P. BADIALI	Examineur
	Mr D. BOUGEARD	Examineur
	Mr C. BREMARD	Examineur
	Mr G. BUNTINX	Examineur

à mes parents,

à Marc,

à mes enfants

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman du CNRS (LASIR UPR-CNRS 2631) dirigé par Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches CNRS. Une partie de ce travail a été effectuée dans le cadre du Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (CERLA).

Cette étude a été menée sous la codirection de Messieurs C. BREMARD, Directeur de Recherches CNRS, et G. BUNTINX, Chargé de Recherches CNRS. Je tiens à leur adresser tous mes remerciements.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur J.P. SAWERYSYN, Professeur à l'USTL au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie Madame J. BELLONI, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Physico-chimie des Rayonnements à Orsay, et Monsieur C. SOURISSEAU, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux, d'avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger.

Je suis reconnaissante à Messieurs J.P. BADIALI, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Interfaciaux de Paris VI, et D. BOUGEARD, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, pour avoir accepté d'examiner ce manuscrit.

Que Messieurs D. BOUGEARD, J.C. MERLIN et O. POIZAT soient très sincèrement remerciés pour leurs conseils.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous les membres du Laboratoire, chercheurs, techniciens et administratifs.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	p 1
CHAPITRE 1 LES ZEOLITHES ET LES ESPECES ADSORBEES	
I-Le réseau poreux: Les zéolithes de type faujasite	p 9
I-1-Structure du réseau de la zéolithe faujasite	p 10
I-2-Composition et propriétés des zéolithes faujasites utilisées	p 13
I-3-Les sites cationiques des zéolithes faujasites déshydratées	p 17
I-4-La zéolithe de type A	p 23
I-5-Propriétés spectroscopiques des zéolithes faujasites déshydratées	p 24
II-Les espèces adsorbées: Les molécules polycycliques azotées et carbonylées	p 29
II-1-Choix des molécules étudiées	p 29
II-2-Structures et conformations moléculaires	p 33
II-3-Comportement photophysique et photochimique des molécules en solution	p 43
Conclusion	p 55
Bibliographie du chapitre 1	P 57
CHAPITRE 2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODELISATION MOLECULAIRE	
I-Techniques expérimentales	p 65
I-1-Adsorption et coadsorption	p 66
I-2-Techniques spectroscopiques	p 72
I-3-Production et caractérisation des états excités et espèces transitoires par absorption électronique transitoire	p 81
II-Modélisation moléculaire	p 93
II-1-Le champ de forces	p 94
II-2-Les zéolithes faujasites	p 97
II-3-Les molécules	p 99
II-4-Simulation de l'adsorption par la méthode de Monte Carlo	p 101
II-5-Relaxation des molécules par minimisation d'énergie	p 106

II-6-Paramètres de calculs et validation de la simulation de l'adsorption	p 107
Conclusion	p 113
Bibliographie du chapitre 2	P 115

CHAPITRE 3 CARACTERISATION DES MOLECULES ADSORBEES DANS LE RESEAU POREUX

Introduction	p 119
I-Le biphényle	p 121
I-1-Spectrométrie vibrationnelle	p 121
I-2-Absorption électronique UV-visible	p 128
I-3-Simulation de l'adsorption	p 129
II-La 2,2'-bipyridine	p 139
II-1-Spectrométrie vibrationnelle	p 139
II-2-Absorption électronique UV-visible	p 150
II-3-Emission de fluorescence	p 155
II-4-Simulation de l'adsorption	p 157
III-La 4,4'-bipyridine	p 173
III-1-Spectrométrie vibrationnelle	p 173
III-2-Absorption électronique UV-visible	p 184
III-3-Simulation de l'adsorption	p 186
IV-La benzophénone	p 197
IV-1-Spectrométrie vibrationnelle	p 197
IV-2-Absorption électronique UV-visible	p 203
IV-3-Simulation de l'adsorption	p 205
V-Le benzile	p 209
V-1-Spectrométrie vibrationnelle	p 209
V-2-Absorption électronique UV-visible	p 217
V-3-Simulation de l'adsorption	p 218
Conclusion	p 225
Bibliographie du chapitre 3	p 227

CHAPITRE 4 CARACTERISATION DES ETATS EXCITES ET ESPECES TRANSITOIRES

Introduction	p 231
I-Le biphényle	p 233
I-1-Le biphényle adsorbé dans FAU	p 234
I-2-Le biphényle adsorbé dans Na ₅₆ FAU	p 236
I-3-Le biphényle adsorbé dans Na ₈₅ FAU	p 241
I-4-Le biphényle coadsorbé avec THF ou CH ₃ CN dans Na ₅₆ FAU	p 244
I-5-Conclusion	p 246
II-La 2,2'-bipyridine	p 249
II-1-La 2,2'-bipyridine adsorbée dans Na _n FAU (n=0, 56, 85)	p 249
II-2-La 2,2'-bipyridine coadsorbée avec les amines dans Na ₅₆ FAU	p 256
II-3-La 2,2'-bipyridine coadsorbée avec les alcools dans Na ₅₆ FAU	p 264
II-4-La 2,2'-bipyridine adsorbée dans H ₅₆ FAU	p 266
II-5-Conclusion	p 267
III-La 4,4'-bipyridine	p 271
III-1-La 4,4'-bipyridine adsorbée dans Na _n FAU (n=0, 56, 85) et K ₅₆ FAU	p 271
III-2-La 4,4'-bipyridine coadsorbée avec les amines dans Na ₅₆ FAU et FAU	p 278
III-3-La 4,4'-bipyridine coadsorbée avec les alcools dans Na ₅₆ FAU	p 285
III-4-La 4,4'-bipyridine adsorbée dans H ₅₆ FAU	p 287
III-5-Conclusion	p 290
IV-La benzophénone	p 293
V-Le benzile	p 297
Conclusion	p 301
Bibliographie du chapitre 4	p 305
CONCLUSION	p 309
ANNEXES	p 317

INTRODUCTION

Les récents développements de la photolyse laser rapide et ultrarapide apportent la preuve expérimentale que les étapes photophysiques et photochimiques initiales à l'échelle de la nanoseconde et picoseconde contrôlent l'efficacité des transformations chimiques finales. Aujourd'hui, les techniques spectroscopiques laser permettent de caractériser, en temps réel, des espèces dont la durée de vie est de l'ordre de la centaine de femtosecondes. La photochimie des systèmes homogènes, phases gazeuse et liquide, s'est beaucoup développée au cours des dernières décennies dans les domaines de la chimie organique, chimie des polymères, chimie inorganique et chimie physique. Une bibliographie abondante atteste de cette activité. Par contre, la photochimie des systèmes hétérogènes n'a pas atteint le même niveau de développement tant du point de vue instrumental que des concepts et des résultats. Les intérêts de cette chimie sont pourtant réels. Citons, par exemple, le dépôt en couches minces de semi-conducteurs, les milieux optiquement sensibles, la possibilité de synthèses photochimiques sélectives, la dégradation photochimique des polluants... A l'heure actuelle, les milieux les plus divers sont envisagés, micelles, cristaux liquides, films minces, solides divisés et solides mésoporeux, cyclodextrine, etc..., dans le but de modifier, et même d'orienter, les propriétés photophysiques et photochimiques de molécules organiques et organométalliques adsorbées ou piégées.

Dans ce contexte, les solides poreux organisés ont la particularité de définir un environnement moléculaire rigide. Parmi ces composés, les zéolithes suscitent une attention particulière du fait de leurs propriétés de tamis moléculaire qui en font des matériaux très utilisés industriellement dans les domaines de la pétrochimie, de la

séparation et de la purification de gaz, en tant qu'échangeurs d'ions... Ces solides cristallisés à base d'aluminosilicate possèdent une structure nanoporeuse dont la topologie de la surface interne est bien définie. On dénombre actuellement plus de 100 variétés différentes de zéolithes, d'origine naturelle ou synthétique. Ainsi, le choix du type de zéolithe utilisée, en l'occurrence les zéolithes faujasites, s'est fait sur la base de la grande diversité des compositions en silicium et en aluminium du réseau zéolithique conditionnant le caractère hydrophile/hydrophobe du milieu et sur l'éventail des cations extra-réseau disponible par échange ionique. Toutefois, l'exigence principale est la taille de l'ouverture des pores de la zéolithe qui permettent aux molécules étudiées de pénétrer dans le réseau poreux.

Dans le cadre de ce travail, le choix des espèces organiques introduites dans le volume intrazéolithe se porte sur deux classes de composés, des molécules dérivées du biphenyle et des cétones aromatiques. Les molécules polycycliques, biphenyle et bipyridines, possèdent une photochimie bien argumentée en solution. En milieu hétérogène, ces molécules suscitent l'intérêt des photochimistes pour leur implication dans la dégradation photochimique des pollutions organiques (biphenyle) [1] et leur rôle en catalyse d'oxydation (photodécomposition de l'eau par des complexes du type $\text{Ru}(\text{bipyridine})_3^{2+}$) [2]. Dans le cas des hétérocycles azotés 2,2'- et 4,4'-bipyridines, nous nous attachons en particulier à l'étude des réactions élémentaires de transfert d'électron, d'atome d'hydrogène ou de proton avec la zéolithe ou avec des molécules photoréductrices coadsorbées au sein du volume poreux. Les zéolithes ont en effet la réputation de favoriser les processus de phototransfert d'électron et d'offrir les

propriétés supramoléculaires induites par les milieux organisés et contraignants. Concernant les cétones aromatiques étudiées, benzophénone et benzile, la photophysique et la photochimie sont bien étudiées en solution en raison du rôle de ces molécules dans les processus de photosensibilisation (benzophénone) et de photoinitiation de polymérisation radicalaire (benzile). Les groupements carbonyles de ces composés sont a priori des sondes de la modification de conformation moléculaire et des interactions intra et intermoléculaires induites par le confinement et les champs électrostatiques intracavités. Nous nous proposons de mettre en évidence l'influence de cette modification sur la nature et la durée de vie des intermédiaires réactionnels "intrazéolithes" créés par photolyse.

Afin de connaître les transformations conformationnelles et chimiques pouvant subvenir lors de l'adsorption, les molécules piégées sont caractérisées à l'état fondamental par les techniques spectroscopiques adaptées aux solides pulvérulents telles que la réflexion diffuse UV-visible, la réflexion diffuse IR, les spectrométries Raman et d'émission de fluorescence ainsi que la RPE. En l'absence de résultats de diffraction de neutrons ou de rayons X, la simulation de l'adsorption des espèces organiques dans la structure zéolithique permet d'accéder à la conformation, aux sites et aux énergies d'interaction des molécules dans le réseau poreux. Dans ce travail, la modélisation est envisagée sur la base de calculs de type Monte Carlo et de minimisation d'énergie. Les états excités et intermédiaires réactionnels des espèces adsorbées sont créés par photolyse et caractérisés par absorption électronique transitoire en réflexion diffuse.

Le premier chapitre débute par la description du réseau poreux : compositions, propriétés structurales et spectroscopiques des zéolithes de type faujasite. Il se poursuit par la présentation des propriétés conformationnelles des molécules étudiées et de leur comportement photophysique et photochimique en solution. Le second chapitre expose l'ensemble des techniques expérimentales et théoriques mises en oeuvre dans cette étude. Le chapitre suivant s'attache à la caractérisation des molécules adsorbées dans l'état fondamental. Les résultats de modélisation moléculaire et les résultats spectroscopiques sont présentés conjointement. Le dernier chapitre traite de la photophysique et de la photochimie des espèces transitoires "intrazéolithes". Il présente en particulier les transferts d'électron et d'atome d'hydrogène photoinduits dans le cas du biphenyle et des bipyridines. Les cétones aromatiques sont quant à elles essentiellement étudiées pour leurs propriétés de photofragmentation en milieu confiné.

[1] Mao Y., Thomas J.K., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, 88, 3079

[2] Ledney M., Dutta P.K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7687

CHAPITRE 1
Les zéolithes et les espèces adsorbées

I- Le réseau poreux : les zéolithes de type Faujasite

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés de très grande porosité. Spontanément gorgées d'eau, elles semblent "bouillir" sous l'action d'une flamme d'où leur nom : du grec zéo, je bous et lithos, pierre. Connues par les géologues depuis plus de 200 ans, elles ont trouvé au cours de ces trente dernières années un vaste champ d'applications tant dans les domaines industriels que domestiques. Elles sont utilisées, par exemple, dans les échanges cationiques et constituent des adsorbants puissants pour le séchage et la dépollution des fluides industriels. Elles se sont également imposées en catalyse hétérogène, notamment dans les opérations de craquage pétrochimique. De nombreuses zéolithes peuvent convenir à l'adsorption et à l'étude de la photoréactivité de molécules organiques confinées dans le volume poreux. Parmi celles-ci, nous retenons les zéolithes de type faujasite parce qu'elles possèdent un réseau poreux tridimensionnel particulièrement ouvert et accessible.

Nous rassemblons dans cette partie les données concernant la structure et la composition chimique du réseau faujasite ainsi que les principales propriétés spectroscopiques des faujasites déshydratées étudiées. Ces propriétés sont nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus sur les états fondamentaux ainsi que sur les états excités et intermédiaires réactionnels des molécules adsorbées.

I-1- Structure du réseau de la zéolithe faujasite

Le réseau cristallin des zéolithes est constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- mettant en commun un sommet occupé par un atome d'oxygène. L'assemblage tridimensionnel des atomes Si et Al reliés par un pont oxygène donne naissance à des polyèdres qui délimitent un réseau de canaux et de cavités interconnectés. C'est la taille et l'agencement dans l'espace de ces polyèdres qui différencient les divers types de zéolithes et conditionnent leurs propriétés.

Dans le cas des faujasites, des zéolithes de type A et du minéral sodalite lui-même, le polyèdre élémentaire résulte de l'assemblage de 24 atomes (Si, Al) en un cubo-octaèdre appelé bloc Sodalite. Une représentation en est donnée en figure 1. A noter qu'il s'agit d'une représentation conventionnelle dans laquelle le pont μ oxo est schématisé par une liaison rectiligne et où les atomes d'oxygène sont omis pour plus de clarté.

Selon cette représentation, le bloc Sodalite comporte :

- six faces carrées délimitées par des chaînes à quatre atomes (Si, Al),
- huit faces hexagonales délimitées par des chaînes à six atomes (Si, Al).

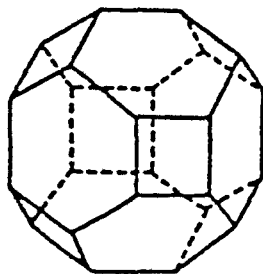


figure 1: le bloc Sodalite.

La maille élémentaire de la zéolithe faujasite est constituée par l'assemblage de dix blocs Sodalite en un réseau cubique à faces centrées de groupe d'espace $Fd-3m$ dans lequel chaque bloc est relié tétraédriquement à quatre blocs voisins par un prisme hexagonal. Trois types de cavité se trouvent délimités dans l'espace par un tel agencement :

- les cavités α , supercages ou supercavités (8/maille unitaire),
- les cavités β ou cavités sodalites (8/maille unitaire),
- les cavités γ ou cavités prismatiques (16/maille unitaire).

L'arrangement des différentes cavités est présenté en figure 2.

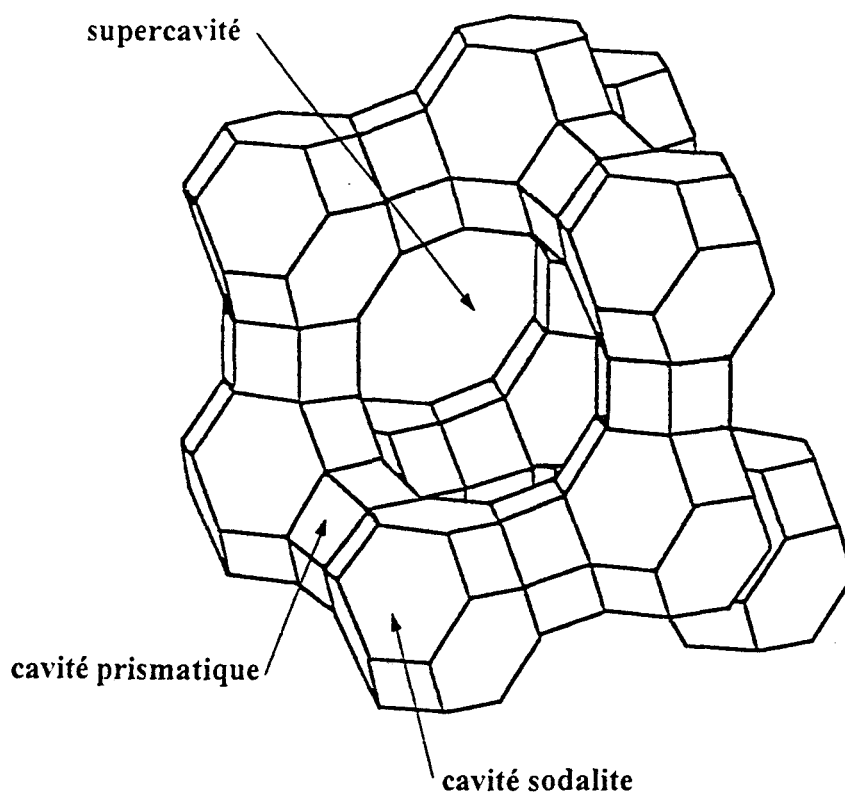


figure 2: arrangement des trois types de cavité dans la zéolithe faujasite.

La cavité sodalite d'un diamètre interne de 6,6Å est accessible par des fenêtres hexagonales de 2,2Å de diamètre. De petites molécules telles que l'eau ou l'ammoniac peuvent y résider ou en être évacuées. La supercage possède un diamètre interne d'environ 12,5Å et communique avec quatre autres supercages voisines par des fenêtres circulaires à douze atomes (Si, Al), de 7Å à 9Å de diamètre statique selon la nature et le nombre des cations extra-réseau. La supercage est ainsi la seule cavité géométriquement accessible aux molécules organiques étudiées dont les dimensions seront précisées ultérieurement.

La figure 3 est une représentation du réseau faujasite selon la direction cristallographique [001]. Elle donne une image de la grande porosité du matériau qui représente près de 50% du volume total.

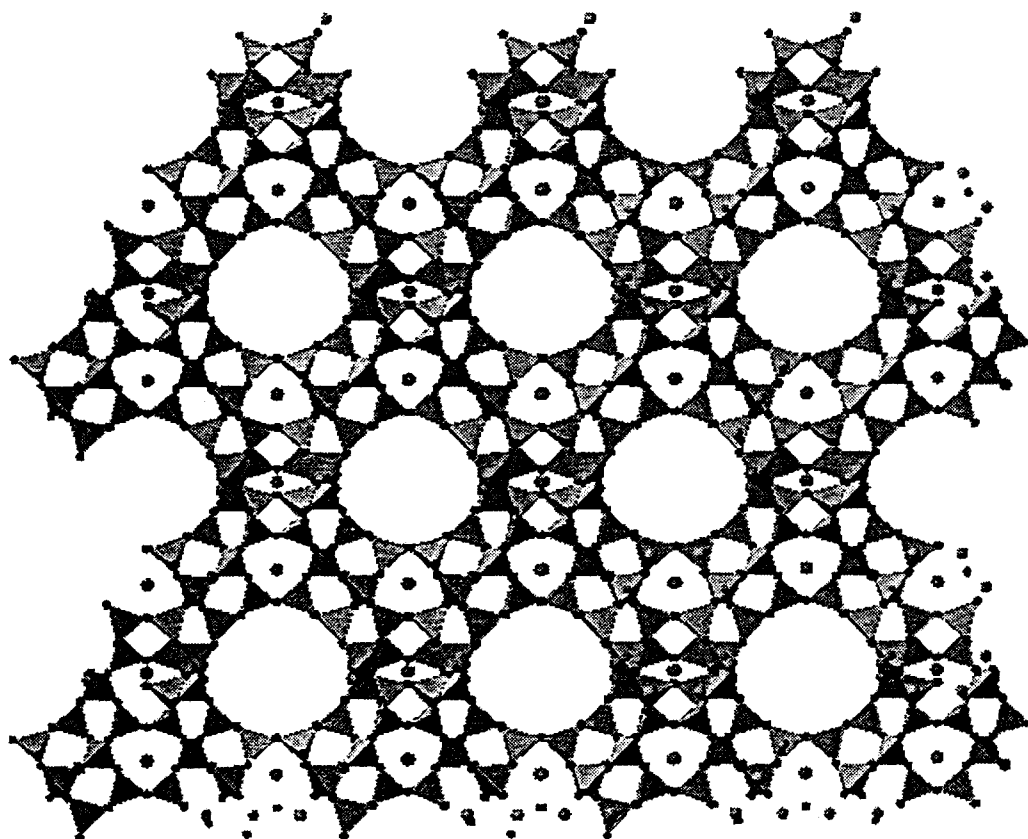
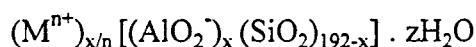


figure 3: représentation du réseau selon la direction cristallographique [001].

I-2- Composition et propriétés des zéolithes faujasites utilisées

Les zéolithes de type faujasite répondent à la formule générale [1] :



- [] est le réseau silico-aluminate caractérisé par le rapport Si/Al,
- M^{n+} est un cation de valence n, généralement alcalin ou alcalino-terreux,
- zH_2O est l'eau zéolithique spontanément adsorbée, z indiquant la possibilité d'hydrater ou de déshydrater la zéolithe de manière réversible sans perte de la structure cristalline.

Les atomes de silicium et d'aluminium sont répartis statistiquement dans le réseau mais il est admis que la distribution des atomes d'aluminium obéit à la loi de Loewenstein selon laquelle la séquence Al-O-Al ne peut exister [2].

I-2-1- Composition Si/Al

La synthèse classique des zéolithes de type faujasite est purement inorganique. L'hydrogel de départ, de composition Na_2O , Al_2O_3 , SiO_2 , xH_2O , permet de synthétiser par voie hydrothermale des faujasites sodiques de rapport Si/Al compris entre 1 et 3. Ainsi, à l'issue de la synthèse, on distingue communément :

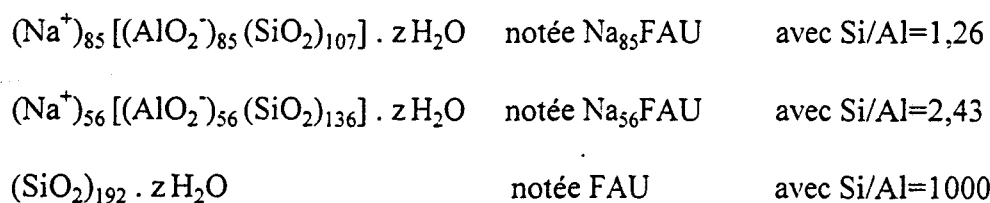
- les zéolithes de type X dont le rapport Si/Al est compris entre 1 et 1,5 [3],
- les zéolithes de type Y dont le rapport Si/Al varie de 1,5 à 3 [4].

Une technique récente utilisant un structurant organique, l'éthercouronne 15-crown-5, permet d'atteindre le rapport Si/Al = 4 [5].

Les zéolithes faujasites de rapport supérieur à 4 sont obtenues exclusivement par traitement de désalumination post-synthèse. Il est en effet possible d'augmenter le rapport Si/Al en substituant une partie ou même la totalité des atomes d'aluminium par des atomes de silicium et de tendre vers une structure purement silicique [6]. Les zéolithes obtenues par désalumination sont couramment notées DY ou Y*.

Les faujasites de type X et Y possèdent un caractère hydrophile marqué, attribué à la présence des charges introduites par les cations et les atomes d'aluminium. Les zéolithes désaluminées présentent, au contraire, un caractère hydrophobe fort et une stabilité thermique accrue qui étend leur champ d'activité catalytique [7].

Nous utilisons, pour notre part, un représentant de chacune de ces trois classes X, Y et DY et plus précisément les zéolithes dont les compositions élémentaires suivent :



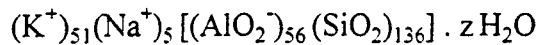
Il s'agit de matériaux d'origine commerciale dont la provenance sera précisée dans le second chapitre.

I-2-2- Echanges cationiques

La substitution d'une fraction des atomes de silicium tétravalents par des atomes aluminium trivalents a pour effet d'apporter un excédent de charges négatives à la structure. Lors de la synthèse hydrothermale, cet excédent est compensé par l'introduction des cations extra-réseaux Na⁺. Ceux-ci ont la propriété de s'échanger partiellement ou totalement de façon

réversible avec d'autres cations alcalins, alcalino-terreux, ..., selon les techniques classiques d'échange en solution aqueuse ou en phase solide [8].

L'échange ionique Na^+ , K^+ est effectué au laboratoire à partir de la zéolithe Na_{56}FAU , le protocole utilisé est exposé dans le second chapitre. L'analyse chimique indique la composition suivante :



L'échange est considéré comme total et la zéolithe est notée K_{56}FAU ($\text{Si}/\text{Al}=2,43$).

L'échange ionique Na^+ , NH_4^+ mène à la zéolithe $(\text{NH}_4)_{56}\text{FAU}$ dont la décomposition thermique conduit à la faujasite protonée de formule H_{56}FAU .

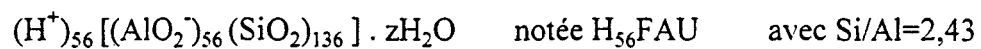
I-2-3- Les zéolithes faujasites protonées

Les zéolithes protonées sont un cas bien particulier de zéolithes échangées et trouvent leurs applications dans le domaine de la catalyse acide hétérogène. On estime que certaines faujasites protonées possèdent une force acide comparable à celle de l'acide sulfurique [9].

De nombreuses études ont été faites dans le but d'établir le lien entre l'activité catalytique d'une part et la nature, la concentration, l'accessibilité et la force des sites acides d'autre part. Très simplement, les sites acides sont des groupements hydroxyyles formés par liaison entre les protons et les oxygènes du réseau et sont responsables d'une acidité de type Brønsted [10]. Une distinction plus précise entre les différents sites acides est donnée dans le

paragraphe I-3-2 de ce chapitre en fonction de leur localisation et de leur accessibilité aux molécules susceptibles d'être adsorbées.

Voici la composition élémentaire de la zéolithe protonée utilisée :



I-3- Les sites cationiques des zéolithes faujasites déshydratées

Le réseau mais également la nature, le nombre et la distribution des cations associés à la charpente influencent directement la sélectivité d'adsorption de la zéolithe ainsi que les phénomènes d'interactions et de diffusion des molécules adsorbées dans le volume poreux. Ainsi, les cations extra-réseau conditionnent-ils l'accès aux cavités de la molécule adsorbée par la taille des fenêtres et le volume intra-cavité disponible. Ils représentent de plus des sites d'interaction privilégiés.

Nous exposons brièvement ci-dessous la localisation des sites cationiques et la répartition des cations sur les sites répertoriés d'après les résultats cristallographiques des structures aluminées déshydratées. Ces données sont néanmoins à nuancer puisque la distribution d'équilibre des cations sur les sites disponibles est le résultat d'un minimum d'énergie et que toute perturbation du système (température, échange cationique, état d'hydratation, adsorption de molécule...) sera la cause d'une redistribution des cations.

I-3-1- Les zéolithes faujasites brutes de synthèse et les zéolithes faujasites échangées

Des études par diffraction de rayons X [11-13] et plus récemment par diffraction de neutrons [14,15] ont permis de mettre en évidence l'existence de sites ou positions privilégiés pour les cations. Les voici répertoriés :

- le site I occupe le centre de la cavité prismatique,
- le site II est placé dans la supercage près de la face hexagonale de la cavité sodalite,

- les sites I' et II' sont situés dans la cavité sodalite, à l'opposé respectivement des sites I et II,
- le site III apparaît près des fenêtres dans la supercavité.

Exception faite du site III, l'ensemble de ces sites est localisé sur les axes cristallographiques ternaires de la maille cubique élémentaire. Une représentation schématique de la structure de la faujasite et des sites cationiques est donnée en figure 4.

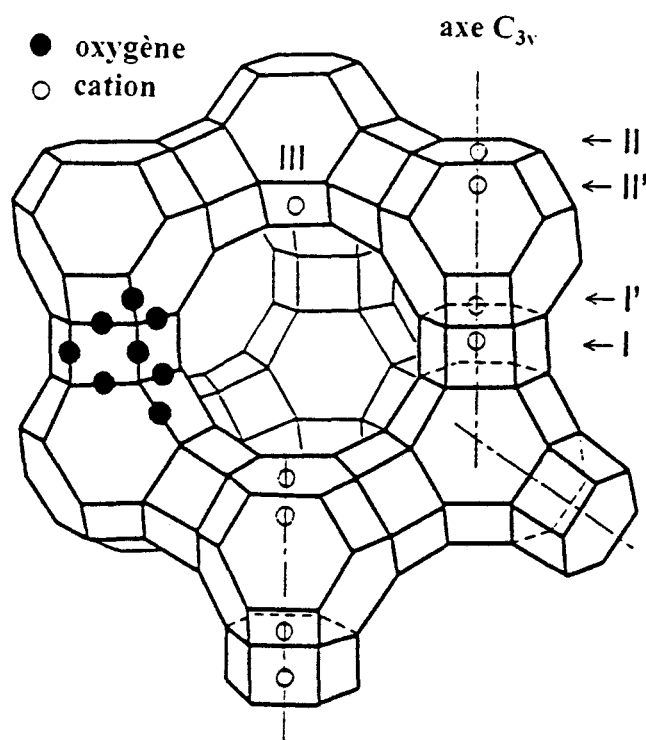


figure 4: localisation des sites cationiques.

Les cations extra-réseau sont très mobiles dans le réseau poreux ; ils effectuent des sauts de site en site selon un mouvement concerté et leur temps de résidence est inférieur à la microseconde à température ambiante [16]. Cependant, les variations de température n'affectent que peu la population moyenne par site, en particulier chez les zéolithes faujasites

déshydratées. Le tableau 1 présente la répartition des cations dans les zéolithes Na₅₆FAU [17], K₅₆FAU [18] et Na₈₈FAU [19] entièrement déshydratées. La multiplicité, la population et le taux d'occupation de chaque site y sont précisés. Le site II' est inoccupé dans tous les cas.

	site I (16) ^a	site I' (32) ^a	site II (32) ^a	site III (96) ^a	maille	référence
Na ₅₆ FAU	7,1 44%	18,6 58%	32,2 100%	-	57,9	[17]
K ₅₆ FAU	5,4 34%	18,1 57%	26,8 84%	-	50,3	[18]
Na ₈₈ FAU	2,9 18%	29,1 91%	31,0 97%	29,8 31%	92,8	[19]

(^a) multiplicité du site

tableau 1: multiplicité et occupation des sites cationiques.

Comme on peut l'observer, la distribution des cations sur les différents sites de la maille varie en fonction du nombre et de la nature des cations présents mais obéit à certaines règles. Ainsi, les sites adjacents I et I' séparés par la distance $\text{Na}^+(\text{I}) - \text{Na}^+(\text{I}') = 2,6\text{\AA}$ ne peuvent être simultanément occupés du fait de la répulsion cation-cation. Les sites de type II' sont vacants tandis que les sites de type II peuvent être considérés comme totalement occupés dans chacune des zéolithes aluminées. Le site supplémentaire de type III partiellement occupé apparaît dans la structure aluminée de plus faible rapport Si/Al.

Lors de son adsorption dans le volume poreux, une molécule est soumise au champ électrostatique induit par l'ensemble des charges du réseau mais principalement par celles de la surface interne de la supercavité, cations en site II et III. Les cations ont également un effet purement stérique et influent sur les propriétés de sélectivité et de diffusion notamment par le diamètre des fenêtres. La figure 5 montre à titre de comparaison la densité

en cations et le volume poreux délimité dans la supercavité des zéolithes FAU, K_{56} FAU, Na_{56} FAU et Na_{85} FAU. Un cation plus gros tel que le potassium est déplacé de façon significative vers l'intérieur de la supercage par rapport au cation sodium [20]. Les schémas tiennent compte des rayons ioniques relatifs des cations. L'occupation partielle des sites III n'est par contre pas respectée.

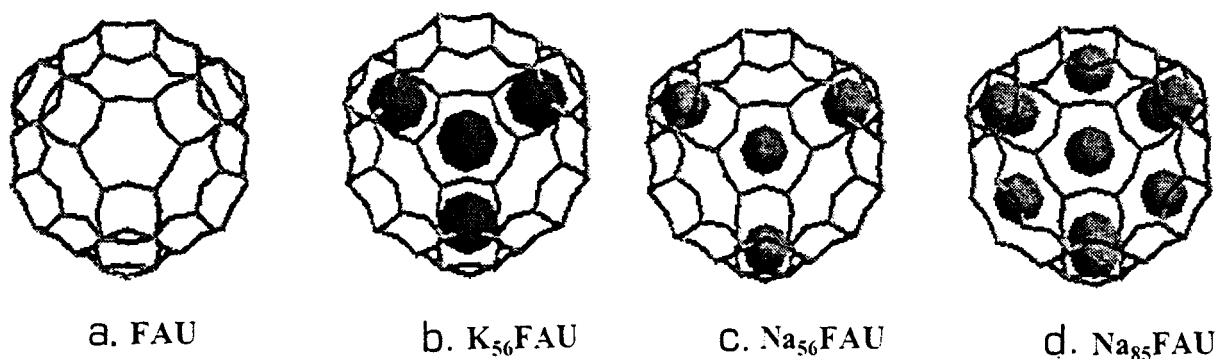


figure 5: la supercavité des zéolithes FAU (a), K_{56} FAU (b), Na_{56} FAU (c) et Na_{85} FAU (d).

I-3-2- La zéolithe faujasite protonée

Même à température ambiante, les protons sont mobiles dans le réseau et se comportent de façon identique aux cations par sauts corrélés entre oxygènes voisins. Le temps de résidence moyen du proton sur son site est évalué à 10^{-3} - 10^{-4} seconde à température ambiante [21,22].

On dénombre deux types de groupements hydroxyles en fonction de leur localisation et de leur accessibilité aux molécules adsorbées [23,24] :

- les groupements hydroxyles relatifs aux oxygènes de type O_1 (et O_4) pointent vers l'intérieur de la supercavité (et de la cavité prismatique),
- les groupements hydroxyles relatifs aux oxygènes de type O_2 et O_3 pointent dans la cage sodalite.

L'affinité relative du proton pour les différents types d'oxygène obéit à la séquence $O_1 > O_3 > O_2$ en fonction d'échanges progressifs proton /cation.

La représentation indiquant la numérotation des différents types d'oxygènes porteurs est donnée en figure 6.

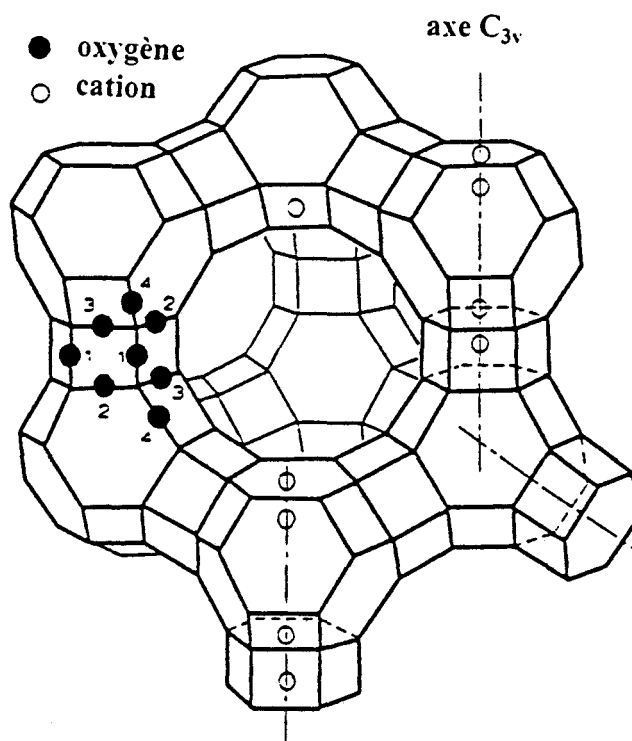


figure 6: localisation des oxygènes de type O_1 à O_4 .

La localisation des atomes légers dans les structures cristallographiques est difficile par les méthodes de diffraction des rayons X [25] tandis que le développement de la diffraction de neutrons permet d'obtenir directement la localisation des protons dans la zéolithe totalement déshydratée [26,27]. Les résultats sont indiqués dans le tableau 2 pour la zéolithe de composition $\text{Na}_3\text{H}_{53}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}$ (Si/Al=2,43).

	site O ₁ ^b (96) ^a	site O ₂ ^b (96) ^a	site O ₃ ^b (96) ^a	site O ₄ ^b (96) ^a	maille	site Na(I) ^c (16) ^a
$\text{Na}_3\text{H}_{53}\text{FAU}$ [27]	28,6 30%	9,5 10%	15,0 16%	0 0%	53,1	3,0 19%

(^a) multiplicité du site

(^b) sites des groupements hydroxyles

(^c) site cationique résiduel

tableau 2: localisation des groupements hydroxyles.

Les distances O-H sont des distances typiques à savoir 0,83Å, 1,02Å et 0,98Å pour les distances O₁-H, O₂-H et O₃-H respectivement. Le site de localisation préférentielle des protons est le site O₁ avec un taux d'occupation de 30% ce qui correspond à un nombre de trois à quatre protons par supercavité. Ces protons sont directement accessibles aux molécules adsorbées dans la supercage et sont de plus considérés comme les sites de Brønsted les plus acides [28].

I-4- La zéolithe de type A

La zéolithe de type A se différencie de la faujasite par un assemblage cubique et non plus tétraédrique des blocs Sodalite élémentaires [29] (figure 7).

Une zéolithe de type A est utilisée occasionnellement au cours de l'étude en tant que matrice dispersive. En effet, le diamètre de ses pores variant de 3Å à 5Å, l'accès aux cavités est interdit à l'ensemble des molécules organiques de notre étude. Sa texture, ses propriétés de diffusion de la lumière et son inertie chimique en font un matériau de choix comme diluant de la zéolithe faujasite et de ses molécules piégées ou des composés purs microcristallins.

La composition élémentaire de la forme sodique est la suivante :

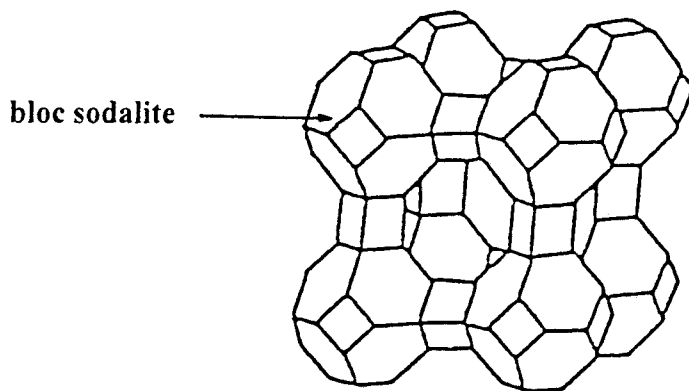
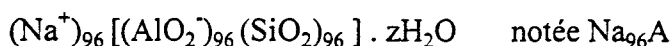


figure 7: arrangement cubique des blocs sodalite dans la zéolithe Na₉₆A.

I-5- Propriétés spectroscopiques des zéolithes faujasites déshydratées

Nous serons amenés, dans le second chapitre, à présenter les différentes méthodes spectroscopiques utilisées dans le but de la caractérisation des molécules adsorbées à l'état fondamental ainsi que des états excités et espèces transitoires intrazéolithes photoinduits. Il s'avère avant tout nécessaire de connaître la contribution spectrale apportée par le seul matériau hôte selon les mêmes méthodes d'investigation spectroscopique et dans les mêmes conditions d'acquisition. C'est le sujet du paragraphe suivant.

I-5-1- Spectrométries électroniques

- Absorption électronique UV-visible

Il n'existe pas de référence bibliographique cohérente relative à l'absorption électronique des zéolithes faujasites. Aussi, présentons-nous en figure 8 les spectres d'absorption électronique dans le domaine 200-700nm des différentes zéolithes étudiées. Ils sont obtenus selon la technique de réflexion diffuse sur des échantillons déshydratés et calcinés (atmosphère inerte). Compte tenu de la référence utilisée (cf paragraphe I-2-2, chapitre 2), la zéolithe FAU purement silicique, caractérisée par un rapport Si/Al = 1000, apparaît peu absorbante. Une augmentation de la teneur en aluminium provoque par contre une absorption intense dans l'ultraviolet. En conséquence, les spectres caractéristiques des molécules adsorbées dans les différentes zéolithes sont obtenus en plaçant en référence la zéolithe déshydratée et calcinée de même nature.

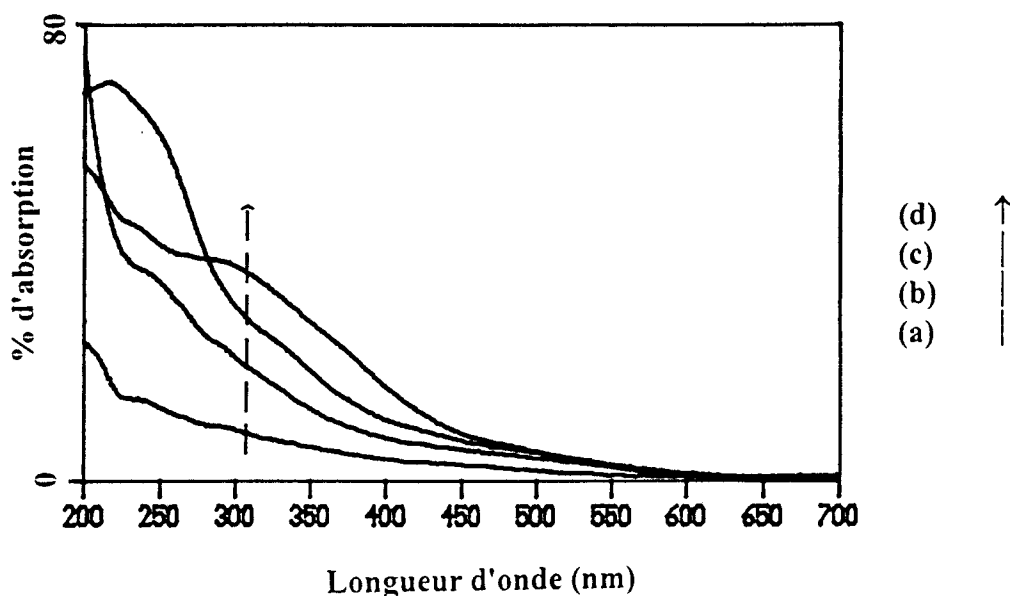


figure 8: spectres d'absorption UV-visible des zéolithes FAU (a), $Na_{85}FAU$ (b), $H_{56}FAU$ (c), $Na_{56}FAU$ (d).

- Emission de fluorescence

Les illuminations sous laser des zéolithes ont pour réputation de provoquer une émission de fluorescence intense de la part des matériaux commerciaux bruts et particulièrement de la part des zéolithes activées par déshydratation sous vide ou sous argon à haute température. Ce phénomène est le fait d'impuretés organiques, présentes à l'état de traces, et fortement fluorescentes sous impact laser. Celui-ci peut être minimisé par l'exposition prolongée au rayonnement laser d'une radiation fortement énergétique telle que la raie à 457,9nm [30]. Cette méthode ne permet cependant pas une suppression suffisante de la fluorescence et ne peut être appliquée au cas de l'adsorption d'espèces sensibles aux effets thermiques locaux du rayonnement [31]. Il s'avère donc nécessaire de procéder à l'élimination préalable des impuretés par calcination du matériau selon un protocole précis développé dans

le chapitre 2. Ce traitement chimique adapté et des conditions *in situ* sévères permettent de faire diminuer jusqu'à un taux acceptable l'émission de fluorescence extrinsèque de la zéolithe calcinée et déshydratée pour une gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. En effet, aucun fond de fluorescence n'est observé sous excitation à 1,06µm lors des expériences de spectrométrie Raman par Transformée de Fourier. De même, sous impulsion laser (20ns) à 248nm ou 351nm, l'intensité de fluorescence est très faible et nous assure de la qualité du traitement de calcination.

I-5-2- Spectrométries de vibration

- Diffusion Raman

Si la diffusion Raman des zéolithes fait l'objet de nombreuses études depuis vingt ans [32-34], l'obtention de spectres significatifs d'échantillons parfaitement déshydratés est récente [35]. De façon générale, les vibrations du réseau faujasite déshydraté présentent des sections efficaces Raman de très faible intensité et notamment très inférieures à celles des molécules susceptibles de pénétrer dans le volume poreux ; cette particularité devient un avantage et fait de la diffusion Raman une technique particulièrement appropriée à l'étude vibrationnelle des espèces adsorbées.

- Absorption infrarouge par réflexion diffuse

Etant donné la nature pulvérulente et les propriétés hautement diffusantes du matériau faujasite, nous utilisons la technique de Réflexion Diffuse Infrarouge par Transformée de Fourier ou DRIFTS. L'utilisation d'une cellule adaptée aux conditions *in situ* permet l'analyse sur le domaine spectral 4000-1000cm⁻¹.

L'absorption infrarouge est très sensible aux groupements hydroxyles. De très nombreuses études, basées sur le développement des bandes relatives aux modes d'élongation de la fonction hydroxyle, ont été menées en vue de la localisation des protons dans les zéolithes acides [23,24]. Dans le cas de la zéolithe protonée déshydratée, elles mettent en évidence les modes d'élongation $\nu(\text{OH})$ de différents sites de Brønsted situés dans les cavités du volume poreux :

- les groupements hydroxyles relatifs aux oxygènes de type O_1 (et O_4) sont caractérisés par une bande à haute fréquence (notée HF, high-frequency) à 3640cm^{-1} ; les protons correspondants pointent vers l'intérieur de la supercavité (et de la cavité hexagonale),

- les groupements hydroxyles relatifs aux oxygènes de type O_2 et O_3 sont caractérisés par une bande à basse fréquence (notée LF, low-frequency) située à 3550cm^{-1} ; les protons correspondants pointent dans la cage sodalite.

Les vibrations fondamentales caractéristiques du squelette aluminosilicate ou vibrations d'élongation asymétriques $\nu(\text{Si}, \text{Al-O})$ apparaissent dès 1300cm^{-1} . Les modes relatifs à la "respiration" des fenêtres et aux mouvements de translation des cations extra-réseau n'appartiennent pas, quant à eux, à la région spectrale accessible.

En conclusion, le spectre infrarouge d'une zéolithe faujasite déshydratée présente une absorption intense en deçà de 1300cm^{-1} qui rend difficilement exploitable ce domaine spectral pour l'étude des molécules adsorbées.

I-5-3- Résonance Paramagnétique Electronique

La Résonance Paramagnétique Electronique, technique exclusivement sensible aux porteurs de spin, est utilisée pour la caractérisation d'espèces radicalaires stabilisées par le réseau zéolithique. Les spectres RPE de certaines zéolithes déshydratées et calcinées font apparaître des signaux caractéristiques d'impuretés métalliques tel que le cation manganèse Mn^{2+} haut spin à très faible teneur (quelques p.p.m.). La faible concentration de ces impuretés nous autorise à les exclure des processus chimiques et photochimiques des molécules adsorbées.

I-5-4- Absorption électronique transitoire

Les états et espèces transitoires des molécules adsorbées sont créés sous impulsion laser (20ns, $4mJ/cm^2$) à 248nm ou 351nm. Dans ces conditions d'excitation et quelle que soit la zéolithe, un signal d'absorption est observé dans l'ultraviolet dont l'intensité est inférieure à 3% et la durée de l'ordre d'une microseconde. Ainsi, par son intensité et sa durée, la contribution de la matrice zéolithique ne perturbe généralement pas le signal d'absorption transitoire de l'espèce adsorbée étudiée.

Il est à signaler que lors d'une exposition UV d'une zéolithe aluminée avec une énergie supérieure à 5eV ($\lambda < 248nm$), on assiste à l'ionisation de la zéolithe. L'électron généré est "solvaté" dans la matrice zéolithique sous la forme d'un agrégat d'ions alcalins qui, isolé, constitue un centre coloré [36]. Le signal d'absorption relatif à la photoionisation de la zéolithe, attendu aux alentours de 500nm, n'est pas observé dans le cas présent du fait de l'énergie d'irradiation utilisée ($\lambda = 248nm$ ou 351nm selon la molécule étudiée).

II-Les espèces adsorbées : les molécules polycycliques azotées et carbonylées

Les molécules étudiées sont de deux natures différentes : il s'agit d'une part du biphényle et des hétérocycles azotés, les 2,2'- et 4,4'-bipyridines, d'autre part de composés aromatiques carbonylés, la benzophénone et le benzile. Leurs dimensions moléculaires leur assurent un libre accès et une diffusion au sein du volume poreux dans la structure faujasite. De plus, ces molécules ont fait l'objet de nombreuses études quant à leur comportement photophysique et photochimique en solution.

Après une justification du choix des molécules étudiées, nous présentons une synthèse des études conformationnelles expérimentales et théoriques de chaque espèce dans son état fondamental sous l'intitulé "Structures et conformations moléculaires". Enfin, nous exposons les principales connaissances sur la réactivité photoinduite des molécules en solution ainsi que sur la caractérisation des états excités et intermédiaires réactionnels.

II-1- Choix des molécules étudiées

II-1-1- Le biphényle et les hétérocycles azotés

Les hétérocycles azotés dérivés de la pyridine constituent des agents chélatants typiques des ions métalliques de transition (fer, ruthénium, rhénium, osmium...). Des complexes tels que $(\text{NH}_3)_5 \text{Ru}^{\text{II}} \text{L}^{2+}$ ou $[(\text{NH}_3)_5 \text{Ru}^{\text{II}}]_2 \text{L}^{4+}$, où L est un ligand polypyridine, présentent des bandes d'absorption électronique caractéristiques attribuées à des transferts de charge du Métal vers le Ligand (M.L.C.T.). Le ligand semble être à l'origine de ces propriétés

qui seraient susceptibles d'être mises à profit dans des processus de conversion et de stockage de l'énergie solaire mais aussi en catalyse d'oxydation [37-40].

Alors que le comportement photophysique et photochimique relatif à ces complexes de transfert de charge donne lieu à une littérature abondante, les ligands libres n'ont été que plus rarement étudiés. Les dérivés azotés présentent pourtant une réactivité photochimique propre rencontrée tant dans les domaines chimiques que biologiques. Par exemple, les sels diquaternaires N,N'-dialkyles de la 4,4'-bipyridine, plus connus sous la dénomination de viologènes, constituent des herbicides puissants et sont utilisés parallèlement comme indicateurs de réaction d'oxydoréduction [40-46]. Ces différentes fonctions sont attribuées à la réduction réversible du dication en son radical cation fortement coloré et de grande stabilité en atmosphère inerte.

Les hétérocycles azotés étudiés, 2,2'- et 4,4'- bipyridines, possèdent une réactivité photochimique spécifique due à la présence de la paire d'électrons libres sur l'atome d'azote et constituent un modèle simple pour l'étude de la photoréactivité de la fonction imine $>C=N-$ dans les composés aza-aromatiques. Cette spécificité n'existe pas dans le biphenyle. Celui-ci est choisi pour son analogie structurale avec les bipyridines étudiées et possède par ailleurs une photochimie simplifiée au regard de celle des bipyridines. G. Buntinx et O. Poizat ont entrepris depuis plusieurs années au Laboratoire l'étude de molécules aromatiques dérivées du biphenyle et tout particulièrement de la réactivité photochimique des bipyridines, phénylpyridines et bipyrimidines dans des solvants organiques. Ils ont notamment proposé les mécanismes de photoréduction de ces composés par les amines et les alcools sur la base de l'analyse conjointe de résultats d'absorption électronique transitoire et de spectroscopie

Raman de résonance résolue à l'échelle de la nano/microseconde [47-50]. Actuellement, ces études se poursuivent à l'échelle de la picoseconde.

II-1-2- La benzophénone et le benzile

La formule moléculaire de la benzophénone ou diphénylcétone est $C_6H_5-C(O)-C_6H_5$. Cette molécule est couramment utilisée en tant que photosensibilisateur. Dans son premier état excité triplet, elle est connue pour être hautement électrophile et représenter un intermédiaire clef dans une grande variété de réactions photochimiques. La photoréduction par les amines est un exemple de telles réactions dont le processus est clairement élucidé et les caractéristiques spectrales et structurales des intermédiaires réactionnels parfaitement répertoriées [51].

Le benzile ou diphényléthanedione est un composé aromatique α -dicarbonylé de formule moléculaire $C_6H_5-C(O)-C(O)-C_6H_5$. Il constitue un photoinitiateur typique de polymérisation par voie radicalaire utilisé notamment dans les réactions de condensation vinylique. La grande flexibilité de la molécule conduit à de multiples conformations en solution ainsi qu'à de nombreuses transitions de phase à l'état solide. De la même façon, ses propriétés photophysiques et photochimiques sont originales du fait des différentes géométries possibles et de la variabilité de l'interaction entre les deux groupements cétoniques. Ces dernières sont à l'origine de nombreux travaux portant sur la structure moléculaire du benzile, aussi bien dans l'état fondamental que dans les premiers états réactifs S_1 et T_1 [52]. L'étude de cette molécule a fait l'objet d'une thèse effectuée au LASIR par N. Locoge-Karbowski (1992) dans le but de la caractérisation structurale des intermédiaires réactionnels mis en jeu dans les

processus photochimiques du benzile, premier état triplet T_1 , état résonant T_n , radical cétyle et radical anion par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps [53].

La benzophénone et le benzile apparaissent a priori comme des molécules "sondes" intéressantes du volume intrazéolithe par l'intermédiaire de leurs vibrateurs carbonyles. En particulier, dans le cas du benzile, on peut s'attendre à ce que les deux vibrateurs carbonyles en position alpha se prêtent à des couplages vibrationnels intramoléculaires et intermoléculaires spécifiques de l'adsorption au sein du volume poreux.

II-2- Structures et conformations moléculaires

II-2-1- Le biphényle et les 2,2'- et 4,4'- bipyridines

Les molécules de bipyridines et de biphényle présentent la possibilité de rotation autour de la liaison centrale joignant les deux cycles. La conformation de minimum d'énergie adoptée par la molécule libre résulte du compromis entre des effets antagonistes :

- la possibilité de délocalisation intercycle des électrons π fait tendre à la coplanéité de l'ensemble de la molécule,
- la répulsion de van der Waals entre atomes d'hydrogène en position ortho tend à une configuration perpendiculaire des deux cycles,
- dans le cas particulier de la 2,2'-bipyridine, la liaison hydrogène entre l'atome d'azote d'un cycle et l'hydrogène en ortho du second cycle stabilise la conformation *trans-plan*.

Les interactions intermoléculaires sont à prendre en compte pour la conformation privilégiée dans les états condensés.

- *Le biphényle*

Voici une représentation de la structure de la molécule isolée dans sa conformation la plus stable. A noter qu'il faut ajouter aux dimensions moléculaires indiquées, deux fois le rayon de van der Waals de l'atome d'hydrogène, soit $2 \times 1,2\text{\AA}$:



Il est depuis longtemps connu que la conformation moléculaire du biphenyle est différente selon l'état physique du composé. La molécule présente une configuration gauche à l'état gazeux ($\theta = 42^\circ$) [54], en solution ou à l'état fondu ($\theta = 20$ à 35°) [55-58]. Une structure gauche est également suggérée pour l'espèce placée dans une matrice d'argon à basse température [59]. Pour l'état cristallin, les données de diffraction de rayons X sur poudre ou monocristal indiquent une structure rigoureusement plane à température ambiante [60,61] et à 110K [62], même si un mouvement de large amplitude est présagé autour de la liaison centrale. Lorsque la température est abaissée, le cristal subit une transition de phase autour de 40K et la molécule adopte une structure décalée dans laquelle $\theta = 10^\circ$ d'après les résultats de diffraction de neutrons [63].

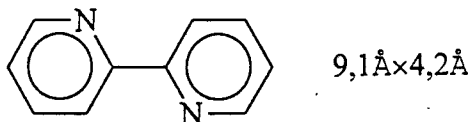
	gaz [54]	solution [55-58]	solide [60-62]
θ	42°	20-35°	0°

Le problème de l'étude conformationnelle du biphenyle, lié à la rotation autour de la liaison intercycle, a suscité de nombreuses investigations, tant théoriques qu'expérimentales, depuis plusieurs dizaines d'années. En raison de la répulsion stérique des atomes d'hydrogène en position ortho de la liaison centrale, une conformation décalée est légitimement attendue pour la molécule isolée ; elle est effectivement observée en solution mais avec un angle dièdre toujours inférieur à celui estimé en phase gazeuse. D'autre part, et contrairement à ce qui pouvait être envisagé, la coplanéité observée à l'état solide n'est pas le fait d'une quelconque possibilité de résonance entre les deux cycles : la distance intercycle carbone-carbone observée par diffraction de rayons X est de 1,506Å ce qui suggère un ordre de liaison proche de l'unité [62]. La longueur de cette liaison est même supérieure à celle observée dans l'état libre, soit 1,49Å, alors que la possibilité de délocalisation y est maximum [54]. La coplanéité des deux cycles est donc essentiellement due aux interactions

intermoléculaires de type van der Waals liées à l'effet de cohésion de la molécule dans la maille cristalline et qui viennent compenser les tensions internes de la molécule.

La conformation de plus grande stabilité et l'estimation de la barrière de rotation du biphényle est le sujet de multiples études théoriques *ab-initio* [64-67], semi-empirique [68-71] et de mécanique moléculaire [72-74]. Nous retenons pour exemple les résultats d'un calcul *ab initio* récent SCF (base STO-3G) selon lequel la géométrie de minimum d'énergie où $\theta=38^\circ$ est respectivement stabilisée de $2,1\text{kcal.mol}^{-1}$ et $2,4\text{kcal.mol}^{-1}$ à partir des conformations coplanaire et perpendiculaire [67]. Ainsi, même si les valeurs de θ diffèrent selon la méthode théorique de calcul, la conformation d'équilibre est gauche et un mouvement d'interconversion autour de l'angle de minimum d'énergie est attendu à température ambiante.

- La 2,2'-bipyridine

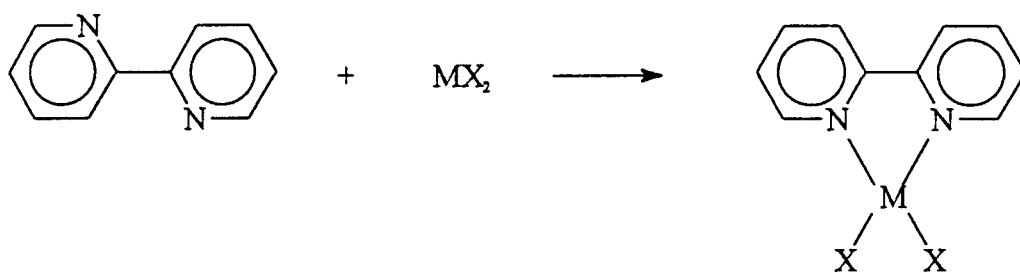


Du fait de la présence de l'atome d'azote en position ortho sur chaque cycle, les contraintes stériques entre les deux hétérocycles sont bien moindres dans la 2,2'-bipyridine que dans le biphényle. La molécule connaît par ailleurs la possibilité de rotation isomérique *trans-cis* autour de la liaison intercycle.

Aucune donnée structurale concluante n'est à ce jour disponible concernant la molécule à l'état gazeux [75,76]. Les auteurs concluent à une conformation quasi-*trans* ou *transoïd* (180° - 163°) en solution à l'issue d'études de RMN du proton [77] tandis qu'une configuration *trans*-plane de symétrie moléculaire C_{2h} est mise en évidence en phase solide

[78]. Dans le cristal, on peut considérer que la molécule est constituée de deux systèmes résonants indépendants : les longueurs des liaisons et les paramètres géométriques des hétérocycles sont en accord avec les données expérimentales de la pyridine et la liaison intercycle possède un fort caractère de simple liaison avec une longueur de 1,50Å. Ainsi, et contrairement au biphényle, les forces intramoléculaires sont peu affectées dans le cristal et la 2,2'-bipyridine présente une conformation analogue en solution et en phase solide.

La molécule possède par ailleurs une fonction α -diimine qui dans sa conformation *cis* est connue pour former des chélates métalliques dont la stabilité peut être attribuée à divers effets de rétrocoordination d'orbitales d du métal vers les orbitales π^* du ligand avec formation d'un métallacycle à cinq chaînons. La complexation de la 2,2'-bipyridine avec un sel métallique M(II) conduit à :



où $\text{M} = \text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}$

La coordination de l'ion métallique contraint alors à une conformation *cis*-plan. En particulier, d'après une étude de diffraction des rayons X du complexe $\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2$, la liaison intercycle mesure 1,479Å et l'angle dièdre θ de la liaison centrale est inférieur à 5° [79].

Plusieurs études théoriques concernent le calcul de l'énergie de la molécule en fonction de la rotation autour de la liaison centrale [80-82]. Selon les résultats d'une étude *ab initio*, la courbe d'énergie en fonction de l'angle dièdre θ comporte un minimum attendu pour

la configuration *trans*-plan ($\theta = 180^\circ$) ainsi qu'un puits prononcé ($\Delta E = 1,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$) correspondant à une stabilisation d'une forme *cisoid* caractérisée par $\theta = 40^\circ$. La barrière de rotation d'isomérisation *trans-cis* est évaluée à 5 kcal.mol^{-1} [80].

En milieu acide, la 2,2'-bipyridine se protone dans l'état fondamental pour conduire au cation N-monohydrogène 22BPYH⁺ et au dication N,N'-dihydrogène 22BPYH₂²⁺ en fonction des conditions de pH, les pKa des formes mono et diprotonée étant respectivement évalués à 4,25 et -0,2 [83]. En raison de l'encombrement stérique apporté par les atomes d'hydrogène sur les hétéroatomes, une conformation *transoid* fortement inclinée est observée par diffraction de rayons X pour le dication ($\theta = 148,5^\circ$) [84] en accord avec les résultats d'une étude théorique *ab initio* avec une base STO-3G ($\theta = 138,1^\circ$) [85]. Le cation N-monohydro adopterait au contraire une conformation *cis*-coplanaire permettant un mouvement de transfert du proton entre les deux hétéroatomes [86]. D'après les résultats cristallographiques du cation perchlorate 2,2'-bipyridinium de formule [22BPYH⁺, ClO₄⁻], l'angle dièdre entre les cycles pyridinique et pyridinium est de $16,6^\circ$ [87].

- La 4,4'-bipyridine



La conformation adoptée par la 4,4'-bipyridine est gouvernée par des phénomènes analogues à ceux de la molécule de biphenyle. Une étude de diffraction électronique en phase gazeuse estime l'angle dièdre intercycle à $37,2^\circ$, valeur extrêmement proche de celle observée pour le biphenyle [88]. La liaison intercycle mesurée à $1,465 \text{ \AA}$ est légèrement inférieure à la longueur classiquement retenue pour une liaison C(sp²)-C(sp²) ($1,479 \text{ \AA}$). L'étude des spectres

de RMN du proton obtenus dans différents solvants conclue à une structure fortement inclinée que les auteurs envisagent d'attribuer à une rotation aisée autour de la liaison centrale [89,90], la barrière de rotation estimée est de $4,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [91].

On relève de nombreuses études théoriques concernant les isomères de rotation de la molécule libre [95-100]. Des calculs *ab initio* sur la base STO-3G faits dans l'approximation d'un rotor rigide (la longueur de liaison intercycle est fixée à $1,50\text{\AA}$) indiquent respectivement des barrières $E(\theta=0^\circ)$ et $E(\theta=90^\circ)$ de $2,6\text{kcal.mol}^{-1}$ et $2,5\text{kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la structure de minimum d'énergie obtenue pour $\theta = 40,8^\circ$ [100].

En conclusion, résultats expérimentaux et théoriques concordent sur le fait que la molécule isolée dans son état fondamental peut être considérée comme constituée de deux cycles pyridine indépendants liés par une simple liaison dans une conformation fortement inclinée.

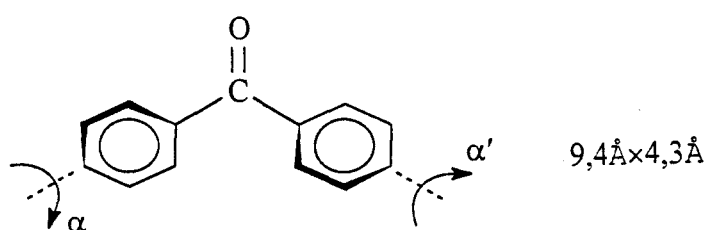
A notre connaissance, aucune détermination structurale n'a été faite à ce jour sur la 4,4'-bipyridine à l'état solide tandis que le dication 1,1'-diméthyl-4,4'-bipyridinium, communément appelé méthylviologène, est tel que les deux cycles pyridine sont coplanaires dans le cristal [92]. L'effet du champ cristallin sur la géométrie moléculaire de la 4,4'-bipyridine est inconnu et l'hypothèse d'une conformation plane peut être faite. Enfin, à l'état de complexe métallique, les deux cycles pyridine sont en rotation de 40° l'un par rapport à l'autre [93,94] ou peuvent être rendus coplanaires [95].

En solution aqueuse acide, la 4,4'-bipyridine se protone dans l'état fondamental pour former le dication N,N'-dihydrogène 44BPYH₂²⁺ ($\text{pK}_{a1} = 3,2$) et/ou le cation

N-monohydrogeno 44BPYH⁺ (pK_{a2} = 4,8) selon le pH [101,102]. S'il n'existe pas d'étude structurale en solution du sel diquatenaire de l'espèce 44BPYH₂²⁺, il est établi que le 4,4'-bipyridinium chlorocuprate de formule [44BPYH₂²⁺, Cu₂Cl₆²⁻] est plan à l'état cristallin [103]. La géométrie optimale de la molécule isolée selon une étude *ab initio* avec la base STO-3G est obtenue pour $\theta \approx 45^\circ$ et la barrière de rotation est évaluée à 1,4kcal.mol⁻¹ [104,105]. On ne relève par contre aucune étude expérimentale ou théorique relative à l'espèce N-monohydrogéo.

II-2-2- La benzophénone et le benzile

- La benzophénone



La conformation observée pour la molécule libre relève d'un compromis entre la répulsion stérique des hydrogènes en position ortho des deux cycles benzéniques, la tendance pour l'angle central (C-C(O)-C) à préserver une valeur proche de 120° et la stabilisation par délocalisation du système π sur le fragment cétonique et le cycle adjacent.

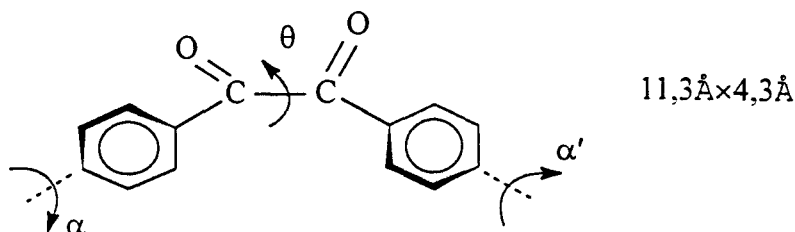
La structure de la molécule à l'état solide est connue [106,107] : chaque cycle benzénique est incliné symétriquement hors du plan d'un même angle $\alpha = \alpha'$ formé par le groupement carbonyle et le carbone du cycle voisin. Cette conrotation abaisse la symétrie moléculaire à C₂, l'axe binaire passant par la liaison carbonyle. La valeur de l'angle α est estimée à 30,5°, l'angle (C-C(O)-C) mesure 122° tandis que les liaisons C=O et C₆H₅-C(O)

sont respectivement évaluées à 1,23Å et 1,49Å. Les groupements phényles sont quant à eux rigoureusement plans.

S'il n'apparaît pas d'étude systématique de la molécule en phase gazeuse, de nombreuses méthodes expérimentales ont permis l'étude de sa conformation en solution ou à l'état fondu. Les valeurs de l'angle caractéristique α sont comprises entre 30° et 42° : la plus forte valeur est donnée par des mesures du moment dipolaire et de la constante de Kerr [108], la plus faible estimation est obtenue par RMN du ^{13}C [109].

Par ailleurs, quelle que soit l'approche quantique envisagée, les calculs d'optimisation de géométrie moléculaire confirme la symétrie C_2 . Les méthodes semi-empiriques de type MNDO prédisent un angle de conrotation nettement supérieur à la valeur expérimentale de la phase solide, entre 70 et 90° [110]. C'est une conséquence connue de ces approximations qui, lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes conjugués, introduisent des contributions relatives aux énergies de conjugaison et de répulsion stérique incorrectes. Des traitements de la conformation de la molécule par la méthode de Hückel étendue mènent à la prédiction d'une valeur remarquablement proche de la valeur expérimentale disponible, soit 38°, qui laisse à penser qu'une faible perturbation est apportée par les forces de cohésion dans le cristal [111]. Une étude plus rigoureuse *ab initio* avec la base STO-3G conduit à une valeur analogue égale à 32° [112] ; les barrières de rotation $E(\alpha=0^\circ)$ et $E(\alpha=90^\circ)$ sont respectivement estimées à 8,0kcal.mol⁻¹ et 5,9kcal.mol⁻¹ par rapport à la conformation d'énergie minimum.

- Le benzile



Les deux molécules les moins volumineuses de la famille des α -dicétones, glyoxal HC(O)-C(O)H et biacétyl $\text{CH}_3\text{-C(O)-C(O)-CH}_3$, sont planes en raison du gain de stabilité apporté par la délocalisation des électrons π dans le système α -dicétonique [113,114] [115]. La situation est différente pour le benzile dont les cycles benzéniques apportent un facteur d'encombrement stérique non négligeable et introduisent la possibilité d'une délocalisation électronique élargie avec le fragment dicétonique. Des mesures du moment dipolaire indiquent en effet que la molécule en solution peut être assimilée à deux fragments benzoyles plans et indépendants en quasi-libre rotation autour de la liaison intercarbonyle centrale [116,117]. Aussi la conjugaison entre les fonctions carbonyles se trouve-t-elle affaiblie par la forte conjugaison au sein de chaque fragment benzoyle.

Plus précisément, des études de diffraction électronique en phase gazeuse à 175°C , de diffraction des rayons X à l'état solide et des mesures du moment dipolaire et de la constante de Kerr en solution, ont permis de préciser la structure géométrique de la molécule en fonction de son état physique. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant où :

- θ est l'angle de torsion entre les axes des deux liaisons cétoniques,
- α et α' sont les angles dièdres entre le cycle benzénique et le groupement cétonique adjacent.

	gaz [118]	solution [119,120]	solide [121,122]
θ	117°	$95-97^\circ$	$108-111^\circ$
$\alpha=\alpha'$	10°	5°	$6,5-6,9^\circ$

Les deux groupements benzoyles sont pratiquement plans et perpendiculaires entre eux. La longueur importante de la liaison centrale C(O)-C(O) par rapport à celle de la liaison C₆H₅-C(O), respectivement égales à 1,546Å et 1,488Å en phase gaz et à 1,533Å et 1,486Å à l'état solide, souligne encore l'effet de déconjugaison partielle des deux fonctions carbonyles. Par ailleurs, une configuration *trans*-plan est suggérée dans le cas du benzile dans des matrices à géométrie contraignante telles que les cristaux de stilbène ou les verres de méthylcyclohexane [123,124].

L'utilisation des outils de la chimie quantique ne donne pas pour le moment de résultats satisfaisants en accord avec la géométrie expérimentale. Ceci est le fait des trois degrés de liberté de rotation de la molécule et de la gestion pour le moins difficile des effets de la délocalisation π étendue [125].

II-3- Comportement photophysique et photochimique des molécules en solution

II-3-1- Niveaux d'énergie et mécanismes de conversion d'énergie d'une molécule

La figure 9 présente le diagramme énergétique et les mécanismes de conversion d'énergie d'une molécule excitée isolée. Les processus radiatifs sont indiqués en traits pleins, les processus non radiatifs le sont en pointillés.

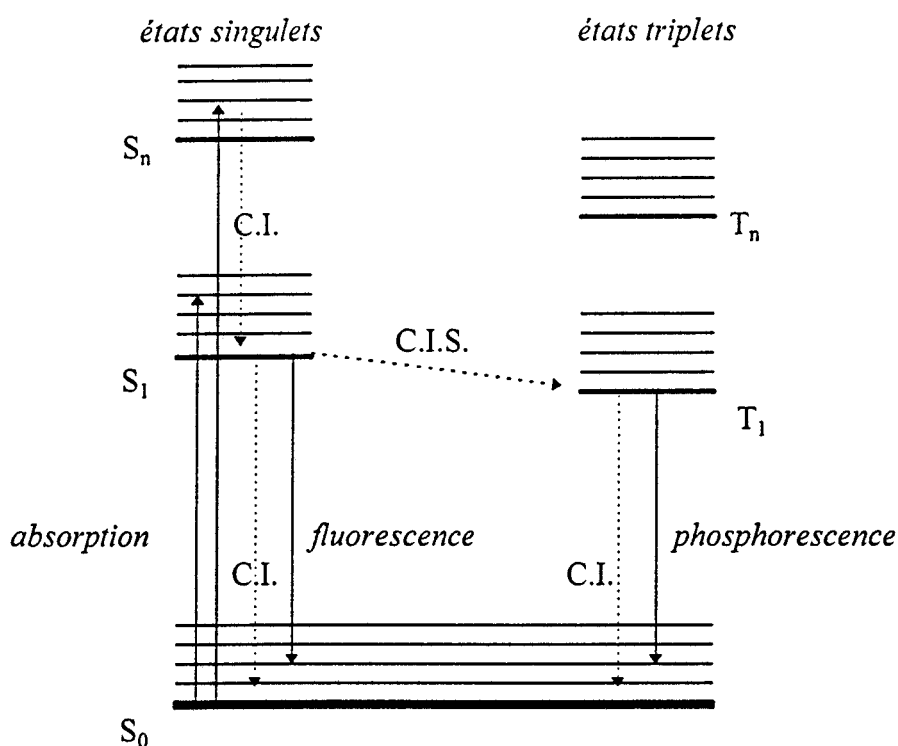


figure 9: Diagramme de Jablonski des niveaux énergétiques d'une molécule excitée isolée.

Lors de l'absorption d'un photon par une molécule, cette dernière se trouve portée depuis l'état fondamental S_0 dans un état excité, état vibronique de S_1 ou état singulet supérieur S_n . La relaxation de S_n vers S_1 est très rapide et obéit à un processus non radiatif. Le

premier état singulet S_1 évolue au cours du temps selon des processus qui dépendent à la fois des caractéristiques physiques et chimiques de la molécule et de son environnement (solvant ou autres réactifs).

En l'absence de réaction chimique, différentes voies de désactivation sont envisageables à partir du premier état excité singulet S_1 :

- une relaxation radiative vers l'état S_0 ou émission de fluorescence,
- une conversion interne non radiative vers S_0 , notée C.I.,
- enfin, une inversion de spin ou conversion intersystème, notée C.I.S., conduisant au premier état triplet T_1 ($v = 0$).

La conversion radiative $T_1 \rightarrow S_0$ ou phosphorescence est interdite par le spin ce qui explique la longue durée de vie généralement observée pour le premier état triplet T_1 , très souvent de l'ordre de la microseconde ou supérieure en solution et à température ambiante.

En présence d'espèces réactives ou de molécules de solvant, des produits de photoionisation et de photoréduction sont par exemple susceptibles d'être générés à partir, le plus souvent, des premiers états réactifs S_1 et T_1 .

II-3-2- Le biphényle et les 2,2'- et 4,4'-bipyridines

- les états photophysiques

En solution, le biphényle et ses dérivés hétérocycliques présentent une bande d'absorption intense $S_n \leftarrow S_0$ dans la région de l'ultraviolet 220-300nm [126,99]. De façon générale, la photolyse à 248nm ou 266nm de ces molécules placées dans un solvant apolaire

conduit au peuplement significatif du premier état excité triplet T_1 . Cet état T_1 est créé par absorption résonante $S_n \leftarrow S_0$ suivie d'une conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$.

Dans le cyclohexane, le premier état triplet T_1 est caractérisé par une forte bande d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ située dans l'ultraviolet dont les maxima sont respectivement observés à 370nm, 355nm et 340nm dans le cas du biphényle, de la 2,2'-bipyridine et de la 4,4'-bipyridine [127-129]. Il décline selon une cinétique mono-exponentielle dont la durée de vie naturelle estimée est présentée dans le tableau 3 [130]. L'état singulet précurseur S_1 ne peut être mis en évidence à l'échelle de temps d'analyse de la nanoseconde du fait de sa durée de vie (tableau 3) [131-133].

	$\tau(S_1)$	$\tau(T_1)$
biphényle	16 ns ^a [131]	130 μ s ^a [132]
2,2'-bipyridine	50-80 ps ^b [133]	100 μ s ^a [130]
4,4'-bipyridine	10-70 ps ^b [133]	70 μ s ^a [130]

(^a) solant apolaire et aprotique

(^b) en fonction de la nature du solvant

tableau 3: durée de vie des premiers états singulet et triplet.

Dans un solvant polaire tel que l'acétonitrile, la photolyse du biphényle conduit également à la formation du radical cation $BP^{+\bullet}$ dont le spectre électronique présente deux maxima à 380nm et 690nm [134]. La photoionisation n'est pas observée dans le cas des 2,2'- et 4,4'-bipyridines.

- la photoréduction par les alcools

De façon générale, on assiste à la photoréduction des bipyridines dans des solvants donneurs d'atome d'hydrogène. Dans le cas particulier de la 4,4'-bipyridine, notée

44BPY, Elisei et al. mettent en évidence la désactivation de l'état triplet et la formation de l'espèce neutre N-monohydro 44BPYH[•] par transfert d'hydrogène à partir du propan-2-ol, du tert-butyl alcool ou du cyclohexane [129]. Des études par spectroscopie Raman de résonance résolue dans le temps viennent confirmer le résultat obtenu dans les différents alcools et indiquent que l'arrachement d'hydrogène peut également se produire à partir du diéthyl éther ou du tétrahydrofurane [135]. Lors de la photolyse de la 2,2'-bipyridine dans le cyclohexane, Harriman observe les formations du premier état triplet et du radical neutre 22BPYH[•] et propose un mécanisme d'arrachement d'hydrogène du solvant par l'état excité singulet S₁ de la molécule [136].

En solution alcoolique, la photolyse de la 4,4'-bipyridine mène à la formation première du radical neutre 44BPYH[•] ($\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}, 530\text{nm}$) via le premier état excité triplet par transfert direct d'un atome d'hydrogène du solvant en position alpha de la fonction hydroxyle vers un atome d'azote de la bipyridine. Le radical neutre donne naissance à l'espèce neutre N,N'-dihydro 44BPYH₂ d'une part et à l'espèce protonée 44BPYH₂⁺⁺ ($\lambda_{\text{max}} = 375\text{nm}, 580\text{nm}$) d'autre part. La première espèce provient de la dismutation de deux radicaux 44BPYH[•], la deuxième correspond à la protonation du radical neutre par une nouvelle molécule de solvant [137,130]. Un second mécanisme de formation du radical neutre fait intervenir l'état singulet S₁ de la 4,4'-bipyridine et l'assistance d'une liaison hydrogène avec le solvant sous la forme initiale ¹44BPY*...H-OR. Le mécanisme détaillé vient d'être analysé au Laboratoire par absorption transitoire subpicoseconde et est sujet à publication [133]. Le schéma réactionnel récapitulatif de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine dans les alcools est donné sur le schéma 1.

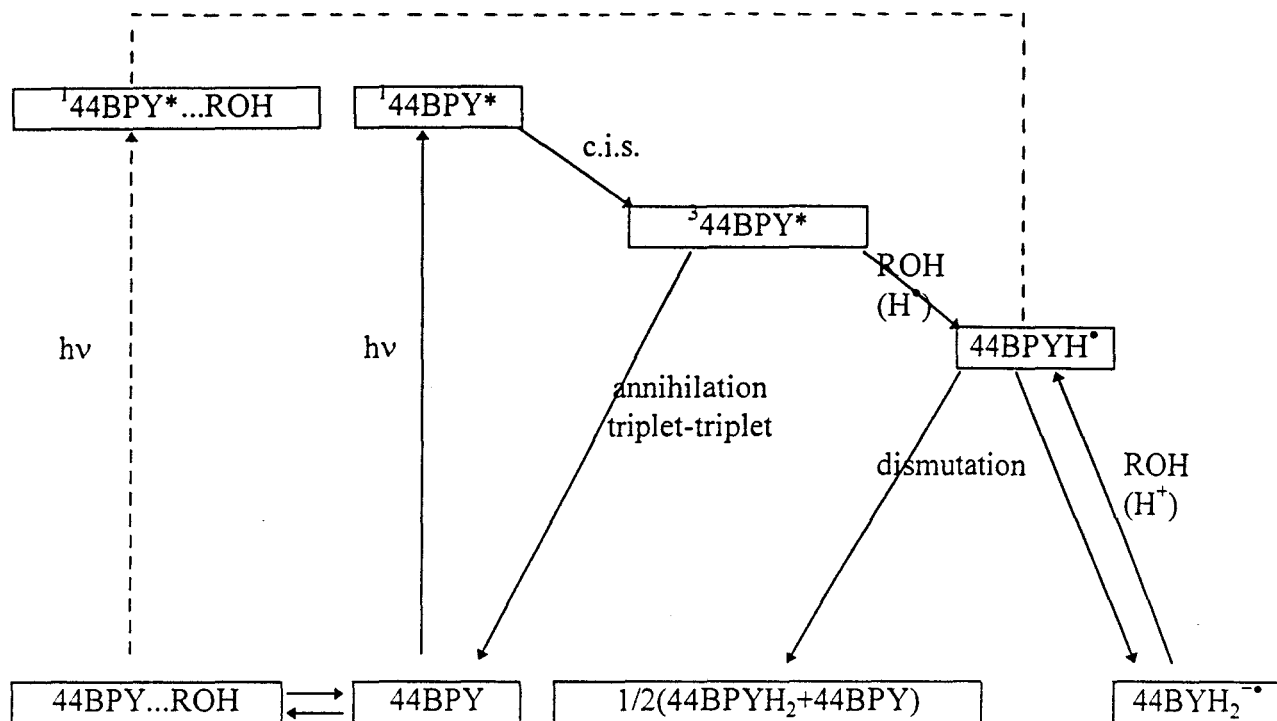


schéma 1: schéma réactionnel proposé pour la photoréduction de la 4,4'-bipyridine par les alcools ROH.

La photolyse à 248nm de la 2,2'-bipyridine en solution dans les alcools conduit à l'état triplet T_1 et au radical $22BPYH^\bullet$ ($\lambda_{max} = 365nm, 540nm$) [130]. Contrairement à la réactivité observée dans le cas de la 4,4'-bipyridine, il semble que l'espèce neutre $22BPYH^\bullet$ soit uniquement formée à partir de l'état singulet [130].

- la photoréduction par les amines

En présence de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane (noté DABCO), l'état triplet T_1 de la 4,4'-bipyridine, formé par excitation photolytique à 248nm dans l'acétonitile, est désactivé pour conduire majoritairement au radical anion $44BPY^{\bullet-}$ ($\lambda_{max} = 385nm, 570nm$) et dans une moindre mesure à la forme protonée du radical anion, le radical N-hydro $44BPYH^\bullet$.

($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}, 530\text{nm}$). En présence de triéthylamine (notée TEA), l'état triplet est également photoréduit pour conduire aux deux mêmes espèces mais en proportions relatives inverses. Dans ce cas, on observe une désactivation partielle du radical neutre par dismutation et génération de l'espèce 44BPYH_2 [130].

L'analyse cinétique effectuée par absorption transitoire et diffusion Raman de résonance résolue dans le temps suggère la formation intermédiaire d'une paire d'ions à l'état triplet, ou complexe de transfert de charge $^3[44\text{BPY}^{\bullet-}, \text{amine}^{\bullet+}]^*$, non observée à l'échelle de la nanoseconde et se désactivant selon trois processus compétitifs :

- une dissociation en ions libres solvatés,
- un transfert de proton intra-paire conduisant au radical N-hydro et favorisé par la très forte basicité du radical anion ($\text{pKa}(44\text{BPY}^{\bullet-}/44\text{BPYH}^{\bullet}) > 14$) [138],
- enfin, un transfert d'électron inverse avec retour aux espèces initiales.

Le premier processus est dominant en présence de DABCO car la structure pontée et rigide du radical cation de cette amine n'est pas favorable à un don de proton ultérieur [139] tandis que le second est majoritaire en présence de TEA dont le radical cation est connu pour être relativement acide. Ainsi, le mécanisme de la réactivité de la fonction imine dans les solvants aprotiques est-il similaire à celui établi pour la photoréduction des cétones par les amines [140-142]. Une quatrième voie de désactivation est obtenue dans les solvants protiques par transfert de proton externe : la formation d'une liaison hydrogène avec le solvant à l'intérieur de la paire d'ions favorise une protonation directe [130]. L'ensemble du mécanisme de photoréduction de la 4,4'-bipyridine en solution par les amines est récapitulé sur le schéma 2.

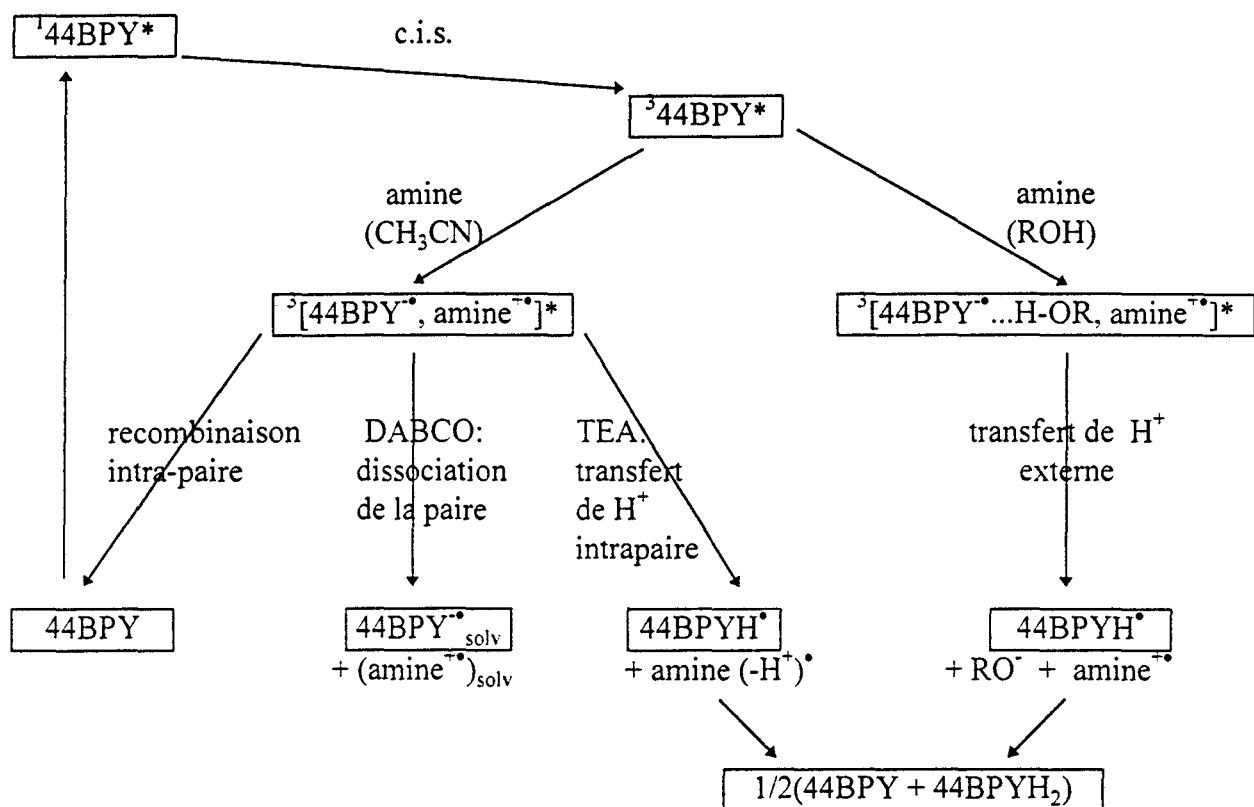
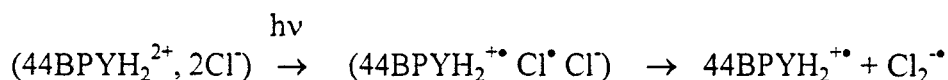


schéma 2: schéma réactionnel proposé pour la photoréduction de la 4,4'-bipyridine par les amines dans l'acétonitrile et dans les solvants protiques ROH.

L'étude de la photoréduction de la 2,2'-bipyridine par les amines mène à des résultats similaires à ceux obtenus dans le cas de la 4,4'-bipyridine : on observe la désactivation rapide de l'état triplet T_1 par transfert d'électron de la part de l'amine et l'apparition du radical anion $22\text{BPY}^{\bullet-}$ ($\lambda_{\text{max}}=390\text{nm}$, épaulement 360-370nm, 540 et 580nm) dans le cas du DABCO et du radical neutre 22BPYH^{\bullet} ($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, 460-480nm) dans le cas de TEA ($\text{pKa} (22\text{BPY}^{\bullet-}/22\text{BPYH}^{\bullet}) > 14$ [143]). Un schéma réactionnel de photoréduction analogue à celui présenté pour la 4,4'-bipyridine peut être reproduit pour la 2,2'-bipyridine dans les solvants protiques et aprotiques [144].

-milieu HCl/H₂O

En milieu HCl/H₂O à pH=1, la 4,4'-bipyridine est essentiellement présente sous sa forme diprotonée et la photolyse menée à 266nm conduit alors à la forme réduite, le radical cation 44BPYH₂^{•+} ($\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}, 580\text{nm}$) [145]. Ce résultat est en accord avec l'observation rapportée par Bruin et al. selon laquelle l'espèce 44BPYH₂²⁺ est réduite par exposition à la lumière solaire [146]. Le mécanisme est probablement identique à celui mis en évidence par Ebbensen et al. dans le cas de la photoréduction du dichlorure du méthylviologen [MV²⁺, 2Cl⁻] dans l'eau [147]. Il implique un transfert d'électron de la part du contre-ion et peut s'énoncer comme suit :



Des résultats identiques sont observés en Raman de résonance dans les solutions H₂SO₄/H₂O [145]. Ils indiquent que la conformation et la configuration électronique du radical cation sont insensibles à la nature du contre-ion. Ce résultat suggère que les ions 44BPYH₂^{•+} et Cl₂^{•-} produits dans la réaction proposée sont effectivement dissociés.

Concernant la 2,2'-bipyridine en milieu acide, la réduction conduit à l'espèce 22BPYH₂^{•+} (375nm, 410-430nm) [143,148]. Le mécanisme n'est pas élucidé.

II-3-3- La benzophénone et le benzile

- les états photophysiques

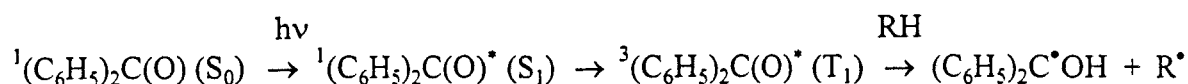
Le spectre d'absorption $S_n \leftarrow S_0$ des cétones aromatiques se présente généralement sous la forme d'une bande de type $\pi^* \leftarrow n$ de faible intensité dans le visible et d'une bande de type $\pi^* \leftarrow \pi$ de plus forte intensité dans l'ultraviolet. La photolyse menée à 351nm conduit au peuplement significatif du premier état excité triplet T_1 de nature $n\pi^*$ avec un rendement de conversion intersystème supérieur à 90% [149,150]. La durée de vie de l'état T_1 est de l'ordre de la microseconde à température ambiante [151,152]. Le spectre d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ est caractérisé dans le domaine du visible par un maximum d'absorption respectivement situé aux environs de 520nm et 480nm pour la benzophénone et le benzile [153,152]. Le premier état triplet est hautement électrophile et très réactif vis à vis des processus d'arrachement d'atome d'hydrogène (H^\bullet) ou de photoréduction par des donneurs d'électron.

- mécanismes de photoinitiation par photoréduction

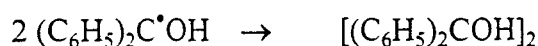
De nombreuses études ont été entreprises dans le but de comprendre le mécanisme de photoinitiation de la polymérisation radicalaire par les cétones aromatiques et il semble bien établi que l'amorçage photoinduit résulte de l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'un agent co-initiateur, alcool ou amine, par l'état triplet de la cétone.

Plus précisément, le processus de photoréduction à partir de molécules donneuses d'atome d'hydrogène, notamment alcools et éthers, conduit au radical cétyle de la cétone via

le premier état triplet T_1 . Le schéma simplifié correspondant est écrit dans le cas de la benzophénone [154] :

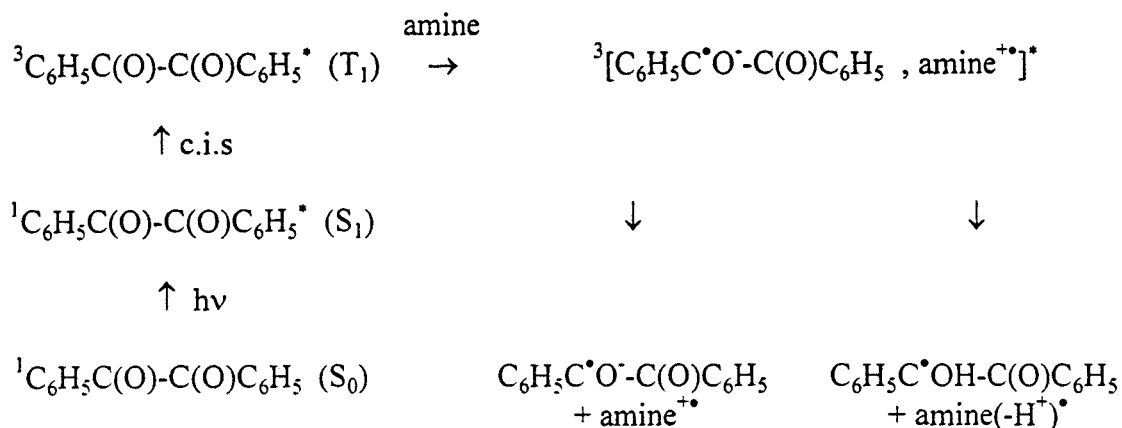


Le radical cétyle de la cétone ainsi formé évolue par dismutation ou dimérisation vers des photoproduits stables selon :



Dans le cas du benzile, il n'est pas établi avec certitude si la réaction résulte d'un mécanisme monophotonique à partir du premier état triplet ou d'un processus biphotonique à partir d'un état triplet supérieur T_n [155].

Les cétones aromatiques sont également aisément photoréduites par des donneurs d'électron tels que les amines. Le mécanisme réactionnel général résulte d'un transfert de charge initial à partir de la paire d'électrons non liants de l'azote vers l'oxygène du groupement cétonique conduisant à la formation d'un exciplexe. Celui-ci évolue par dissociation en ions libres solvatés pour mener au radical anion de la cétone. Lorsque l'amine réductrice possède un atome d'hydrogène en position α de l'atome d'azote, un transfert de proton est susceptible de succéder au transfert d'électron pour conduire à la formation du radical cétyle. Dans tous les cas, il apparaît que la formation du radical anion (dissociation de la paire d'ions) et du radical cétyle (transfert de proton intra-paire) sont en compétition, les proportions relatives de ces deux produits dépendant de la polarité du solvant, de la structure et du pouvoir réducteur de l'amine [156]. Dans le cas du benzile, on peut écrire :



Le radical cétyle et le radical anion de la benzophénone présentent respectivement des maxima d'absorption à 545nm et à 625nm [153]. Dans l'éthanol, le radical cétyle et le radical anion du benzile sont quant à eux respectivement caractérisés dans le domaine du visible par des maxima d'absorption à 500nm et 540nm [152]. En milieu aprotique, l'absorption visible du radical anion de chacune des deux cétones est fortement déplacée vers le rouge aux environs de 700nm.

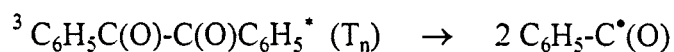
- *mécanisme de photofragmentation*

La photofragmentation des cétones aromatiques est très certainement la première réaction initiatrice de radicaux libres qui vient à l'esprit, même si son importance effective dans les procédés industriels est très discutable. Encore appelée clivage α ou photodissociation de type Norrish I, elle intervient après excitation à l'état triplet et peut être schématisée comme suit :

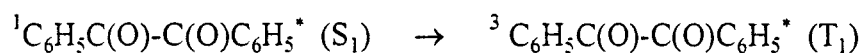


La coupure homolytique n'est pas observée pour la benzophénone du fait de la force de la liaison cycle-carbonyle. Dans le cas du benzile, le clivage α à partir du premier

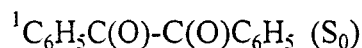
état triplet est endothermique d'environ 15kcal.mol^{-1} puisque l'énergie de l'état T_1 est estimée à 51kcal.mol^{-1} tandis que l'énergie de la liaison C(O)-C(O) est d'environ 66kcal.mol^{-1} [157-160]. Une expérience de double irradiation résolue dans le temps démontre que la coupure homolythique a lieu dans un état triplet supérieur T_n peuplé selon un processus diphotonique [161,162] :



↑ $h\nu$



↑ $h\nu$



Le radical benzoyle est caractérisé par une absorption électronique intense à 370 nm et par un second maximum aux environs de 470nm [163].

Conclusion

Les zéolithes de type faujasite constituent un milieu réactionnel organisé, rigide et photochimiquement stable, adapté à l'étude de la photoréactivité du biphenyle, des 2,2'- et 4,4'-bipyridines, de la benzophénone et du benzile. En effet, la structure faujasite présente un réseau tridimensionnel de cages interconnectées dont le diamètre interne (12,5Å) et la taille des fenêtres d'accès (8Å) permettent l'adsorption et la migration des molécules organiques étudiées ainsi que la coadsorption avec des espèces réductrices telles que le méthanol, le 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane et la triéthylamine. Les procédés de synthèse de ces matériaux poreux préservent la structure faujasite pour une composition variant quasi-continuellement d'une zéolithe purement silicique à une zéolithe pour laquelle Si/Al = 1. Pour notre part, nous utilisons les structures faujasites définies par les rapports Si/Al égaux à 1,26, 2,43 et 1000 correspondant aux compositions élémentaires $M_{85}FAU$, $M_{56}FAU$ et FAU. De plus, les cations Na^+ compensateurs de charge issus de la synthèse sont facilement échangeables par d'autres cations et donnent lieu à des environnements moléculaires variés. L'échange Na^+ , H^+ représente un cas très particulier puisque le proton est un réactif à part entière. Enfin, les propriétés optiques et spectroscopiques des faujasites déshydratées sont compatibles avec les contraintes des techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des espèces organiques adsorbées. Par ailleurs, les caractéristiques structurales du matériau poreux et des molécules étudiées sont acquises et nous permettent d'entreprendre l'étude théorique de l'adsorption des espèces organiques piégées.

Les molécules polycycliques azotées et carbonylées étudiées possèdent des propriétés spectroscopiques (UV-visible, Raman et IR) bien connues et caractéristiques de la

conformation moléculaire dans l'état fondamental. Elles présentent un comportement photophysique et photochimique très riche en solution impliquant des transferts d'atome d'hydrogène, de proton, d'électron et d'énergie. De plus, les propriétés spectroscopiques transitoires en solution (Raman de résonance, absorption UV-visible, fluorescence, RPE...) des espèces de courte durée de vie intervenant dans ces processus sont généralement connues.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] Breck D.W., Zeolites molecular Sieves, J. Wiley Interscience, Londres, 1974
- [2] Loewenstein W., Am. Mineral., 1954, 39, 92
- [3] Shannon R.D., Acta Crystallogr., 1976, Sect. A, 32,751
- [4] Hseu T., Ph.D. Thesis, University of Washington, University microfilm n°73-13835, Ann Arbor, MI, 1972
- [5] Delprato F., Delmotte L., Guth J.L., Huve L., Zeolites, 1990, 10, 546
- [6] Baur W.H., Am. Mineral., 1964, 49, 697
- [7] Shannon R.D., J. Phys. Chem., 1985, 89, 4778
- [8] Karge H.G., Beyer H.K., Zeolites chemistry and catalysis, 1991, 43
- [9] Corma A., J. Catal., 1989, 120, 78
- [10] Ward J.W., J. Catal., 1968, 10, 34
- [11] Eulenberger G.R., Shoemaker D.P., Keil J.G., J. Phys. Chem., 1967, 71(6), 1813
- [12] Reed T.B., Breck D.W., J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5972
- [13] Mortier W.J., Van Den Bossche E., Uytterhoeven J.B., Zeolites, 1984, 4, 41
- [14] Adams J.M., Haselden D.A., Hewat A.W., J. Solid State Chem., 1982, 44, 245
- [15] Forano C., Slade R.C.T., Andersen E.K., Andersen I.G.K., Prince E., J. Solid State Chem., 1989, 82, 95
- [16] Carru J.C., Thèse de doctorat, Lille , 1986
- [17] Fitch A.N, Jobic H., Renouprez A., J. Phys. Chem., 1986, 90, 1311
- [18] Eulenberger G.R., Schoemaker D.P., Keil J.G., J. Phys. Chem., 1967, 71, 1812
- [19] Olson D.H., Zeolites, 1995, 15, 439
- [20] Uytterhoeven L., Dompas D., Mortier W.H., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1992, 88(18), 2753
- [21] Stevenson R.L., J. Catal., 1971, 21, 113
- [22] Freude D., Oehme W., Schmiedel H., Staudte B., J. Catal., 1974, 32, 137
- [23] Ward J.W., J. Catal., 1969, 9, 225
- [24] Jacobs P.A., Uytterhoeven J.B., J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, 1973, 69, 359
- [25] Olson D.H., Dempsey E., J. Catal., 1969, 13, 221
- [26] Jirack Z., Vratislav S., Bosacek V., J. Phys. Chem. Solids, 1980, 41, 1089
- [27] Czjzek M., Jobic H., Fitch A.N., Vogt T., J. Phys. Chem., 1992, 96, 1535
- [28] Mortier W.J., Schoonheydt R.A., Prog. Solid State Chem., 1986, 16, 86
- [29] Gramlich V., Meier W.M., Z. Kristallogr., 1971, Bd 133, S 134
- [30] Dutta P.K., Zaykovski R.E., Zeolites, 1988, vol 8, 179
- [31] Denneulin E., Thèse de Doctorat, Lille, 1988

- [32] Dutta P.K., Shieh D.C., Puri M., *J. Phys.Chem.*, **1987**, 91, 2332
- [33] Dutta P.K., Twu J.J., *J. Phys.Chem.*, **1991**, 95, 2408
- [34] Dutta P.K., Del Barco B., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 354
- [35] Boulet H., Brémard C., Le Maire M., *J. Raman Spectrosc.*, **1992**, 23, 421
- [36] Blake N.P., Stucky G.D., *J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **1995**, 21, 299 et références citées
- [37] Kalyanasundaram K., *Coord. Chem. Rev.*, **1982**, 46, 159
- [38] DeArmond M.K., Hanck K.W., Wertz D.W., *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 64, 65
- [39] Junis A., Balzani V., Barigelletti F., Champagna S., Belser P., von Zelewsky A., *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 84, 85
- [40] Gratzel A., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 376
- [41] Summers L.A., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1984**, 35, 281
- [42] Summers L.A., « *The Bipyridinium Herbicides* », Academic Press, London, **1980**
- [43] Darwent J.R., Kalyanasundaram K., Porter G., *Proc. R. Soc. (London)*, **1980**, Ser.A, 373, 179
- [44] Willner I., Laane C., Otros J., Calvin M., *Adv. Chem. Ser.*, **1982**, 177, 71
- [45] Whitten D.G., Russel J.C., Schnell, R.H., *Tetrahedron*, **1982**, 38, 2455
Whitten D.G., Russel J.C., Schnell, R.H., *Acc. Chem. Res.*, **1980**, 13, 83
- [46] Kalyanasundaram K., « *Photochemistry in Microheterogeneous system* », Academic Press, Orlando, **1987**
- [47] Buntinx G., Poizat O., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 2153
- [48] Buntinx G., Poizat O., *Laser Chem.*, **1990**, 10, 333
- [49] Buntinx G., Valat P., Wintgens V., Poizat O., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 9347
- [50] Buntinx G., Poizat O., Valat P., Wintgens V., Righini R., Foggi P., *J. Chim. Phys.*, **1993**, 90, 1733
- [51] Cohen S.G., Parola A., Parsons Jr. G.H., *Chem. Rev.*, **1973**, 73, 141
- [52] Sasaki Y., Hamaguchi H-O., *Spectrochim. Acta*, **1994**, 50A, 1475 et références citées
- [53] Locoge-Karbowski N., Thèse de Doctorat, Lille, **1992**
- [54] Bastiansen O., *Acta Chem. Scand.*, **1949**, 3, 408
- [55] Suzuki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1959**, 32, 1340
- [56] Schmid B.D., Brosa B., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 6267
- [57] Barret R.M., Steele D., *J. Mol. Struct.*, **1972**, 11, 105
- [58] Eaton V.J., Steele D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1973**, 69, 1601
- [59] Le Gall L., Susuki S., *Chem. Phys. Lett.*, **1977**, 46, 467
- [60] Trotter J., *Acta Crystallogr.*, **1961**, 14, 1135
- [61] Hargreaves A., Rizvi S.H., *Acta Crystallogr.*, **1962**, 15, 365

- [62] Charbonneau G.-P., Delugeard Y., *Acta Crystallogr., sect. B*, **1976**, B32, 1420
- [63] Cailleau H., Baudour J.L., Zeyen C.M.E., *Acta Crystallogr., sect. B*, **1979**, B35, 426
- [64] Almlof J., *Chem. Phys.*, **1974**, 6, 135
- [65] McKinney J.D., Gottschalk C., Pedersen L., *J. Mol. Struct., Theochem*, **1983**, 104, 445
- [66] Häfelinger G., Regelmann C., *J. Comput. Chem.*, **1985**, 6, 368; **1987**, 8, 1057
- [67] Takei Y., Yamaguchi T., Osamura Y., Fuke K. Kaya K., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 577
- [68] Tinland B., *Theor. Chim. Acta*, **1968**, 11, 452
- [69] Gropen O., Seip H.M., *Chem. Phys. Lett.*, **1971**, 11, 445
- [70] Tajiri A., Takagaki S., Hatano M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1973**, 46, 1067
- [71] Janssen J., Lüttke W., *J. Mol. Struct.*, **1979**, 55, 265
- [72] Casalone G.L., Mariani C., Mugnoli A., Simonetta M., *Mol. Phys.*, **1968**, 15, 339
- [73] Allinger N.L., Sprague J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 3893
- [74] Stolevik R., Thingstad O., *J. Mol. Struct.*, **1984**, 106, 333
- [75] Almenningen A., Bastiansen O., *Skr. K. Nor. Vidensk. Selsk. Skr.*, **1958**, 4, 1
- [76] Bastiansen O., Traetteberg M., *Tetrahedron*, **1962**, 17, 147
- [77] Summers L.A., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1984**, 35, 281 et références citées
- [78] Merrit L.L., Schroeder E.D., Schroeder Jr., *Acta Crystallogr.*, **1956**, 9, 1981
- [79] Khan M. A., Tuck D.G., *Acta Crystallogr.*, **1984**, C40, 60-62
- [80] Agresti A., Bacci M., Castellucci E., Salvi P.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 89(4), 324
- [81] Barone V., Lelj F., Cauletti C., Novella Piancastelli M., Russo N., *Mol. Phys.*, **1983**, 49, 3, 599
- [82] Castellucci E., Angeloni L., Marconi G., Venuti E., Baraldi I., *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1740
- [83] Linnell R.H., Kaczmarczyk A., *J. Phys. Chem.*, **1961**, 65, 1196
- [84] Belin C., Rozière J., Potier J., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, B37, 1306
- [85] Hofmann H.J., Cimiraglia R., Tomasi J., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1986**, 139, 213
- [86] Gondo Y., Kanda Y., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1975**, 38, 1187
- [87] Lipkowski J., Sgarabotto P., Andreetti G.D., *Cryst. Struct. Commun.*, **1976**, 5, 931
- [88] Almenningen A., Bastiansen O., *K. Norske. Vidensk. Selsk. Skr.*, **1958**, 4
- [89] Spotswood T.M., Tanzer C.I., *Aust. J. Chem.*, **1967**, 20, 1227
- [90] Emsley J.W., Stephenson D.S., Lindo J.C., Lunazzi L., Pulga S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1975**, 14, 1541
- [91] Mangutova Y.S., Mal'tseva L.S., Kamaev F.G., Leont'ev B.V., Mikhamedkhanova S., Otroshchenko O.S., Sadykov A.S., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1973**, 7, 1510
- [92] Russel J.H., Wallwork S.C., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, B28, 1527
- [93] Stephens F.S., Vagg R.S., *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 42, 139
- [94] Bukowska-Strzyzewska M., Tosik A., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1982**, B38, 265, 950

- [95] Kubel F., Strahle J., Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem., **1982**, B37, 272
- [96] Galasso V., De Alti G., Bigotto A., Tetrahedron, **1971**, 27, 991
- [97] Bolotin A., Bolotin V.A., Gineityte V.L., Int. J. Quantum Chem., **1979**, 16, 839
- [98] Benedix R., Birner P., Birnstock F., Hennig H., Hofmann H.-J., J. Mol. Struct., **1979**, 51, 99
- [99] Barone V., Lelj F., Cauletti C., Piancastelli M.N., Russo N., Mol. Phys., **1983**, 49, 599
- [100] Barone V., Lelj F., Commisso L., Russo N., Cauletti C., Piancastelli M.N., Chem. Phys., **1985**, 96, 435
- [101] Krumholz P., J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 3487
- [102] Lavallee D.K., Fleisher E.B., J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 2583
- [103] Bukowska-Strzyzewska M., Tosik A., Pol. J. Chem., **1979**, 53, 2423
- [104] Hofmann H.J., Cimiraglia R., Tomasi J., J. Mol. Struct. (THEOCHEM), **1986**, 139, 213
- [105] Von Nagy-Felsobuki E., Chem. Phys. Lett., **1986**, 127, 245
- [106] Vul E.B., Lobanova G.M., Soviet Phys. Crystallogr., **1967**, 12, 355
- [107] Fleischer E.B., Sung N., Hawkinson S., J. Phys. Chem., **1968**, 72(12), 4311
- [108] Gore P.H., John I.G., Ritchie G.L.D., Aust. J. Chem., **1980**, 33, 2181
- [109] Buchanan G.W., Montaudo G., Finocchiaro, Can. J. Chem., **1973**, 51, 1053
- [110] Weitzel K.M., Bässler H., J. Chem. Phys., **1986**, 84, 1590
- [111] Hoffman R., Swenson J.R., J. Phys. Chem., **1970**, 74, 415
- [112] Schaefer T., Penner G.h., J. Chem. Phys., **1986**, 85, 6249
- [113] Kuchitsu K., Fukuyama T., Morino Y., J. Mol. Struct., **1968**, 1, 463
- [114] Durig J.R., Tong C.C., Li Y.S., J. Chem. Phys., **1972**, 57, 4425
- [115] Danielson D.D., Hedberg K., J. Am. Chem. Soc., **1979**, 101, 3730
- [116] Caldwell C.C., Le Fevre R.J.W., J. Chem. Soc., **1939**, 1614
- [117] Leonard N.J., Blout E.R., J. Am. Chem. Soc., **1950**, 72, 484
- [118] Shen Q., Hagen K., J. Phys. Chem., **1987**, 91, 1357
- [119] Cureton P.H., Le Fevre C.C., Le Fevre R.J.W., J. Chem. Soc. **1961**, 4447
- [120] Cumper C.W.M., Thurston A.P., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1972**, 106
- [121] Brown C.J., Sadanaga R., Acta Crystallogr., **1965**, 18, 158
- [122] Gabe E.J., Le Page Y., Lee F.L., Barclay L.R.C., Acta Crystallogr., sect. B, **1981**, B37, 197
- [123] Fang T.S., Brown R.E., Singer L.A., J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 116
- [124] Santhosh C., Mishra P.C., J. Photochem. and Photobiol., A: Chem, **1990**, 51, 245 et références citées
- [125] Bera S.C., Mukherjee R.K., Chowdhury M., Indian J. Pure Appl. Phys., **1969**, 7, 345
- [126] Wenzel. A., J. Chem. Phys., **1953**, 21, 403
- [127] Land E. J., Proc. R. Soc. London, Ser. A, **1968**, 305, 457

- [128] Saini R. D., Dhanya S., Battacharyya P. K., J. Photochem. Photobiol., **1988**, 43A, 91
- [129] Elisei F., Mazzucato U., Görner H., Schulte-Frohlinde D., J. Photochem. Photobiol., **1989**, 50A, 209
- [130] Poizat O., Buntinx G., Revue de l'Institut Français du pétrole, **1993**, 48, n°3
- [131] Berlman I.S., J. Phys. Chem., **1970**, 74, 3085
- [132] Heinzelmann W., Labhart H., Chem. Phys. Lett., **1969**, 4, 20
- [133] Buntinx G., Naskrecki R., Poizat O., J. Phys. Chem., *sous presse*
- [134] Arai S., Ueda H., Firestone R.F., Dorfman L.M., J. Chem. Phys., **1969**, 50, 1072
- [135] Poizat O., Buntinx G., Ventura M., Lautié M.F., J. Phys. Chem., **1991**, 95, 1245
- [136] Harriman A., J. Photochem., **1978**, 8, 205
- [137] Poizat O., Buntinx G., Valat P., Wintgens V., Bridoux M., J. Phys. Chem., **1993**, 97, 5905
- [138] Fessenden R. W., Neta P., Chem. Phys. Lett., **1973**, 18, 14
- [139] Griller D., Howard J. A., Mariott P. R., Scaiano J. C., J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 619
- [140] Cohen S.G., Chao H.M., J. Am. Chem. Soc., **1968**, 90, 165
- [141] Devadoss C., Fessenden R.W., J. Phys. Chem., **1990**, 94, 4550; *ibid.*, **1991**, 95, 7253
- [142] Miyasaka H., Morita K., Kamada K., Mataga N., Bull. Chem. Soc. Japan., **1990**, 63, 3385
- [143] Mulazzani Q.G., Emmi S., Fuochi P.G., Venturi M., Hoffman M.Z., Simic M.G., J. Phys. Chem., **1979**, 83, 1582
- [144] Buntinx G., Poizat O., Valat P., Wintgens V., Righini R., Foggi P., J. Chim. Phys., **1993**, 90, 1733
- [145] Poizat O., Ventura M., Buntinx G., Spectrosc. Lett., **1990**, 23, 701.
- [146] Bruin F., Heineken F. W., Bruin M., Zahlan A., J. Chem. Phys., **1962**, 36, 2783
- [147] Ebbesen T. W., Ferraudi G., J. Phys. Chem., **1983**, 87, 3717
- Ebbesen T. W., Manring L. E., Peters K. S., J. Am. Chem. Soc., **1984**, 106, 7400
- [148] Solar S., Radiat. Phys. Chem., **1985**, 26, 109
- [149] Bäckström H.L.J., Sandros K., Acta Chem. Scand., **1960**, 14, 48
- [150] Lamola A.A., Hammond G.S., J. Chem. Phys., **1965**, 43, 2129
- [151] Schuster D.I., Weil M.T., Topp M.R., Chem. Commun., **1971**, 1212 et références citées
- [152] Das P.K., Mohapatra G.K., Bhattacharyya J., Bandopadhyay J., Bera S.C., J. Photochem. Photobiol., **1987**, A40, 47
- [153] Mohapatra G.K., Das P.K., J. Phys. Chem., **1986**, 90, 3987
- [154] Beckett A., Porter G., Trans. Faraday Soc., **1963**, 59, 2038
- [155] Mukai M., Yamauchi S., Hirota N., J. Phys. Chem., **1989**, 93, 4411
- [156] Wagner P. J., Kemppainen A.E., J. Am. Chem. Soc., **1969**, 91, 3085
- [157] Herkstroeter W. G., Lamola A. A., Hammond G. S., J. Am. Chem. Soc., **1964**, 86, 4537

- [158] Richtol H. H., Belorit A., J. Chem. Phys., 1966, 48, 5475
- [159] Evans T. R., Leemakers P. A., J. Am. Chem. Soc., 1967, 89 (17), 4380
- [160] Huggenberger C., Lipscher J., Fischer H., J. Phys. Chem., 1980, 94, 3467
- [161] Mc Gimpsey W.G., Scaiano J.C., J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2179
- [162] Mc Gimpsey W.G. dans "Laser in Polymer Science and Technology", Fouassier J.P. et Rabek J.F. (eds) CRC Press, Inc., Boca Raton, 1990, vol II, p77
- [163] Huggenberger C., Lipscher J., Fischer H., J. Phys. Chem., 1980, 84, 3467

CHAPITRE 2
Techniques expérimentales et Modélisation moléculaire

I- Techniques expérimentales

Cette première partie est une présentation de l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude : échantillonnage, méthodes spectroscopiques de caractérisation des espèces adsorbées à l'état fondamental, production et caractérisation des états excités et des intermédiaires réactionnels dans le volume poreux par photolyse laser et absorption électronique transitoire en réflexion diffuse.

D'un point de vue pratique, la nature pulvérulente de l'échantillon (la taille moyenne des particules est de l'ordre de $2\mu\text{m}$) et la nécessité de travailler en l'absence rigoureuse d'eau contraignent à des méthodes d'échantillonnage et d'observation spécifiques que nous développons dans ce chapitre.

I-1- Adsorption et coadsorption

L'échantillonnage consiste en plusieurs étapes principales : le prétraitement de la zéolithe (déshydratation et calcination), le chargement en adsorbat, l'organisation adsorbat/adsorbant et le stockage de l'échantillon.

I-1-1- Les produits employés

- les zéolithes brutes

La zéolithe Na_{56}FAU est commercialisée par Union Carbide sous la dénomination LZ52, les zéolithes Na_{85}FAU et Na_{96}A nous ont gracieusement été fournies par le laboratoire de recherches de la Société CECA. Ces zéolithes aluminées n'ont pas subi d'échange supplémentaire au sodium avant utilisation. La zéolithe désaluminée de rapport $\text{Si}/\text{Al} = 1000$ provient de la Société Degussa Wessalith Day par l'intermédiaire de Monsieur J.P. Lelieur du Laboratoire. La valeur du rapport Si/Al a été confirmée par RMN du ^{29}Si .

- la zéolithe protonée

La faujasite protonée H_{56}FAU est obtenue par décomposition thermique à haute température de la forme $(\text{NH}_4)_{56}\text{FAU}$ correspondante. Cette dernière est commercialisée sous la dénomination LINDE LZ-Y62 par Strem Chemicals, Inc.

- la zéolithe échangée

L'échange ionique est mené à partir de la zéolithe sodique commerciale Na_{56}FAU et s'effectue en solution aqueuse contenant le sel du cation à introduire. En voici le protocole

succint dans le cas de l'échange Na^+ , K^+ : une prise d'essai de 5 grammes de la zéolithe sodique est placée dans une solution molaire de KCl et la solution obtenue est agitée durant 24 heures en maintenant la température à 40°C. La zéolithe est alors séparée par filtration et rapidement lavée à l'eau déminéralisée pour éliminer les chlorures en excès. L'échantillon est ensuite pré-séché à l'étuve à 60°C pendant une nuit puis déshydraté dans un four à 250°C pendant 4 heures. La procédure est renouvelée dans sa totalité au moins deux fois avec une solution fraîche de chlorure de potassium. L'analyse élémentaire révèle que l'échange ainsi réalisé peut être considéré comme total.

- les molécules organiques

Les molécules organiques sont des produits de Merck-Schuchardt. Les composés solides sont systématiquement tri-sublimés pour purification et élimination de l'eau d'hydratation puis conservés à l'abri de la lumière et de l'humidité. Le séchage des solvants est assuré sur tamis moléculaire sous atmosphère d'argon.

I-1-2- Déshydratation et calcination de la zéolithe

La déshydratation du matériau est l'étape préliminaire à toute expérience d'adsorption. En raison de sa petite taille et de sa forte polarité, la molécule d'eau est en effet spontanément fixée par la zéolithe et ce jusqu'à saturation du volume poreux. Les conditions de déshydratation doivent être sévères car des molécules d'eau résiduelles, même à l'état de traces dans le milieu, sont susceptibles de perturber la distribution des cations [1] ainsi que les mécanismes d'adsorption, de diffusion et de réactivité des espèces au sein du réseau. Dans le cas des expériences de diffusion Raman et d'absorption transitoire, il est également nécessaire

de supprimer les fonds intenses de fluorescence. Comme cela a été exposé dans le premier chapitre, ce phénomène parasite est le fait de traces organiques fortement fluorescentes sous l'impact laser. L'élimination en est effectuée par calcination sous oxygène à haute température [2].

Le protocole de déshydratation-calcination est le suivant : une prise d'échantillon d'un gramme de zéolithe brute est introduite dans un réacteur en quartz placé dans un four où la montée en température s'effectue selon une rampe de 60°C par heure. L'échantillon est maintenu à la température de 500°C pendant 15 heures sous courant continu d'oxygène de haute pureté puis longuement dégazé à température ambiante pour éliminer toute trace d'oxygène résiduel. Cette technique préserve la cristallinité du matériau et mène à une zéolithe activée parfaitement anhydre et exempte d'impuretés fluorescentes. Dès lors, tous les transferts et manipulations des échantillons sont effectués sous atmosphère inerte.

Il est à noter que le procédé industriel de désalumination le plus utilisé, appelé voie hydrothermale, consiste en la calcination de la forme ammonium ou protonée de la zéolithe à haute température et en présence de vapeur d'eau. Des précautions particulières doivent donc être prises dans le cas du prétraitement de la zéolithe acide commercialisée sous la forme ammonium afin d'éviter de reproduire les conditions de désalumination hydrothermale sous risque de former des espèces aluminées extra-réseau et de développer une acidité de type Lewis non souhaitée [3,4]. Dans ce but, la déshydratation est poursuivie durant trois heures à basse température (inférieure à 80°C) et sous vide secondaire (10^{-4} Pa) avant de débiter le traitement de calcination proprement dit.

I-1-3- Chargement et organisation adsorbat/adsorbant

Il était prévu que l'adsorption du composé organique s'effectue par sublimation au travers d'une paroi de verre frittée dans un réacteur en pyrex (figure 1). Selon cette méthode, la zéolithe prétraitée et le composé étant respectivement placés dans les compartiments supérieur et inférieur du réacteur, le matériau poreux est alors tout simplement imprégné par exposition à la tension de vapeur de la molécule [5]. Cette technique se révèle cependant trop longue dans notre cas car la tension de vapeur des molécules organiques étudiées est faible et un point de fusion peu élevé limite la possibilité d'un chauffage efficace. Nous procédons donc par simple "mélange mécanique" : zéolithe prétraitée et produit anhydre sont introduits tous deux dans la partie supérieure du réacteur sous atmosphère d'argon. Le taux de chargement est contrôlé par pesée exacte des proportions relatives entre zéolithe et adsorbat.

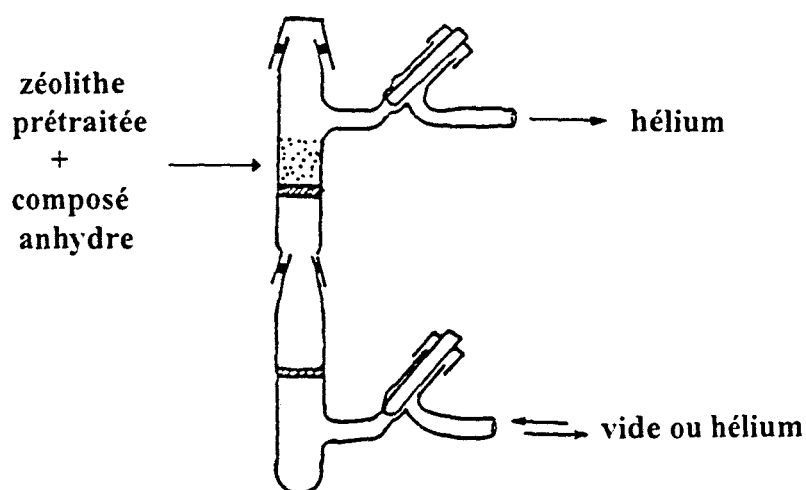


figure 1: schéma du réacteur.

La diffusion et l'organisation des molécules dans le matériau sont obtenues par activation thermique à température contrôlée, environ 20°C en dessous du point de fusion de la molécule. Le montage étant relié à un système de rampes à vide et courant d'hélium, de

brèves étapes successives de vide et de flux gazeux permettent l'agitation mécanique favorable à l'homogénéisation de l'échantillon. Les propriétés spectroscopiques indiquent que l'adsorption dans le volume poreux est complète en 48 heures, l'activation thermique est systématiquement poursuivie pendant 72 heures.

La méthode d'adsorption utilisée est plus contraignante que la sublimation parce qu'elle nécessite l'utilisation de produits d'une pureté irréprochable. De plus, dans le cas d'études à forts taux de chargement, il n'est pas possible d'atteindre le taux d'adsorption à saturation sans risque de provoquer une adsorption des molécules en surface des grains de zéolithe ou la formation de microcristaux du produit pur. En pratique, nous nous situons par sécurité en deçà du taux de saturation estimé par la modélisation moléculaire et nous maintenons les échantillons sous vide (10^{-4} Pa) pendant 20 minutes avant stockage.

Pour l'étude de la réactivité des espèces piégées avec des composés photoréducteurs de type alcool ou amine, la méthode d'échantillonnage est identique. Lorsqu'il s'agit d'un liquide, le coadsorbat est ajouté après organisation du système zéolithe/adsorbat ; lorsqu'il s'agit d'un solide, le coadsorbat et l'adsorbat sont introduits simultanément dans le réacteur.

L'échantillon est transféré définitivement dans une cuve de quartz sous atmosphère d'argon et stocké à l'abri de la lumière. Ce moyen de conditionnement est adapté sans autre manipulation à l'ensemble des méthodes d'investigation systématiques : FT-Raman, absorption UV-visible par réflexion diffuse. La cuve est munie d'un système YOUNG qui permet de modifier l'atmosphère gazeuse. En particulier, une atmosphère d'hélium s'avère nécessaire pour la bonne tenue de l'échantillon lors des expériences

d'absorption transitoire (l'hélium est connu pour ses propriétés remarquables de conduction thermique).

I-1-4- Analyse élémentaire et diffraction de Rayons X

La cristallinité du réseau est vérifiée pour quelques échantillons par diffraction de rayons X sur poudre et les résultats assurent de l'intégrité du réseau faujasite après traitement et chargement. Les analyses élémentaires (C, H, N, Si, Al, Na) sont effectuées au centre de Microanalyse du CNRS à Vernaison. Les taux de chargement en hétérocycles azotés et carbonyles aromatiques sont en bon accord avec les quantités introduites dans le réacteur bien que systématiquement inférieurs.

I-2- Techniques spectroscopiques

La morphologie des échantillons et la nécessité de travailler sous atmosphère contrôlée nous conduit à utiliser les échantillons tels quels, c'est à dire dans leur cuve de stockage le plus souvent, sans préparation particulière pour les différentes méthodes spectroscopiques. La technique de réflexion diffuse dans les domaines UV-visible et infrarouge permet l'obtention des spectres d'absorption électronique et de vibration dans des conditions *in situ*. De même, la technique de réflexion diffuse est le moyen d'accéder aux spectres d'absorption électronique transitoire après photolyse laser. Puisque les techniques de réflexion diffuse relèvent du même phénomène physique, nous débutons par le rappel succinct de son principe.

I-2-1- Principe de la réflexion diffuse

La réflexion est la somme de deux contributions, réflexion spéculaire et réflexion diffuse. La première est une réflexion directe de type miroir observée dans le cas d'une surface polie et obéit aux lois classiques de l'optique. La seconde est au contraire observée dans le cas des surfaces mates et s'effectue de façon quasi isotrope dans toutes les directions de l'espace (figure 2).

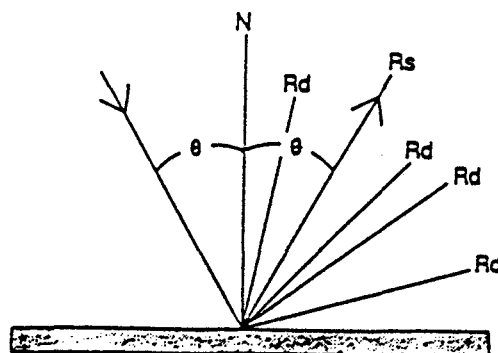


figure 2: réflexion diffuse (R_d) et réflexion spéculaire (R_s).

Pour les poudres peu absorbantes dont la taille des particules est supérieure à la longueur d'onde d'analyse, la lumière diffusée résulte de la pénétration du rayonnement au sein du milieu et de son émergence à la surface après de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur un ensemble de particules dont les faces sont orientées aléatoirement. Quand la composante de réflexion spéculaire est négligeable devant celle de réflexion diffuse, le spectre obtenu est équivalent à un spectre de transmission.

Différents modèles théoriques ont été développés. Parmi ceux-ci, le modèle phénoménologique de Kubelka-Munk est le plus simple et le plus largement appliqué [6]. Soit F la fonction de Kubelka-Munk. Elle s'écrit :

$$F(R) = (1-R^2) / 2R = K/S \propto C \quad (1)$$

\propto : proportionnalité

- R est la réflectance ; c'est la grandeur spectrale mesurée ou rapport de l'intensité de réflexion diffuse de l'échantillon par rapport à celle de la matrice placée en référence,

- S est le coefficient de diffusion de la matrice,

- K est le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante, C sa concentration.

De manière analogue à la Loi de Beer-Lambert, la fonction de Kubelka-Munk permet d'exprimer l'intensité spectrale en fonction de la concentration de l'espèce absorbante. Cette relation de proportionnalité avec la concentration suppose cependant certaines hypothèses :

- le milieu est isotrope et homogène,
- le coefficient S est constant sur tout le domaine spectral,
- la réflexion spéculaire n'intervient pas dans le spectre,
- le milieu est de profondeur semi-infinie depuis l'interface air/solide.

Les conditions expérimentales permettent de satisfaire à l'ensemble de ces hypothèses :

- le composé est dilué dans une matrice hautement diffusante, en l'occurrence la zéolithe elle-même,
- l'échantillon est homogène à l'échelle macroscopique,
- le dispositif est tel que seule la contribution diffuse est analysée,
- enfin, et d'après la littérature, une épaisseur de quelques millimètres répond à l'exigence d'un échantillon semi-infini [7].

I-2-2- Spectrométries électroniques

- absorption UV-visible par réflexion diffuse

Le spectre d'absorption dans le domaine UV-visible correspond aux transitions électroniques de type $S_n \leftarrow S_0$. Un des buts de l'obtention de ce spectre est de guider le choix, pour chaque molécule, de la longueur d'onde de perturbation qui sera utilisée lors des expériences d'absorption transitoire. L'absorption UV-visible est également un moyen simple et rapide pour suivre l'évolution et le vieillissement de l'échantillon au cours du temps (atteinte de l'état d'équilibre, problèmes de désorption et de réhydratation) ou sa dégradation éventuelle sous irradiation laser lors des expériences d'absorption transitoire.

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil double faisceau Varian Cary1 (piloté par le logiciel Cary13E) muni d'une sphère d'intégration en sulfate de baryum adaptée à l'analyse en réflexion diffuse. D'un point de vue pratique, la zéolithe constitue en elle-même la matrice diffusante de l'espèce adsorbée et l'échantillon est analysé directement dans sa cuve de stockage. La zéolithe de même nature déshydratée et calcinée étant placée dans une cuve

identique en référence, le spectre de la molécule piégée est obtenu en réflectance puis converti en unité Kubelka-Munk par la relation (1). De façon identique, le spectre de l'espèce à l'état massique est obtenu par réflexion diffuse du solide microcristallin dispersé dans la zéolithe déshydratée Na_{96}A , cette dernière étant placée en référence. La correction de ligne de base est faite à l'aide de deux blancs organiques. Le domaine spectral étudié s'étend de 200 à 700nm, la résolution est de 2nm.

Le spectre d'absorption électronique de la molécule en solution est extrait de la littérature pour comparaison.

- émission de fluorescence

Les spectres d'émission de fluorescence sont obtenus sur le domaine 300-600nm avec la radiation excitatrice 248nm émise par un laser excimère pulsé (20-30ns, $1\text{mJ}/\text{cm}^2$). Le dispositif expérimental est conçu très simplement pour la circonstance : le système de détection comprend un monochromateur et un photomultiplicateur dont les caractéristiques seront données lors de la description du montage d'absorption électronique transitoire (cf paragraphe I-3-2 de ce chapitre). Le spectre d'émission est reconstitué longueur d'onde par longueur d'onde. Il est comparable à un spectre de fluorescence classique obtenu sous illumination permanente.

I-2-3- Spectrométries vibrationnelles

Parmi l'ensemble des techniques appliquées à l'étude de la chimie intrazéolithe, la spectrométrie vibrationnelle est particulièrement bien adaptée à l'étude de la nature des espèces adsorbées, des interactions adsorbat/adsorbant et adsorbat/adsorbat. L'analyse est

menée par comparaison des spectres de la molécule en solution, à l'état solide et à l'état adsorbé dans les différentes zéolithes dans le but principal de déduire la conformation adoptée par l'espèce confinée dans le volume intrazéolithe.

- Diffusion Raman

Souvent considérée comme une méthode complémentaire de la spectroscopie infrarouge, la spectrométrie Raman présente dans notre cas l'avantage d'étendre aux basses fréquences la zone spectrale exploitable en infrarouge. De plus, elle s'applique directement à l'échantillon placé dans sa cuve de stockage. L'emploi d'une longueur d'onde excitatrice située dans le proche infrarouge permet de parer au fond de fluorescence parasite.

Trois spectres sont systématiquement enregistrés en parallèle :

- celui de la molécule en solution dans le chloroforme ($0,1\text{g} / 5\text{cm}^3$),
- celui de la molécule à l'état solide microcristallin,
- celui de la molécule adsorbée dans les différentes zéolithes.

Même si les spectres des deux premiers états physiques sont le plus souvent disponibles dans la littérature, nous procédons à leur enregistrement afin d'effectuer les comparaisons avec l'état adsorbé dans les mêmes conditions d'excitation et de résolution.

Dans le cas particulier des bipyridines, les molécules sont placées dans des mélanges HCl/H₂O de différents pH afin d'obtenir les formes mono et/ou diprotonées et de comparer leurs propriétés spectroscopiques à celles la molécule adsorbée dans la faujasite donneuse de protons H₅₆FAU.

Les spectres Raman par Transformée de Fourier sont enregistrés sur un spectromètre Bruker de type FT-IR IFS 88 muni d'un accessoire Raman FRA 106 et d'une excitatrice à 1064nm (Nd : YAG). Les conditions de puissance d'irradiation sont de 200mW pour les solides et 500mW pour les liquides. Le rapport signal/bruit est correct sur le domaine spectral 4000-150cm⁻¹ (résolution 4cm⁻¹) grâce à de nombreuses accumulations, généralement 300, pour un temps d'analyse raisonnable (10 minutes).

- Absorption infrarouge par réflexion diffuse

La technique infrarouge conventionnelle par transmission n'est pas applicable dans notre cas puisqu'elle nécessite un échantillonnage préalable particulier (pastillage). Nous avons également testé la technique de Réflexion Totale Atténuée (ATR) qui se révèle difficile à mettre en oeuvre en atmosphère parfaitement sèche. Nous avons donc choisi d'exploiter le pouvoir diffusant intrinsèque de l'échantillon pulvérulent et d'appliquer la technique de réflexion diffuse infrarouge à Transformée de Fourier dans l'infrarouge moyen.

Les spectres infrarouge par réflexion diffuse sont enregistrés sur le domaine 4000-1000cm⁻¹ (résolution 2cm⁻¹) avec un spectromètre Bruker du type IFS 113V équipé du logiciel d'acquisition et de traitement OPUS.147. L'appareil est muni d'une source MIR global et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. L'accessoire de réflexion diffuse et la cellule d'analyse utilisés sont commercialisés par Harrick Corporation sous les références respectives DRA-2CO et HVC-DRP3. Le spectre de l'espèce adsorbée est obtenu en unité de réflectance à partir des spectres de l'échantillon adsorbé et de la zéolithe déshydratée et calcinée enregistrés en simple faisceau dans les mêmes conditions d'acquisition. Le spectre

du solide pur est enregistré dans les mêmes conditions d'acquisition en mode réflectance (solide dispersé dans la zéolithe Na₉₆A).

Le spectre de la molécule en solution dans le chloroforme est obtenu par la technique de transmission dans une cellule de CaF₂ (500μm) sur le domaine 1800-1250cm⁻¹.

La figure 3 montre l'accessoire de réflexion diffuse utilisé et le trajet optique du faisceau infrarouge incident et diffusé. L'accessoire est mis en place dans un premier temps pour un réglage optique optimal par l'intermédiaire des jeux de miroirs de focalisation en entrée et de collection en sortie. Dans un deuxième temps, une cellule d'analyse étanche est fixée sur l'accessoire de réflexion diffuse en remplacement du porte-échantillon classique afin de travailler à l'abri de l'atmosphère ambiante (figure 4). Les deux fenêtres d'analyse en CaF₂ sont transparentes au delà de 1000cm⁻¹. Une masse d'environ 100mg d'échantillon est introduite sous argon dans la coupelle de la cellule d'analyse. On estime que le volume de matière analysée est un cylindre de 2mm de diamètre par 1mm de hauteur [8]. Le signal détecté est alors inférieur à 1% du signal émis par la source d'où un réglage délicat. Le rapport signal/bruit est cependant satisfaisant, de l'ordre du pourcent, pour 250 accumulations sur le domaine 4000-1500cm⁻¹.

En raison de la lourdeur de la technique mise en oeuvre et de la perte de l'échantillon occasionnée par l'analyse, l'étude d'absorption infrarouge est réservée aux seuls composés carbonylés, benzile et benzophénone, pour lesquels la contribution de cette spectrométrie s'impose d'elle même étant donnée la forte section efficace des vibreurs C(O).

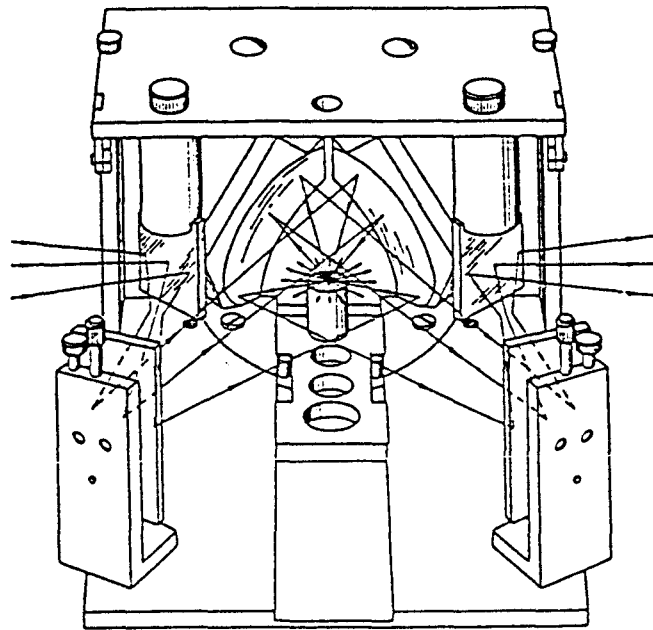


figure 3: accessoire de réflexion diffuse et trajet optique des faisceaux incident et diffusé.

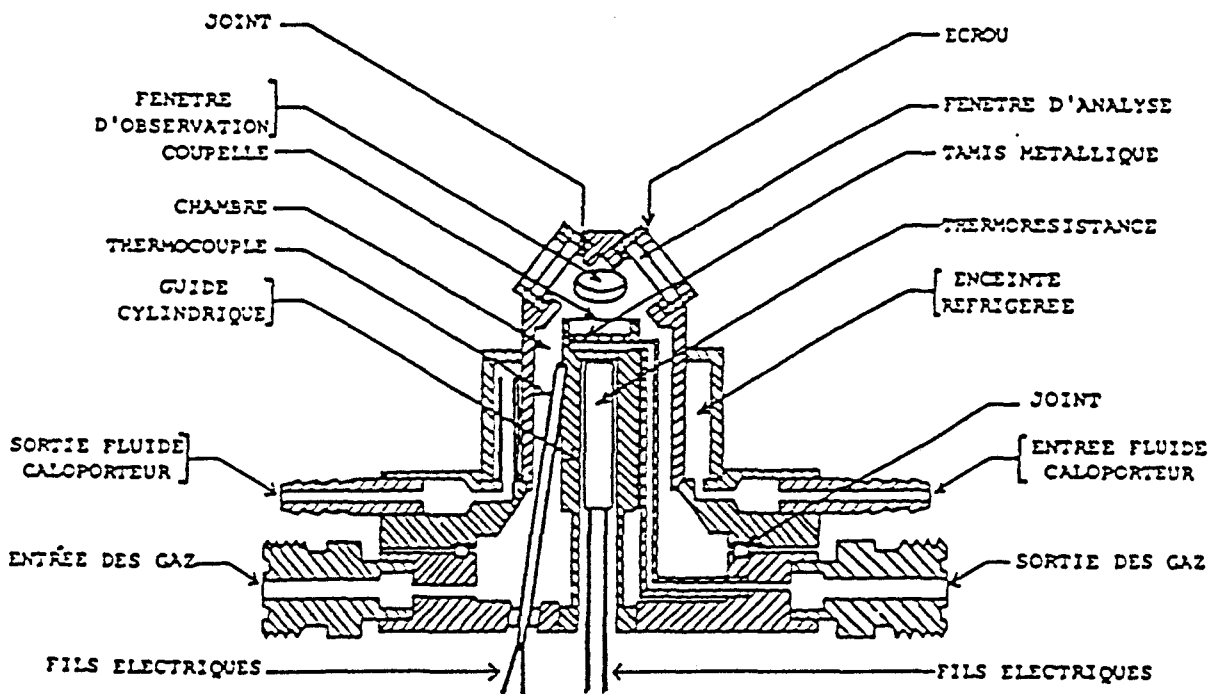


figure 4: schéma en coupe de la cellule de réflexion diffuse.

I-2-4- Résonance paramagnétique électronique

La Résonance Paramagnétique Electronique, technique exclusivement sensible aux porteurs de spin, est utilisée pour la caractérisation d'espèces radicalaires stabilisées par le réseau zéolithique.

Les échantillons sont transférés sous atmosphère d'argon dans des tubes en quartz R.P.E. fermés. Les spectres sont enregistrés à température ambiante et à la température de l'azote liquide à 9,3 GHz (bande X) avec un spectromètre Bruker (10 accumulations).

I-3- Production et caractérisation des états excités et espèces transitoires par absorption électronique transitoire

Les états excités et espèces transitoires issus de processus photophysiques et photochimiques sont caractérisés par des durées de vie s'échelonnant de la picoseconde à la milliseconde. Leur observation impose, par conséquent, l'utilisation de techniques photoniques en impulsion courte pour leur production et de techniques spectroscopiques adaptées à la durée de vie de ces espèces pour leur caractérisation.

Concernant les techniques de production photonique, les lasers en impulsion courte, de la centaine de femtoseconde ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{ s}$) à la nanoseconde, sont les plus utilisés. L'émission synchrotron représente également une alternative aux sources laser accordables. Pour la caractérisation, les méthodes spectroscopiques dites "résolues dans le temps" s'étendent progressivement aux différentes techniques conventionnelles. Ainsi, il est possible d'envisager des études de diffraction de rayons X résolues dans le temps grâce au rayonnement synchrotron. De même, les techniques magnétiques (RMN, RPE, ENDOR, CIDNP) peuvent être développées dans le but de la caractérisation des espèces transitoires. Toutefois, les méthodes basées sur les spectroscopies optiques d'absorption électronique et d'émission de fluorescence sont aujourd'hui les plus utilisées. Ces techniques sont bien adaptées à l'identification et à la mesure des durées de vie des états et espèces transitoires mais n'apportent malheureusement que peu ou pas d'informations d'ordre structural à l'état condensé. Les techniques telles que la diffusion Raman de résonance résolue dans le temps, la diffusion Raman anti-Stokes cohérente ou la spectrométrie infrarouge résolue dans le temps offrent l'avantage par rapport aux spectrométries électroniques de présenter une sensibilité

élevée aux modifications légères de structure et de configuration électronique des molécules instables et de permettre une meilleure description structurale de celles-ci.

Le Laboratoire s'est spécialisé dans la mise en oeuvre et l'exploitation des techniques de diffusion Raman et d'absorption UV-visible en temps courts. Dans le cadre de cette thèse, il était prévu à l'origine d'adapter la technique de diffusion Raman de résonance résolue dans le temps à l'étude en phase solide mais des retards dans le financement n'ont pas permis d'exploiter le montage expérimental qui vient d'être mis au point. Dans notre étude, la production et la caractérisation des espèces transitoires "intrazéolithes" sont effectuées par absorption électronique et constituent les premières expériences par réflexion diffuse en phase solide menées au Laboratoire. Après un exposé du principe de génération et d'observation des espèces, nous présentons une description du dispositif expérimental et du traitement du signal d'absorption électronique transitoire adaptés à l'analyse par réflexion diffuse des molécules adsorbées.

I-3-1- Principe de l'absorption électronique transitoire

Le principe général de l'absorption transitoire consiste à perturber l'équilibre d'un système chimique et à enregistrer les variations d'absorption de ce système au cours du temps au moyen d'une source de lumière blanche (domaine ultraviolet, visible et proche-infrarouge). Nous utilisons, dans notre cas, une perturbation optique : les processus photophysiques et photochimiques sont déclenchés par une impulsion laser dont la longueur d'onde est en résonance avec une transition électronique de l'état fondamental des molécules à étudier. L'analyse est effectuée au moyen d'une lampe Xénon. Le schéma de principe de

cette analyse est présentée en figure 5 pour différents états excités et intermédiaires réactionnels :

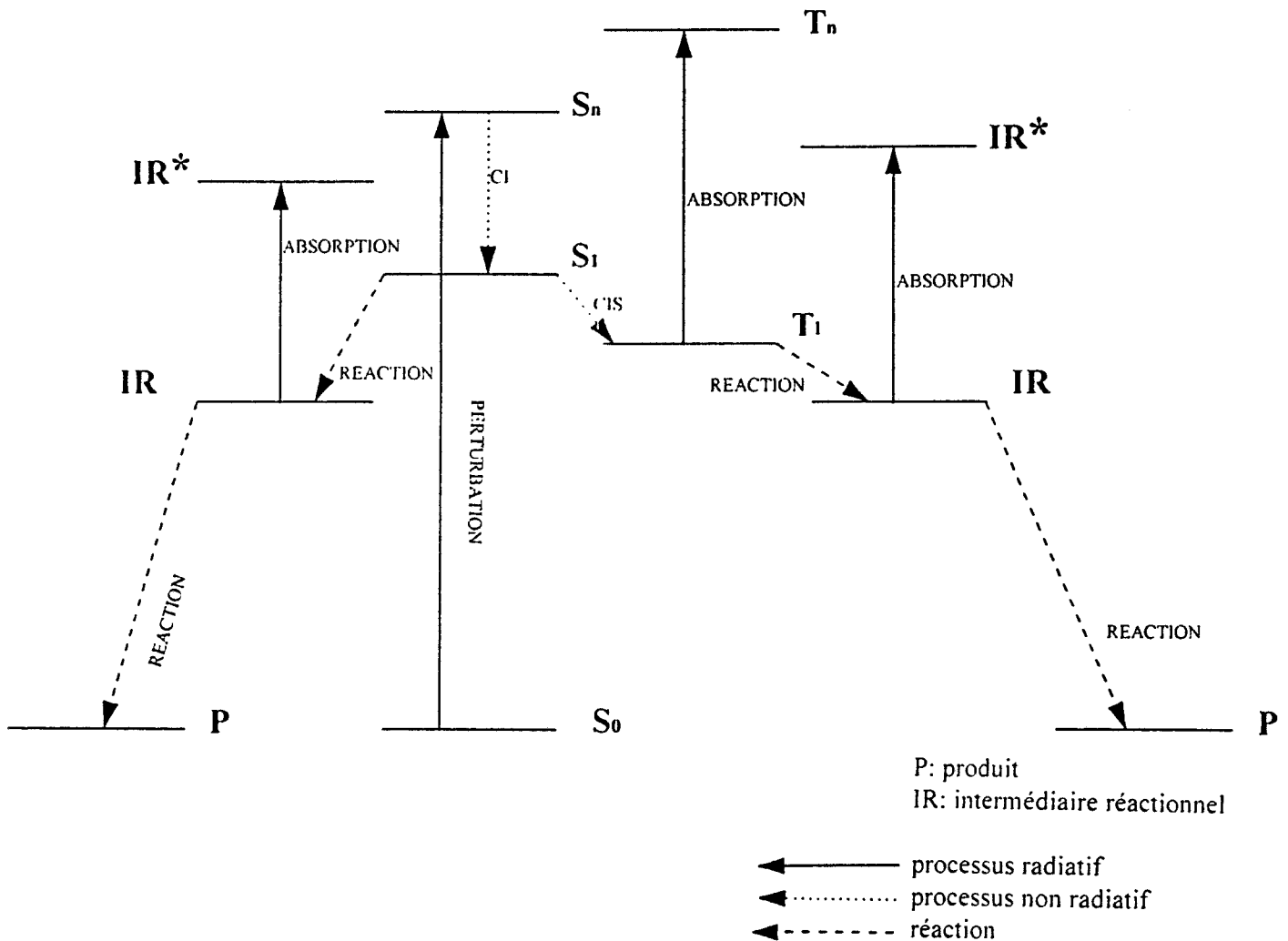


figure 5: principe de l'absorption transitoire.

I-3-2- Dispositif expérimental d'absorption électronique transitoire en réflexion diffuse

L'absorption électronique transitoire est longtemps restée réservée à l'étude des espèces en solution. Wilkinson est le premier à faire part en 1981 d'expériences d'absorption transitoire sur des échantillons massiques [9]. La méthode a été rapidement étendue à tous types de matériaux opaques : solides microcristallins [10,11], semi-conducteurs ou verres dopés [12], molécules supportées sur des oxydes hautement diffusants tels que la silice [13] ou l'alumine [9].

Le principe de l'absorption transitoire reste identique, qu'il soit appliqué à l'étude en solution ou en phase solide. Toute la spécificité du montage réside simplement dans le fait que l'analyse est faite par réflexion diffuse et non par transmission puisque l'échantillon est un solide pulvérulent.

Nous optons pour un montage classique reposant sur l'analyse cinétique du signal d'absorption. Pour une longueur d'onde donnée, sélectionnée par un filtre optique, les modifications de l'absorption de l'échantillon sont enregistrées en fonction du temps. On obtient ainsi l'évolution globale de toutes les espèces présentes dans le milieu et absorbant à cette longueur d'onde. L'opération est répétée pour toutes les longueurs d'onde du domaine spectral à analyser. A partir de l'ensemble de ces données cinétiques, les spectres d'absorption électronique peuvent être reconstruits à posteriori à différents instants de l'évolution du système.

Le dispositif optique adopté est directement inspiré de celui proposé par F. Wilkinson et C.J. Willsher dans l'article de référence de 1981 (figure 6) [9]. La lumière blanche est focalisée perpendiculairement à la surface de l'échantillon tandis que l'angle d'incidence du faisceau laser excitateur est d'environ 20° par rapport à la normale à l'échantillon. Le positionnement et la focalisation des deux faisceaux sont tels que la surface sondée de l'échantillon ($0,5\text{cm}^2$) est inférieure à la surface soumise à la perturbation ($0,6\text{cm}^2$). Les fluences lasers utilisées sont faibles, généralement égales à $4\text{mJ}/\text{cm}^2$ sur échantillon. La lumière est diffusée dans le demi-espace en avant de l'échantillon et ne peut être collectée qu'à hauteur de quelques pour-cent malgré l'utilisation d'une lentille de très courte distance focale (5cm). Dans l'article de référence de 1986 [14] et parallèlement au montage dont nous

nous sommes inspirés, Wilkinson envisage l'utilisation d'une sphère d'intégration selon un tout autre dispositif optique mais n'aboutit pas à un gain du rapport signal/bruit. Dans notre montage, la lumière diffusée est collectée (direction de 67° par rapport à la normale à l'échantillon), filtrée (élimination de la lumière diffusée à la longueur d'onde du laser) et focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal est visualisé et numérisé au moyen d'un oscilloscope digital qui échantillonne en temps réel la variation d'intensité de la lumière blanche diffusée. Les données sont ensuite transférées dans un micro-ordinateur (Western Energy 486 DX 2-66) pour accumulation et traitement à l'aide d'un logiciel développé au Laboratoire.

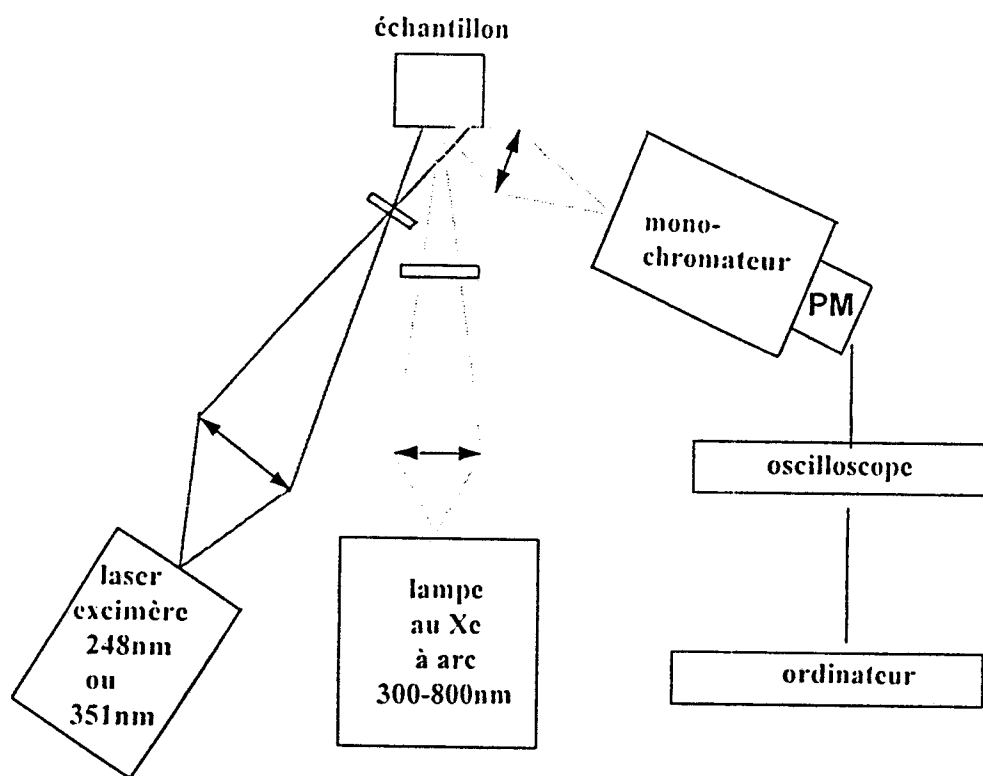


figure 6: dispositif d'absorption transitoire UV-visible en réflexion diffuse.

Les caractéristiques des éléments du dispositif sont les suivantes :

- le laser utilisé est un laser à excimère QUESTEK 2420 (20-30 ns, 150mJ/pulse) susceptible d'émettre plusieurs longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet selon la nature du mélange gazeux utilisé : 248nm (KrF) ou 351nm (XeF) en fonction de la molécule étudiée,

- la source de lumière blanche est constituée d'une lampe Xénon de 150W (Osram XBO 150). Elle est alimentée par une alimentation continue IREM E₂-X20p couplée à un module de surtension Applied Photophysics modèle 410 qui permet d'augmenter d'un facteur 50 à 100 la brillance de la lampe pendant 1500µs environ. Cette technique conduit à une amélioration de la sensibilité de détection du dispositif expérimental,

- le système d'analyse est constitué d'un spectromètre Applied Photophysics de focale f=200mm équipé d'un réseau blazé à 300nm possédant 1200 traits/mm (résolution 5nm) et d'un photomultiplicateur Hamamatsu choisi en fonction du domaine spectral à analyser (185nm - 650nm) ou (185nm - 870nm). Ce dernier est généralement relié à l'oscilloscope (Tektronix TDS 540) au travers d'une charge de 560Ω, valeur qui représente un bon compromis entre sensibilité et résolution temporelle.

Un module électronique développé au laboratoire assure la synchronisation des différents éléments du dispositif expérimental : ouverture des obturateurs, charge des condensateurs du laser, tir du laser et déclenchement de la surbrillance de la lampe Xénon. Différents retards électroniques ajustables permettent le positionnement de l'émission laser au début du plateau de l'émission de la lampe dont la durée est de 400µs environ. Afin de limiter au maximum les incertitudes sur le déclenchement de l'acquisition des signaux issus du photomultiplicateur (*jitter*), l'échantillonnage est synchronisé sur l'effet laser au moyen d'une

photodiode rapide possédant une réponse dans le domaine de l'ultraviolet (EGG référence FND 100 Q). Le chronogramme du dispositif est donné sur la figure 7. Le module électronique permet également de régler la fréquence de récurrence des tirs. Celle-ci est le plus souvent ajustée à 0,3Hz durant l'acquisition et permet la désexcitation complète des molécules perturbées.

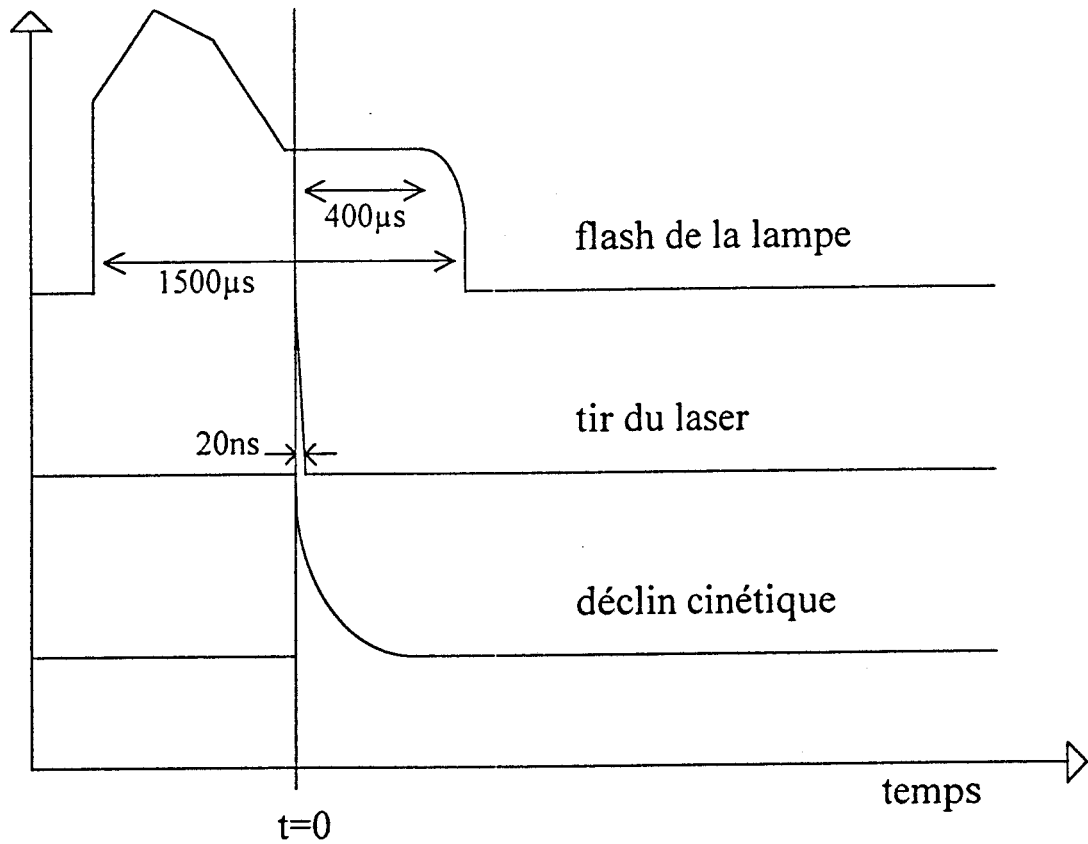


figure 7: chronogramme du dispositif d'absorption transitoire.

L'enregistrement d'une cinétique résulte généralement de 9 à 16 accumulations selon le niveau du signal à détecter. Le domaine spectral est systématiquement parcouru dans un sens et puis l'autre afin de mettre en évidence une dégradation éventuelle de l'échantillon au cours de l'expérience. Entre deux longueurs d'onde, le renouvellement du volume de l'échantillon sondé est assuré par une translation de la cuve selon l'axe z.

I-3-3-Traitement du signal analysé

Le signal détecté est la superposition de l'absorption des états transitoires et des états fondamentaux de la molécule, modulée par les variations temporelles de l'émission de la lampe. Nous enregistrons donc alternativement le signal en l'absence et en présence de l'excitation laser de manière à extraire du signal la contribution propre aux espèces transitoires.

Selon Wilkinson, le traitement par la fonction de Kubelka-Munk n'est pas approprié [11]. En effet, il montre que le pourcentage d'absorbance $[1 - (R^\lambda(t) / R_0^\lambda(t))]$ mesuré en réflexion diffuse est directement proportionnel à la concentration de l'espèce absorbante transitoire et ce même pour des pourcentages d'absorbance extrêmement élevés. Nous adoptons son approche.

Le signal enregistré est celui de l'intensité de réflexion diffuse en fonction du temps à une longueur d'onde donnée. L'intensité du signal d'absorption transitoire est traduite en pourcentage d'absorbance selon :

$$\left[\frac{R_0^\lambda(t) - R^\lambda(t)}{R_0^\lambda(t)} \right] = \left[1 - \frac{R^\lambda(t)}{R_0^\lambda(t)} \right] \quad (2)$$

où R^λ et R_0^λ représentent les réflectances à la longueur d'onde λ respectivement en présence et en absence du faisceau excitateur. Le signal résultant est ainsi appelé "cinétique" de l'espèce transitoire (figure 8).

Le principe de la reconstitution d'un spectre d'absorption transitoire à différents instants après la perturbation est donné en figure 9.

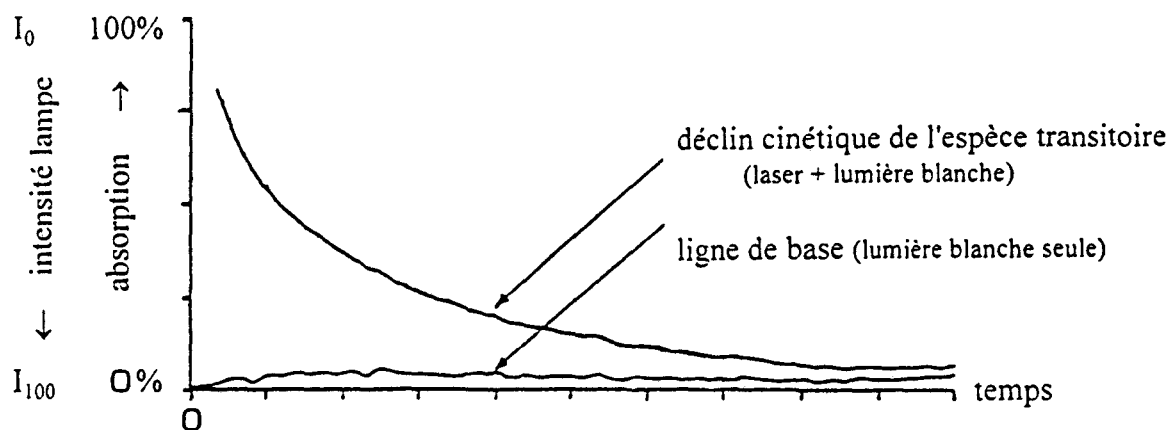


figure 8: "cinétique" de l'espèce transitoire à λ fixée.

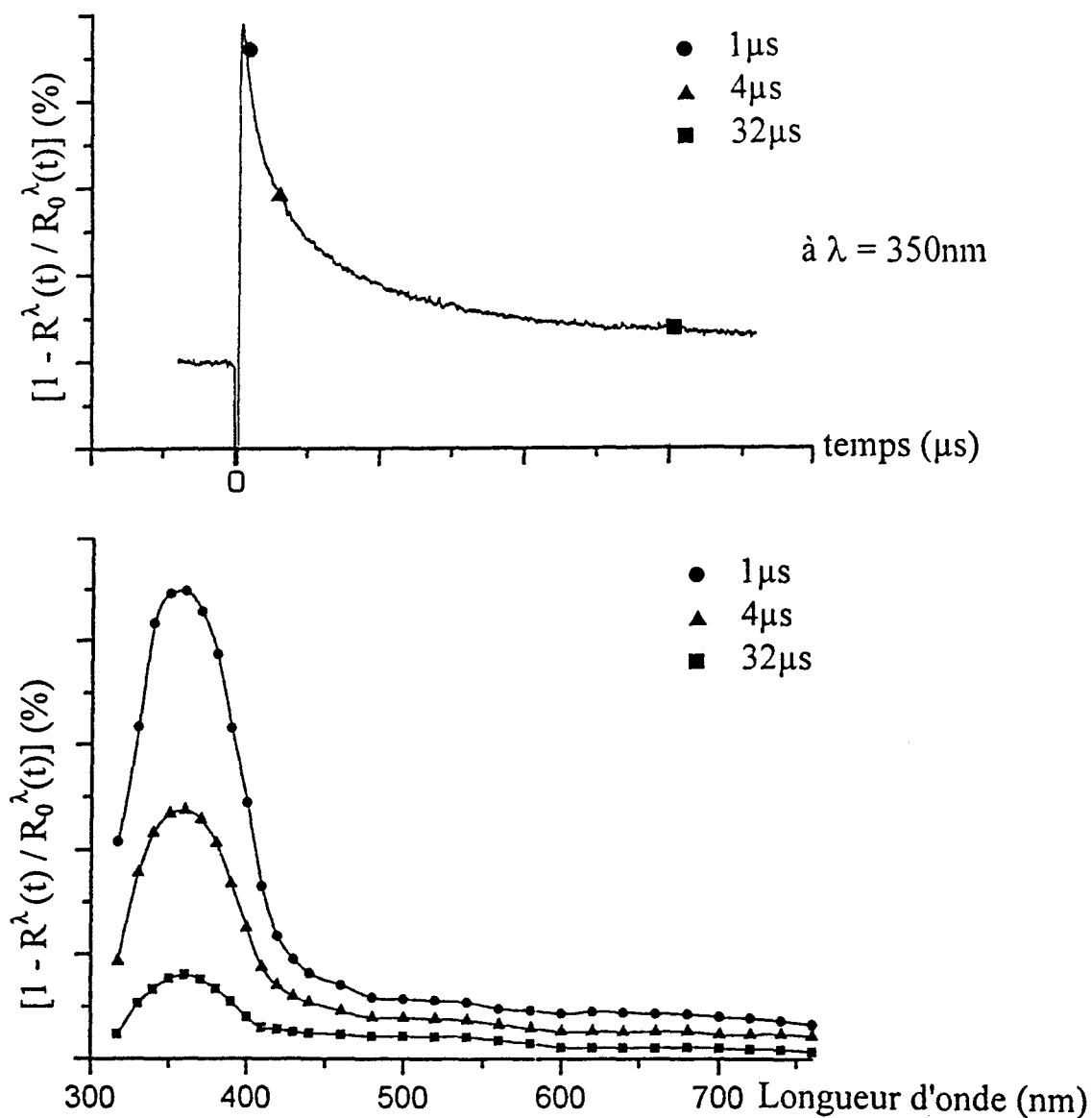


figure 9: reconstitution du spectre d'absorption à t donné.

L'analyse des cinétiques nous informe par ailleurs sur les durées de vie des espèces transitoires et sur la nature des mécanismes réactionnels. Le traitement mathématique des cinétiques expérimentales est effectué pour plusieurs longueurs d'onde caractéristiques du domaine spectral. Des cinétiques de premier ordre et de second ordre ainsi que des combinaisons de premier et de second ordres sont systématiquement envisagées. L'opération est répétée sur plusieurs domaines de temps afin de valider la qualité du calcul à courts et à longs temps.

Les expressions mathématiques utilisées sont les suivantes:

$$\text{- premier ordre : } \left[1 - \frac{R^{\lambda}(t)}{R_0^{\lambda}(t)} \right] = A \exp^{-[k(t - t(0))]}$$

où la constante de vitesse k est reliée à la durée de vie τ_0 et au temps de demi-vie $t_{1/2}$ selon

$$k = 1/\tau_0 = 0,693/t_{1/2}$$

$$\text{- second ordre : } \left[1 - \frac{R^{\lambda}(t)}{R_0^{\lambda}(t)} \right] = \frac{A}{1 + Ak(t - t(0))}$$

où la constante de vitesse k est reliée au temps de demi-vie $t_{1/2}$ selon $k = 1/At_{1/2}$.

Le traitement des spectres et déclin transitoires est assuré par le logiciel Origin 3.0.

En pratique, l'exploitation est plus délicate car les phénomènes observés ne sont généralement pas ceux d'espèces "pures" mais résultent de la contribution de plusieurs espèces absorbantes indépendantes ou non. De plus, le domaine des temps d'enregistrement des déclin est limité :

- à temps courts par une émission de fluorescence intense qui vient généralement perturber l'observation de l'absorption pendant la première microseconde ; cette fluorescence est un phénomène intrinsèque à la molécule adsorbée en forte

concentration dans la zéolithe (un taux de chargement d'une molécule par supercage est l'équivalent d'une concentration molaire),

- à temps longs par la durée de stabilité de l'éclair de la lampe blanche surbrillante (400 μ s) et il n'est pas rare que la décroissance de l'espèce absorbante soit inachevée au-delà de ce temps.

II- Modélisation moléculaire et méthodes de Simulation

Les techniques de simulation des énergies d'adsorption et des structures moléculaires des adsorbats constituent des outils très intéressants pour parer au manque d'informations structurales et thermodynamiques expérimentales. Elles sont utilisées ici dans les buts précis de :

- connaître la localisation du ou des sites d'adsorption et de coadsorption préférentiels des molécules dans le volume poreux,
- déterminer la conformation privilégiée de la molécule soumise au confinement et au champ électrostatique intra-réseau,
- donner une évaluation énergétique de l'adsorption.

La simulation est menée pour des taux représentatifs de la dilution infinie et du chargement à saturation. Les résultats (conformation moléculaire, localisation et distribution des sites d'adsorption, énergie d'interaction...) peuvent être comparés en fonction du chargement, de la composition du réseau (rapport Si/Al et cations extra-réseaux) et de la présence de coadsorbats.

Après un exposé des options choisies pour le champ de forces et pour les caractéristiques structurales et électroniques des zéolithes faujasites et des molécules organiques, nous développons la méthode de simulation de type Monte Carlo appliquée à l'adsorption ainsi que celle de la relaxation des espèces adsorbées par minimisation d'énergie. Le dernier paragraphe est consacré à la validation de la simulation de l'adsorption.

L'ensemble des simulations et modélisations ainsi que le graphisme sont effectués à l'aide du logiciel Cerius² version 2.0 de Biosym/Molecular Simulations Inc. implanté sur une station de travail Iris Indigo R4000 de Silicon Graphics.

II-1- Le champ de forces

Les termes utilisés pour l'évaluation de l'énergie sont les suivants :

$$E = E_{\text{valence}} + E_{\text{non liée}} \quad (3)$$

avec

$$E_{\text{valence}} = E_{\text{liaisons}} + E_{\text{angles}} + E_{\text{dièdres}}$$

$$E_{\text{non liée}} = E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{électrostatique}}$$

Le calcul de l'énergie non liée est basé sur l'approximation de paires atome-atome.

Chaque terme de valence du champ de forces est décrit par une expression analytique simple :

$$E_L = \sum_{\text{liaisons}} K_r (r-r_0)^2 \quad \text{potentiel harmonique}$$

$$E_A = \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta-\theta_0)^2 \quad \text{potentiel théta harmonique}$$

$$E_T = \sum_{\text{dièdres}} K_n [1+\cos(n\phi-\gamma_0)] \quad \text{potentiel périodique}$$

avec K_r, K_θ, K_n constantes de force de liaison, angulaire et de torsion,
 r_0, θ_0, γ_0 distances et angles d'équilibre,
 n, ϕ termes de périodicité du potentiel de rotation.

Les interactions non liées de type électrostatique sont modélisées par un potentiel de Coulomb tandis que les interactions de van der Waals sont représentées classiquement par un potentiel de répulsion/attraction de Lennard Jones de type 12-6 :

$$E_{el} = \sum_{ij} q_i q_j / r_{ij}$$

$$E_{vdW} = \sum_{ij} (A_{ij} / r_{ij}^{12} - B_{ij} / r_{ij}^6)$$

avec r_{ij} distance interatomique entre les atomes i et j ,
 q_i, q_j charges atomiques ponctuelles des atomes i et j ,
 A_{ij}, B_{ij} constantes de répulsion et d'attraction de Lennard Jones de la paire ij .

L'énergie relative à la formation de liaisons hydrogène n'est pas explicitement calculée mais peut être incluse par le choix des paramètres de van der Waals du champ de forces ouvert à l'utilisateur.

Le logiciel Cerius² propose un champ de force mis au point par E. de Vos Burchart (version 1.01) pour les composés silices et aluminophosphates [15]. C'est celui que nous utilisons pour les éléments notés Si_z, Al_z, O_z et Na. Concernant les molécules, nous faisons appel au champ de forces Dreiding II (version 2.21) développé par L. Mayo, D. Olafson et A. Goddard III. Celui-ci est appliqué à la prédiction de structures et aux calculs de dynamique de molécules organiques, biologiques et de certains groupements inorganiques [16]. Ce champ de forces a ceci de particulier que les atomes sont uniquement définis sur la base de considérations d'hybridation contenues dans la notation même des éléments type : C_R, O_2, N_R, H_. Ainsi, les deux premiers caractères sont le symbole de l'élément chimique, le troisième est relatif à l'état d'hybridation (3 pour tétraédrique, R pour un atome sp^2 impliqué dans un système résonant...), le quatrième caractère indique le nombre implicite d'atomes d'hydrogène, le cinquième est réservé à l'indication d'un caractère spécifique tel que H__A pour la formation d'une liaison hydrogène. Les travaux cités en référence [15,16] récapitulent l'ensemble des paramètres utilisés. Le tableau 1 énumère en particulier les constantes du potentiel de Lennard Jones 12-6.

atome	A_{ii} (kcal.mol ⁻¹ . Å ¹²)	B_{ii} (kcal.mol ⁻¹ . Å ⁶)
Si_z	1413072,1	514,9
Al_z	985764,4	339,3
O_z	274868,2	425,7
Na	466402,2	965,8
H_	17198,6	32,3
C_R	1171341,7	667,5
O_2	232116,0	298,1
N_R	450301,5	373,4

tableau 1: constantes du potentiel de Lennard Jones 12-6.

Les paramètres d'interaction sont calculés à partir des valeurs homonucléaires selon la règle de combinaison géométrique usuelle, à savoir :

$$A_{ij} = (A_{ii} \cdot A_{jj})^{1/2}, B_{ij} = (B_{ii} \cdot B_{jj})^{1/2}$$

II-2- Les zéolithes faujasites

Les données cristallographiques relatives à l'ensemble des zéolithes déshydratées (groupe d'espace, paramètre de maille, coordonnées cristallographiques des atomes du réseau et des cations extra-réseau), sont issues des déterminations structurales de diffraction de rayons X ou de neutrons (tableau 2).

notation	groupe d'espace	paramètre de maille a_0 (Å)	référence
FAU	Fd-3m (n°227)	24,555	[18]
Na ₅₆ FAU	F23 (n°196)	25,018	[18]
H ₅₆ FAU	Fd-3m (n°227)	24,767	[19]
Na ₈₅ FAU	Fd3 (n°203)	25,520	[18]

tableau 2: données cristallographiques des faujasites étudiées.

Les données cristallographiques ne permettent pas de distinguer l'atome de silicium de l'atome d'aluminium, et les auteurs s'entendent sur la définition d'un atome statistique T = (Si, Al). Pour notre part, dans le cas de la structure H₅₆FAU, nous appliquons un désordre de substitution Si, Al respectant la loi de Loewenstein [17] et la composition définie par le rapport Si/Al avec le groupe d'espace originel Fd-3m [18]. Dans le cas des zéolithes Na₅₆FAU et Na₈₅FAU, le choix d'un autre groupe d'espace est fait pour des raisons d'ordre entre les atomes Si et Al en référence aux travaux de Uytterhoeven L., Dompas D. et Mortier W.J. [19].

Il est possible de rendre compte de l'occupation partielle des sites cationiques dans les zéolithes par une occupation statistique dans les différents sites répertoriés. Nous préférons retenir une solution plus réaliste et moins contraignante qui évite de traiter le problème de la mutuelle exclusion de l'occupation des sites I et I'. Dans le cas des zéolithes faujasites aluminées, il est établi que les cations de type II et III présents dans le volume de la

supercavité sont directement impliqués dans les interactions avec les molécules adsorbées. L'occupation totale de ces sites, respectivement de multiplicité 32 et 48, est indiquée par les résultats structuraux et strictement respectée dans la modélisation. Ainsi, pour la zéolithe Na₅₆FAU, nous retenons l'occupation totale des sites I(16) et II(32) conduisant à la structure Na₄₈FAU. De même, la zéolithe Na₈₅FAU est modélisée par la structure Na₉₆FAU obtenue par l'occupation totale supplémentaire des sites de type III(48). La zéolithe H₅₆FAU est modélisée par la faujasite ne comportant que les protons de type H₁ pointant vers l'intérieur de la supercage et considérés comme les plus acides [20]. Un taux d'occupation de 50%, contre 30% pour le taux expérimental, conduit à la formule théorique H₄₈FAU. Le tableau 3 récapitule la composition de la maille unitaire, le rapport Si/Al et l'occupation des sites cationiques des zéolithes modélisées.

(maille) _{mod}	(Si/Al) _{mod}	I(16)	I'(16)	II(32)	III(48)
FAU	-	0	0	0	0
Na ₄₈ FAU	3,0	16	0	32	0
Na ₉₆ FAU	1,0	16	0	32	48
(maille) _{mod}	(Si/Al) _{mod}	O ₁ (96)	O ₂ (96)	O ₃ (96)	O ₄ (96)
H ₄₈ FAU	3,0	48	0	0	0

tableau 3: composition de la maille unitaire, rapport Si/Al et sites cationiques des zéolithes modélisées.

Les charges atomiques portées par les atomes Si, Al et O du réseau des différentes faujasites proviennent d'un calcul E.E.M. (Electronegativity Equalization Method) utilisé dans les travaux de L. Uytterhoeven et W.J. Mortier [19]. Des valeurs différentes sont généralement données aux quatre atomes d'oxygènes non équivalents cristallographiquement (O₁ à O₄). La valeur +1 est systématiquement attribuée aux cations de compensation de charge. Les résultats sont regroupés dans le tableau 4 et permettent de vérifier que la charge

négative moyenne portée par l'atome d'oxygène va dans le sens d'une basicité croissante avec la teneur en aluminium.

	Si	Al	O	cation
FAU	+1,598	-	-0,774 à -0,828	-
Na ₄₈ FAU	+1,418 à +1,480	+1,227	-0,733 à -0,928	+1
H ₄₈ FAU	+1,400	+1,400	-0,825	+1
Na ₉₆ FAU	+1,269	+1,127	-0,822 à -0,888	+1

tableau 4: charges partielles.

Lors de la simulation de l'adsorption, nous choisissons de considérer les atomes du réseau zéolithique et les cations extra-réseau comme fixes. Cette approximation, très communément faite lors des calculs de modélisation de ce type, se justifie au regard des résultats cristallographiques de l'adsorption du benzène dans la zéolithe Na₅₆FAU qui montrent que [21] :

- le paramètre de maille de la zéolithe ne se contracte que très peu lors du chargement en benzène, de l'ordre de 0,2% pour un taux de chargement moyen important (2,6 molécules par supercage),
- le cation de type II à très grande proximité du benzène se trouve déplacé de moins de 0,1Å, distance inférieure à 1% du diamètre de la supercage.

Par ailleurs, nous considérons comme négligeable la modification de la distribution des cations lors de l'adsorption de molécules dans le volume intra-cavité.



II-3- Les molécules

Les caractéristiques structurales initiales de la molécule (longueurs de liaison, angles de liaison et angles dièdres) sont issues des résultats de diffraction des rayons X de l'état solide massique. Les conformations les plus favorables de la molécule isolée sont prédites par le tracé de la courbe d'énergie potentielle établie par rotation pas à pas autour de la liaison centrale de la façon suivante : une condition de contrainte étant appliquée sur l'angle dièdre considéré, l'ensemble des autres paramètres géométriques sont relaxés par minimisation d'énergie (méthode du gradient conjugué) sur la base d'un calcul de mécanique moléculaire. Les termes pris en compte pour l'évaluation de l'énergie conformationnelle E_M de la molécule sont donnés par l'expression (3).

Pour de petites molécules telles que celles présentées ici (≤ 26 atomes), les charges ponctuelles portées par les atomes peuvent être évaluées en termes de population de Mulliken à partir de calculs quantiques puis importées dans le programme. Cependant, la conformation de la molécule et par conséquent la répartition de ses charges sont susceptibles d'être modifiées au cours de l'adsorption. Aussi, pour plus de cohérence lors de la simulation de l'adsorption, nous retenons la méthode de calcul des charges associée au champ de forces dite "Charge Equilibration" (Qeq_charged1.0) développée par Rappé et Goddard III [22]. Selon cette méthode, la prédiction de la distribution des charges sur la molécule est purement basée sur la géométrie de l'édifice et des grandeurs atomiques expérimentales suivantes : rayon atomique, potentiel d'ionisation et affinité électronique. Outre sa rapidité, c'est la possibilité de recalcul des charges au cours des modifications de conformation de la molécule qui en fait son intérêt majeur.

II-4- Simulation de l'adsorption par la méthode Monte Carlo

II-4-1- Adsorption à dilution infinie

L'état représentatif de la dilution infinie est modélisé selon le mode "chargement constant" par l'introduction d'une seule molécule dans la boîte de simulation (la maille unitaire). Dans ce cas, les interactions de type molécule-molécule ne sont pas prises en considération. Lors de la simulation par la méthode Monte Carlo, la molécule est nécessairement introduite rigide dans la boîte de simulation et le réseau, cations inclus, est considéré comme fixe. Dès lors, les expressions du champ de forces relatives aux termes intramoléculaires ne sont pas développées et l'énergie se réduit aux interactions non liées molécule-zéolithe :

$$E = E_{MZ} = E_{vdW} + E_{el} = \sum_{i\alpha} (A_{i\alpha}/r_{i\alpha}^{12} - B_{i\alpha}/r_{i\alpha}^6) + \sum_{i\alpha} q_i q_\alpha / r_{i\alpha}$$

avec q_i, q_α charges atomiques ponctuelles des atomes i et α ,

$r_{i\alpha}$ distance interatomique entre les atomes i et α ,

$A_{i\alpha}, B_{i\alpha}$ constantes de répulsion, attraction de Lennard Jones de la paire i, α ,

où $i = C, H, O, N$ est un atome de la molécule,

$\alpha = Si, Al, O, Na^+, H^+$ est un atome de la zéolithe.

Les paramètres sont déduits des valeurs homonucléaires des champs de forces Burchart 1.01 et Dreiding II 2.21 selon la règle de combinaison géométrique.

La boîte de simulation est réduite à une maille élémentaire, soit huit supercages et plus de 600 atomes. La condition de périodicité est employée avec une période égale au paramètre de maille. Un rayon de coupure de 12Å (moitié du paramètre de maille) est appliqué pour les interactions à courte distance puisque l'on estime que l'énergie de Lennard

Jones est effective dans un volume de l'ordre de la maille unitaire des zéolithes faujasites. Les interactions électrostatiques à longue distance sont évaluées selon la méthode de la sommation d'Ewald dans laquelle les interactions sont divisées en deux sommes rapidement convergentes, l'une dans l'espace réel, l'autre dans l'espace réciproque [23]. La méthode et ses applications sont décrites par Karasawa et Goddard [24].

Dans le cas du calcul selon le mode "chargement constant", la méthode Monte Carlo utilise l'ensemble canonique NVT (N=1) et peut être succinctement décrite comme suit. Une molécule étant introduite avec une position et une orientation quelconques dans la boîte de simulation, chaque étape du calcul consiste en un déplacement aléatoire du centre de masse de la molécule suivi d'une rotation arbitraire de la molécule dans son ensemble. Chaque configuration ainsi générée est alors acceptée ou rejetée selon l'algorithme de Métropolis avec une probabilité P telle que [25] :

$$P = \text{MIN} [1; \exp (-\Delta E/kT)]$$

où ΔE est l'écart énergétique entre la nouvelle configuration envisagée et la précédente,

k est la constante de Boltzmann,

T est la température de la simulation, 300K.

L'étape de calcul est répétée afin d'obtenir une distribution de configurations dotées d'une probabilité égale au facteur de Boltzmann. Des séquences de 500 000 à 1.10^6 de pas sont nécessaires à l'obtention d'une convergence acceptable. La dernière configuration envisagée par le tri statistique correspond à la position et à l'orientation de la molécule de plus grande stabilité dans le réseau, généralement évaluées à 0,2Å et 10° près en translation et en rotation.

II-4-2- Adsorption à saturation et coadsorption

Le second cas limite de simulation envisagé, en mode "pression constante", est celui de la saturation du volume poreux par l'adsorbat. Même si le logiciel permet en principe la construction point par point de l'isotherme d'adsorption, des états intermédiaires de chargement n'ont pas été envisagés. Lors des simulations de coadsorption, le choix des pressions partielles de chaque espèce permet de représenter au mieux les taux d'adsorption expérimentaux, tout au moins la stoechiométrie du système adsorbat/coadsorbat.

Une nouvelle contribution à l'énergie est introduite sous la forme de l'énergie d'interaction intermoléculaire E_{MM} entre molécules d'adsorbat. L'expression de l'énergie devient :

$$E = E_{MZ} + E_{MM} = (E_{vdW\ i\alpha} + E_{el\ i\alpha}) + (E_{vdW\ ij} + E_{el\ ij})$$

où α est un atome de la zéolithe,

i et j sont deux atomes de la molécule.

Les conditions de calcul et le système de simulation sont analogues à ceux utilisés lors de la simulation de l'adsorption à dilution infinie.

La méthode Monte Carlo utilise l'ensemble Grand Canonique PVT. Dans ce type de calcul, une configuration de Monte Carlo est générée par la combinaison "translation/rotation/création-destruction" d'une molécule quelconque. Chaque nouvelle configuration envisagée est acceptée avec une probabilité :

- $P = \text{MIN} \left[1; \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} - \ln \frac{(N_i + 1)kT}{P_i V} \right) \right]$ lorsqu'une molécule est créée,
- $P = \text{MIN} \left[1; \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT} + \ln \frac{N_i kT}{P_i V} \right) \right]$ lorsqu'une molécule est supprimée,
- $P = \text{MIN} [1; \exp (-\Delta E/kT)]$ dans les mouvements de rotation ou de translation,

avec ΔE écart énergétique entre nouvelle et précédente configurations,

k constante de Boltzmann,

T température de la simulation (300K),

N_i nombre de molécules de l'espèce i dans le réseau,

P_i pression de l'espèce i en phase gaz,

V volume de la maille.

Des séquences de deux à quatre millions de pas sont nécessaires pour constituer une représentation satisfaisante de l'équilibre d'adsorption.

II-4-3- Conformation des adsorbats

Durant la simulation de l'adsorption selon la méthode Monte Carlo, la molécule est introduite rigide dans une zéolithe fixe. Si, comme nous l'avons précisé, l'hypothèse d'un réseau fixe est tout à fait justifiée, il nous paraît essentiel d'introduire au moins un degré de liberté dans les molécules étudiées, celui de la rotation autour des simples liaisons. Plusieurs calculs Monte Carlo "à chargement constant" sont ainsi menés à terme pour un même système molécule-zéolithe, la molécule rigide introduite possédant les valeurs les plus probables de l'angle dièdre de la molécule isolée (formes plane et décalée pour le biphenyle et la 4,4'-bipyridine, *cis* et *trans* pour la 2,2'-bipyridine...). De manière identique, plusieurs conformations moléculaires sont introduites et donnent lieu à différents calculs en

mode "pression constante". Cependant, nous n'envisageons pas à ce stade de l'étude la possibilité de conformations différentes correspondant à des sites d'adsorption non équivalents au sein du volume poreux. A posteriori, cette hypothèse paraît tout à fait raisonnable au vu des résultats de l'analyse vibrationnelle.

II-4-4- Analyse des résultats

A l'issue du calcul Monte Carlo, nous disposons d'un ensemble de résultats numériques et graphiques nous permettant de procéder à une analyse approfondie de la simulation. La modélisation fournit, en premier lieu, l'image tridimensionnelle de l'adsorption dans le volume poreux. Il est alors facile de déduire la position, l'orientation et la conformation des molécules, de mesurer certaines distances caractéristiques, de "découper" la structure pour une meilleure visualisation... La valeur de l'énergie d'adsorption calculée est spécifique du champ de force utilisé et de sa paramétrisation. Elle n'a pas de signification dans l'absolu mais la comparaison des énergies d'adsorption relatives à différents systèmes molécule/zéolithe évaluées dans les mêmes conditions de simulation est un renseignement pertinent. Nous obtenons également, pour chaque espèce, l'histogramme des configurations et la représentation des centres de masse des molécules dans le volume poreux en fonction de l'énergie d'interaction. Ces deux graphiques peuvent être construits sur l'ensemble ou sur une partie du domaine des configurations et nous renseignent sur la distribution à la fois spatiale et énergétique des sites d'adsorption. Enfin, dans le cas des études dites "à pression constante", la courbe de chargement en nombre de molécules par maille unitaire est tracée au cours du calcul. L'asymptote à cette courbe permet d'estimer le taux à saturation pour le système molécule/zéolithe considéré.

II-5- Relaxation des molécules par minimisation d'énergie

Etant donné le phénomène de quasi-libre rotation autour des simples liaisons des composés étudiés et les contraintes stériques et électrostatiques imposées par la surface interne du réseau poreux, la conformation de minimum d'énergie de la molécule piégée n'est pas celle de la molécule libre. Les molécules sont donc relaxées sans contrainte dans le ou les sites d'adsorption précédemment déterminés par le calcul Monte Carlo. Le principe du calcul consiste en la minimisation de l'énergie d'interaction $E_{ZM} + E_{MM}$ à laquelle s'ajoute la contribution de l'énergie potentielle interne E_M associée à la conformation des molécules.

L'algorithme de recherche du minimum d'énergie procède par le calcul du gradient RMS (Root-Mean-Square). Concernant les interactions électrostatiques qui s'opèrent à longue distance, l'utilisation de la sommation d'Ewald n'est pas permise par la procédure de calcul. Le problème de discontinuité au rayon de coupure est traité par une fonction de Spline débutant au minimum à 20Å et dont la limite d'amortissement au delà de la boîte de simulation est imposée par le nombre d'atomes à gérer.

Le principe de la relaxation est satisfaisant puisque la modification conformationnelle envisagée par la molécule est parfois conséquente tandis que le réajustement de la position de son centre de masse est généralement observé dans les limites de la valeur de convergence du calcul Monte Carlo. A l'issue de la procédure de minimisation d'énergie, l'énergie courante de la molécule est évaluée comme la somme de son énergie interne et de son énergie d'interaction avec l'environnement. Elle donne accès indirectement au détail des proportions relatives coulombienne et de van der Waals de l'énergie d'interaction.

II-6- Paramètres de calcul et validation de la simulation de l'adsorption

Des simulations d'adsorption de type Monte Carlo ont été publiées dans le cas d'hydrocarbures de petite taille dans les zéolithes faujasite, mordenite et silicalite ZSM-5 [26-31]. Les calculs menés dans le cadre de cette étude constituant la première application du logiciel Cerius² au Laboratoire pour de tels systèmes, nous procédons, en premier lieu, à de nombreux essais et tests préliminaires afin d'ajuster l'ensemble des paramètres du système de simulation à la capacité de calcul de la station de travail pour un temps de calcul raisonnable.

- les paramètres de simulation selon la méthode Monte Carlo sont :

simulation	dilution infinie	saturation
température	300K	300K
nombre de configurations réussies	$5 \cdot 10^5$ ou $1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$ à $4 \cdot 10^6$
durée maximale de la simulation	24 heures*	72 heures*
proportions de translation/rotation	60/40	1/1
/création-destruction	/-	/1
pas initiaux en translation et rotation	10Å et 50°	10Å et 50°
fréquence (et facteur) de réajustement du pas	10000 (1.2)	5000 (1.05)
rayon de coupure	12Å	12Å

* en temps CPU sur microprocesseur IP22-R4000

- les paramètres de simulation pour la méthode de minimisation sont :

simulation	dilution infinie	saturation
domaine de la fonction de spline	25-30Å	20-22Å
facteur de convergence RMS	$0,001 \text{kcal.mol}^{-1}$	$0,02 \text{kcal.mol}^{-1}$

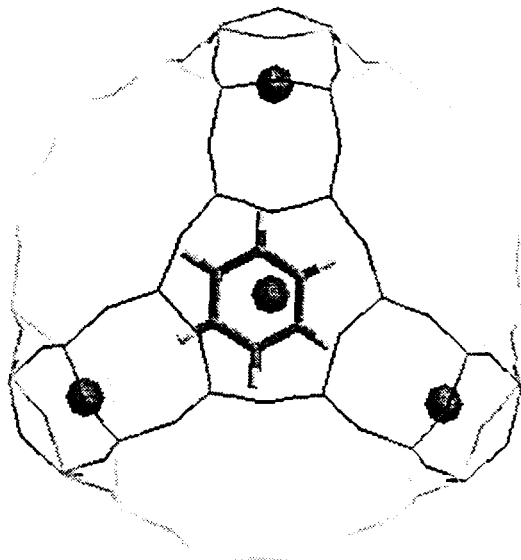
Une étude de validation de la modélisation est conduite sur l'adsorption du benzène et de la pyridine, deux molécules proches des molécules organiques étudiées et pour lesquelles des résultats de diffraction des rayons X ou de neutrons sont disponibles dans les structures faujasites aluminée Na_{56}FAU et désaluminée FAU.

L'étude de l'adsorption du benzène dans la structure Na_{56}FAU par diffraction de neutrons à 4K révèle l'existence de deux sites d'adsorption [32] : le premier est situé dans la supercage à proximité de chaque cation de type II, le second occupe le centre de la fenêtre de connexion entre deux supercages (cycle à douze oxygènes). En accord avec ces résultats, la modélisation à dilution infinie menée au Laboratoire par simulation Monte Carlo et minimisation indique que le benzène est localisé dans la supercage et orienté facialement par rapport au cation de site II (figure 10a). La distance calculée du centre de masse du benzène à l'espèce cationique est de $3,0 \pm 0,2\text{\AA}$, valeur remarquablement proche de la distance expérimentale égale à $2,7\text{\AA}$ [32]. Le site d'adsorption dans la fenêtre apparaît lors de la simulation "à pression constante" (figure 10b). Le taux à saturation est alors estimé à 5 molécules par supercage tandis que le taux expérimental est de 5,4 molécules par supercage. La modélisation à dilution infinie indique que le site d'interaction du benzène avec le cation est énergétiquement favorable par rapport au site dans la fenêtre. Ce résultat est en accord avec les observations expérimentales qui montrent que l'adsorption a lieu préférentiellement à proximité du cation pour de faibles taux de chargement et que le peuplement du site en fenêtre ne devient significatif qu'au delà de trois molécules par supercage [33]. Des résultats de dynamique moléculaire utilisant un champ de force analogue révèlent également un comportement bimodal du benzène à température ambiante pour un taux moyen de deux molécules par supercage : la moitié des molécules occupe le site cationique avec une énergie moyenne de $-17,9\text{kcal.mol}^{-1}$ tandis que l'autre moitié est présente dans le site de la fenêtre ou délocalisée à la surface des parois de la supercavité avec une énergie moyenne de $-14,4\text{kcal.mol}^{-1}$ [34]. La RMN du deutérium met aussi en évidence une grande mobilité des espèces dans la cage dès les basses températures en particulier pour le benzène qui n'est pas en interaction avec le cation Na^+ [37]. Enfin, pour les très forts taux de chargements, les

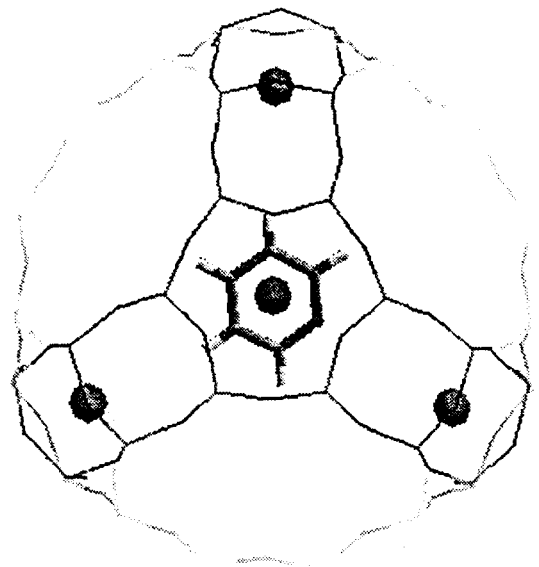
molécules de benzène s'associent en "clusters" à 4K et apparaissent encore sous une phase organisée à température ambiante jusqu'à un chargement proche de la saturation [35].

A l'issue de la notre simulation de l'adsorption du benzène à saturation dans la zéolithe désaluminée FAU, nous assistons à une délocalisation très importante des centres de masse du benzène dans un volume étendu à la surface des parois de la supercage. L'histogramme de l'énergie d'interaction révèle de la même façon l'existence d'un potentiel relativement homogène dans le volume intracavité. Par conséquent, les molécules ne possèdent pas de sites d'adsorption spécifiques que ce soit face à un cycle à six oxygènes (D_6R) équivalent du site cationique, ni même assez curieusement dans les fenêtres de communication entre supercavités (figure 10c). Le "désordre" observé nuit à l'optimisation du remplissage du volume poreux tel qu'il peut exister dans la zéolithe échangée $Na_{48}FAU$. Ainsi, contrairement à ce qui peut être attendu étant donné un volume poreux intracavité supérieur, le taux de chargement à saturation dans la zéolithe désaluminée est légèrement inférieur à celui observé dans la structure cationique puisque l'isotherme d'adsorption tend vers 34-35 molécules par maille. Expérimentalement, la diffraction de neutrons à 4K ne permet pas non plus de distinguer l'existence de sites d'adsorption préférentiels [36] et l'étude de RMN du deutérium indique que la mobilité du benzène dans la zéolithe désaluminée est significativement exaltée par rapport à l'homologue aluminé [37]. Ces phénomènes sont imputés à la faiblesse du champ électrostatique intracavité liée à l'absence de cations extra-réseau dans une telle zéolithe. L'énergie d'interaction $E_{ZM} + E_{MM}$ calculée pour le système à saturation est de $-17,0 \pm 1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans FAU contre $-21,9 \pm 1,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ dans $Na_{48}FAU$. Le gain en interaction observé dans cette dernière est attribué au surcroît de stabilisation des espèces à proximité des cations.

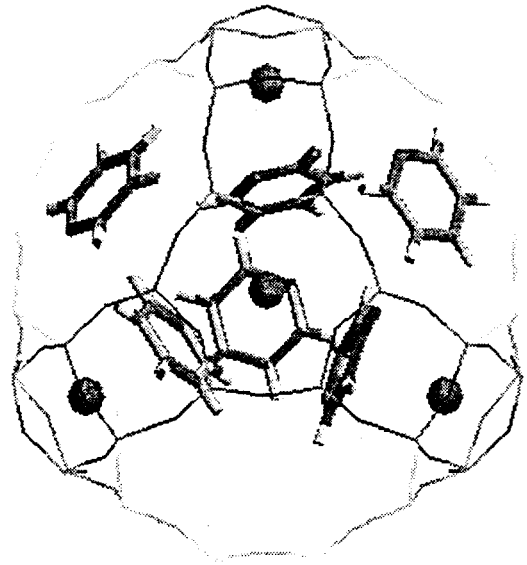
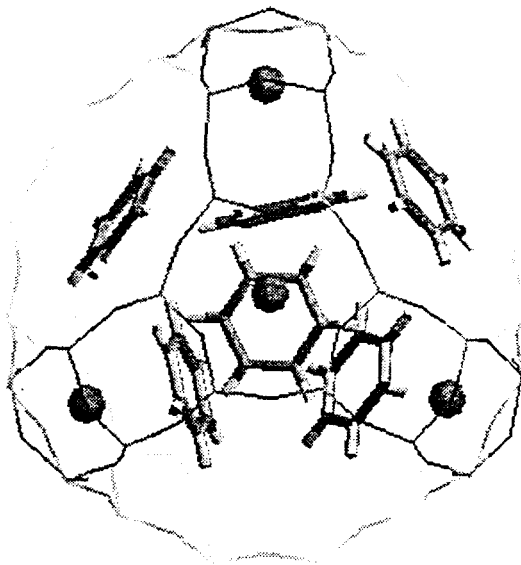
La simulation concernant l'adsorption de la pyridine à saturation dans la structure Na₄₈FAU et FAU mène à des résultats équivalents à ceux obtenus dans le cas du benzène et en accord avec les études cristallographiques (figures 11a à 11c) [38]. Les deux sites favorables en fenêtre et face au cation de site II sont mis en évidence dans la structure Na₄₈FAU pour un taux moyen de 5 molécules par supercage. La supercage représentée en figure 11b contient 4 molécules non partagées face aux quatre cations de type II et deux molécules partagées placées dans les fenêtres de communication entre deux cavités voisines. La disposition de la pyridine dans le site cationique et la distance caractéristique notée C₆H₅N---Na⁺(II) sont peu modifiées par rapport à l'étude à dilution infinie et restent en parfait accord avec les données expérimentales. La molécule en fenêtre pointe chacun des ses atomes d'hydrogène vers un oxygène du cycle D₁₂R, la distance C_{cycle}---O_{D12R} observée varie de 3,4Å à 4,2Å. Etant donné l'intervalle de tolérance en orientation et en translation à l'issue du calcul ($\theta_f = 17^\circ$, $t_f = 0,2\text{Å}$), la molécule est considérée dans sa position moyenne comme occupant le centre de la fenêtre, le plan de son cycle aromatique appartenant à celui du cycle à douze oxygènes. Dans la faujasite purement silicique, la distribution des centres de masse de la pyridine indique une répartition quasi-statistique dans le volume poreux. Le taux moyen à saturation estimé est de 4,5 molécules par supercage (figure 11c). L'énergie d'interaction à saturation $E_{ZM} + E_{MM}$ est respectivement estimée à $20,3 \pm 2,5\text{kcal.mol}^{-1}$ et $17,5 \pm 1,8\text{kcal.mol}^{-1}$ dans les structures aluminée et désaluminée. Tout comme dans le cas du benzène, l'énergie d'interaction augmente quand le rapport Si/Al décroît, preuve de l'influence dominante des interactions électrostatiques dans les zéolithes aluminées.



a



b



c

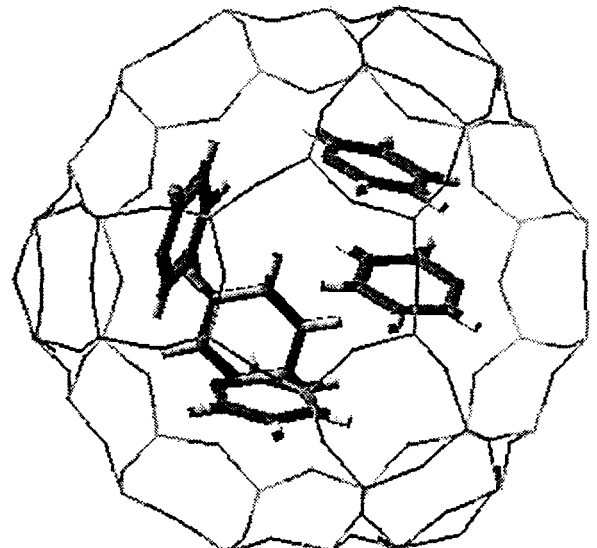
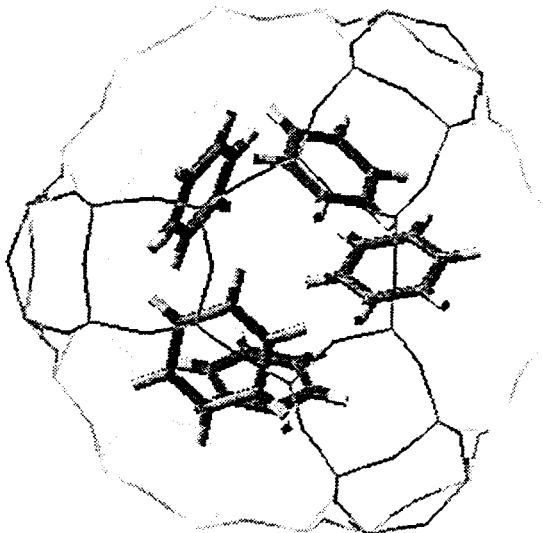


figure 10: simulation de l'adsorption du benzène

figure 11: simulation de l'adsorption de la pyridine

(a): dilution infinie dans $Na_{48}FAU$, (b): saturation dans $Na_{48}FAU$, (c): saturation dans FAU

Cette étude préliminaire est une validation du champ de forces relatif aux éléments types C_R, N_R, H_ et des options choisies pour le système de simulation dans son ensemble. Etant donnée l'absence de toute information expérimentale concernant l'adsorption de composés carbonylés aromatiques, le champ de forces pour les molécules benzophénone et benzile est validé par l'étude de la conformation de la molécule isolée et la confrontation aux résultats expérimentaux et quantiques.

Conclusion

Afin de résoudre le problème de l'adsorption et de la photoréactivité de molécules polycycliques azotées et carbonylées dans les zéolithes faujasites, nous avons mis au point des procédés de préparation des échantillons adaptés aux expérimentations.

Des méthodes spectroscopiques adaptées aux solides pulvérulents et aux conditions *in situ*, réflexion diffuse UV-visible, émission de fluorescence, DRIFTS, FT-Raman et RPE, sont utilisées dans le but de déterminer la nature chimique, les sites d'adsorption et la conformation des molécules piégées dans le volume zéolithique. Ces informations structurales pourraient être précisément révélées par diffraction de neutrons ou de rayons X mais l'utilisation de ces méthodes constitue un travail de spécialistes qui pourra être entrepris dans le cadre d'une collaboration. Ces informations sont apportées ici par les simulations de type Monte Carlo ainsi que par la minimisation d'énergie sur la base d'un modèle classique de potentiel atome-atome et de charges ponctuelles. Elles représentent un support à l'interprétation des résultats spectroscopiques.

Les états et les espèces transitoires intrazéolithes sont produits par photolyse laser et caractérisés par réflexion diffuse UV-visible résolue dans le temps. L'analyse spectrale et cinétique permet en principe de proposer les mécanismes de formation et de désexcitation des différentes espèces de courte durée de vie observées.

Bibliographie du chapitre 2

- [1] Bennet J. M, Smith J.B., Mater. Res. Bull., 1968, 3, 633
- [2] Sheppard N., Hardin A.H., Egerton T.A, Kozirowski Y., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1971, 887
- [3] Jacobs P., Beyer H.K., J. Phys. Chem., 1979, 83, 1174
- [4] Lohse U., Loffler E., Hunger M., Stockner J., Patzelova V., Zeolites, 1987, 7, 11
- [5] Boulet-Des Grousilliers H., Thèse de Doctorat, Lille, 1988
- [6] Kubelka P., Munk F., Z. Tech. Phys., 1931, 12, 593
- [7] Boroumand F., Moser J.E., van den Bergh H., Applied Spectroscopy, 1992, 46(12), 1874
- [8] Depecker C., Thèse de Doctorat, Lille, 1988
- [9] Kessler R.W., Wilkinson F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1981, 77, 309
- [10] Wilkinson F., Willsher C.J., Chem. Phys. Lett., 1984, 104, 272
- [11] Wilkinson F., Willsher C.J., Appl. Spectrosc., 1984, 38, 897
- [12] Kessler R.W., Oelkrug D., Wilkinson F., Appl. Spectrosc., 1982, 36, 673
- [13] Turro N.J., Gould I.R., Zimmt M.B., Cheng C-C., Chem. Phys. Lett., 1985, 119, 484
- [14] Wilkinson F., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1986, 82, 2073
- [15] de Vos Burchart E., PhD Thesis, « Studies on zeolites; Molecular Mechanics, Framework Stability, and Crystal Growth », Technische Universiteit Delft, 1992
- [16] Mayo S.L., Olafson B.D., Goddard III W.A., J. Phys. Chem., 1990, 94, 8897
- [17] Loewenstein W., Am. Mineral., 1954, 39, 92
- [18] Czjzek M., Jobic H., Fitch A.N., Vogt T., J. Phys. Chem., 1992, 96, 1535
- [19] Uytterhoeven L., Dompas D., Mortier W.J., J.Chem. Soc., Faraday Trans., 1992, 88(18), 2753 et références citées dans l'article
- [20] Mortier W.J., Schoonheydt R.A., Prog. Solid State Chem., 1986, 16, 86
- [21] Fitch A.N., Jobic H., Renouprez A., J. Phys. Chem., 1986, 90, 1311
- [22] Rappé A.K., Goddard III W.A., J. Phys. Chem., 1991, 95, 3358
- [23] Ewald P.P., Ann. d. Physik, 1921, 64, 253
- [24] Karasawa N., Goddard III W.A., J. Phys. Chem, 1989, 93, 7320
- [25] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., J. Chem. Phys., 1953, 21, 1087
- [26] Yasbonath S., Thomas J.M., Nowak A.K., Cheetham A.K., Nature, 1988, 331, 601
- [27] Smit B., den Ouden C.J.J., J. Phys. Chem., 1988, 92, 7169
- [28] June R.L., Bell A.T., Theodorou D.N., J. Phys. Chem., 1990, 94, 1508
- [29] Snurr R.Q., Bell A.T., Theodorou D.N., J. Phys. Chem., 1993, 97, 13742

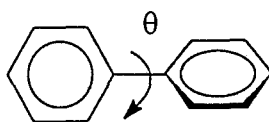
- [30] Li J., Talu O., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993, 89(11), 1683
- [31] Klein H., Kirschhock C., Fuess H., J. Phys. Chem. 1994, 98, 12345
- [32] Fitch A.N., Jobic H., Renouprez A., J. Phys. Chem., 1986, 90, 1311
- [33] de Mallmann A., Barthomeuf D., J. Phys. Chem., 1989, 93, 5636
- [34] Hepp M.A., Ramamurthy V., Corbin D.R., Dybowski C., J. Phys. Chem., 1992, 96(6), 2629 et
références citées
- [35] Jobic H., Renouprez A., Fitch A.N., Lauter H., J. Chem.Soc., Faraday Trans. 1, 1987, 83, 3199
- [36] Hriljac J.A., Eddy M.M., Cheetham A.k., Donobue J.A., Ray G.J., J. Solid State Chem., 1993,
106, 66
- [37] Bull L.M., Henson N.J., Cheetham A.K., Newsam J.M., Heyes S.J., J. Phys. Chem., 1993, 97,
11776
- [38] Goyal R., Fitch A.N., Jobic H., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, 1152

CHAPITRE 3
Caractérisation des molécules adsorbées dans le réseau poreux

Introduction

Avant d'entreprendre l'étude des processus photoinduits, il est nécessaire de comprendre la nature des interactions entre les molécules et le réseau zéolithique dans l'état fondamental. Les techniques spectroscopiques et l'approche théorique développées dans le chapitre précédent permettent d'accéder à la connaissance de la nature chimique des espèces intrazéolithes, de leur conformation et de leur organisation dans le volume poreux.

I- Le biphényle



I-1- Spectrométrie vibrationnelle

- la molécule isolée et à l'état solide massique

Selon la symétrie D_{2h} de la molécule plane (à l'état cristallin), les $(3N-6)=60$ modes normaux internes de vibration se répartissent suivant leurs symétries :

$$11 A_g (R) + 10 B_{1g} (R) + 6 B_{2g} (R) + 3 B_{3g} (R) + 4 A_u + 6 B_{1u} (ir) + 10 B_{2u} (ir) + 10 B_{3u} (ir)$$

La molécule isolée de conformation gauche possède une symétrie moléculaire D_2 . Par perte du centre de symétrie, la répartition des modes devient :

$$15 A (R) + 16 B_1 (R, ir) + 16 B_2 (R, ir) + 13 B_3 (R, ir)$$

L'analyse vibrationnelle du biphényle à l'état fondamental a fait l'objet de nombreux travaux durant les quatre dernières décennies. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer l'analyse en coordonnées normales des vibrations dans le plan de la molécule de symétrie D_{2h} , incluant les analogues deutérés [1,2], ou encore le calcul théorique des déplacements en fréquence relatifs au passage de l'état cristallin (D_{2h}) à la solution (D_2) [3,4]. Enfin, l'attribution complète des modes actifs en Raman a été menée par Bree et al. sur la base de mesures en Raman en lumière polarisée sur monocristal et de rapport de dépolarisation en solution [5].

- la molécule adsorbée dans Na_nFAU (n = 0, 56, 85)

La figure 1 montre la superposition des spectres FT-Raman du biphényle à l'état microcristallin, en solution dans le chloroforme et adsorbé dans les zéolithes faujasites FAU, Na₅₆FAU et Na₈₅FAU à un taux de chargement moyen de huit molécules par maille unitaire. Par souci de clarté, nous présentons la région spectrale la plus représentative 1750-950cm⁻¹ et la normalisation des différents spectres est effectuée par rapport à la raie 12 apparaissant aux environs de 1000cm⁻¹. Le tableau 1 regroupe les fréquences expérimentales ainsi que les attributions proposées pour les modes de vibration des spectres Raman sur le domaine 1700-400cm⁻¹. Les modes normaux de la molécule sont identifiés selon la notation de Wilson utilisée pour le benzène et adaptée par Varsanyi aux cycles aromatiques monosubstitués [6].

solide (a)	solution (b)	FAU (c)	Na ₅₆ FAU (d)	Na ₈₅ FAU (e)	attribution [1,5]
1608	1612	1613	1609	1607	8a
1590	1594	1597	1591	1590	8b
1511	1508	1508	1507	1506	19a
1461	1457	1462	1459	1460	19b
1276	1285	1286	1286	1285	13
1206	1185	1191	1188	1190	9a
1164/1148	1157	1156	1161	1161	9b
1036	1032	1033	1031	1030	18a
1001	1003	1005	1004	1002	12
974	968	966	978	985	
782	-	780	792	-	
739	742	744	742	741	1
-	409	407	413	414	

tableau 1: fréquences (cm⁻¹) et attributions des spectres Raman du biphényle. Solide microcristallin (a), solution dans CHCl₃ (0,13mol.l⁻¹) (b), adsorption dans FAU (c), Na₅₆FAU (d) et Na₈₅FAU (e) (8 molécules par maille unitaire).



figure 1: spectres FT-Raman du biphenyle sur le domaine 1750-950 cm^{-1} . Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 (0,13 mol.l^{-1}) (b), adsorption dans FAU (c), Na_{56}FAU (d) et Na_{85}FAU (e) (8 molécules par maille unitaire).

Le problème structural du biphényle se réduit essentiellement pour nous à la caractérisation de l'ordre de la liaison centrale et de l'angle dièdre entre les deux cycles aromatiques. Sur la base de la comparaison des spectres de la molécule dans ses structures gauche et plane (solution et solide pur), nous allons nous intéresser à quelques bandes clefs de sa conformation dans le spectre Raman.

D'un point de vue général, le spectre est peu bouleversé par le changement d'état physique et aucun couplage intermoléculaire ne se manifeste dans le spectre du solide microcristallin. Un des déplacements en fréquence le plus significatif est observé pour le mode 13 dont la fréquence augmente de 1276cm^{-1} à 1285cm^{-1} ($\Delta\nu = 9\text{cm}^{-1}$) lors du passage de la phase solide à la solution. D'après les calculs de distribution d'énergie potentielle, ce mode est dominé à 43% par l'élongation intercycle et fournit une évaluation de l'ordre de la liaison centrale [7]. Comme le montre le sens du déplacement en fréquence, la conjugaison de la molécule à l'état solide est inférieure à celle de l'espèce en solution et ce malgré une configuration plane. Ceci vient confirmer les résultats énoncés lors de la présentation de la conformation de la molécule selon lesquels le recouvrement π intercycle est de toute façon faible quel que soit l'état physique considéré. Un déplacement en fréquence conséquent est également observé lors du passage du solide vers la solution pour les raies de très faible intensité attribuées aux modes de vibration 9a ($\Delta\nu = -21\text{cm}^{-1}$) et 9b ($\Delta\nu = -7\text{cm}^{-1}$). Ces modes impliquent principalement les déformations des liaisons C-H dans le plan et sont donc affectés par les interactions stériques entre hydrogènes en position ortho qui diminuent d'autant plus que l'angle dièdre augmente. Une autre modification spectrale est relevée au niveau de l'intensité des modes de vibration du squelette dans le plan aux environs de 1600cm^{-1} : les deux raies des modes 8a et 8b sont d'une intensité pratiquement équivalente dans le spectre de la molécule plane tandis qu'un basculement des intensités relatives de ces

modes de déformation du cycle est observé dans celui de la molécule de conformation décalée. La fréquence des deux modes est par contre peu affectée lors du changement d'état physique ($\Delta\nu = 4\text{cm}^{-1}$). Ce phénomène est connu. En effet, Schmid et al. montrent que dans un certain nombre de composés du type $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Y}$, la somme des intensités Raman des modes 8a et 8b augmente lors de la conjugaison du système π du groupement phényle avec un autre système $\pi(\text{Y})$ [8,9]. Les mêmes auteurs étudient l'effet de la conjugaison et de l'angle dièdre dans des composés dérivés du biphenyle à géométrie contrainte et établissent une relation mathématique permettant de calculer la valeur de l'angle dièdre en fonction de l'intensité des raies Raman à 1600cm^{-1} [10]. Enfin, lors d'une étude en Raman polarisé, Hamaguchi observe l'apparition de trois raies supplémentaires à 963cm^{-1} , 838cm^{-1} et 407cm^{-1} dans le cas de la molécule en solution dans le cyclohexane par rapport à l'état solide. Celles-ci sont attribuées aux modes non symétriques A_u de la symétrie D_{2h} qui deviennent actifs en Raman dans la symétrie D_2 , le quatrième mode A_u de torsion inter-cycle attendu à très basse fréquence n'apparaissant pas [11]. Dans le cas présent, un seul mode est observé à 409cm^{-1} pour la molécule en solution dans le chloroforme.

Dans le cas de la molécule adsorbée, et quelle que soit la zéolithe hôte étudiée, la comparaison des spectres de vibration montre une forte analogie avec celui de la molécule en solution de conformation décalée. La fréquence du mode d'élongation de la liaison intercycle est notamment observée à 1285cm^{-1} ou 1286cm^{-1} selon la faujasite (figure 2). Les déplacements des modes 9a et 9b ainsi que le basculement des intensités relatives des modes 8a et 8b concordent avec la conclusion d'une conformation gauche (figure 3). Enfin, en référence au travail d'Hamaguchi, la raie supplémentaire de déformation des cycles hors du plan vers 410cm^{-1} (cf tableau 1) est également la marque de la symétrie D_2 [11].

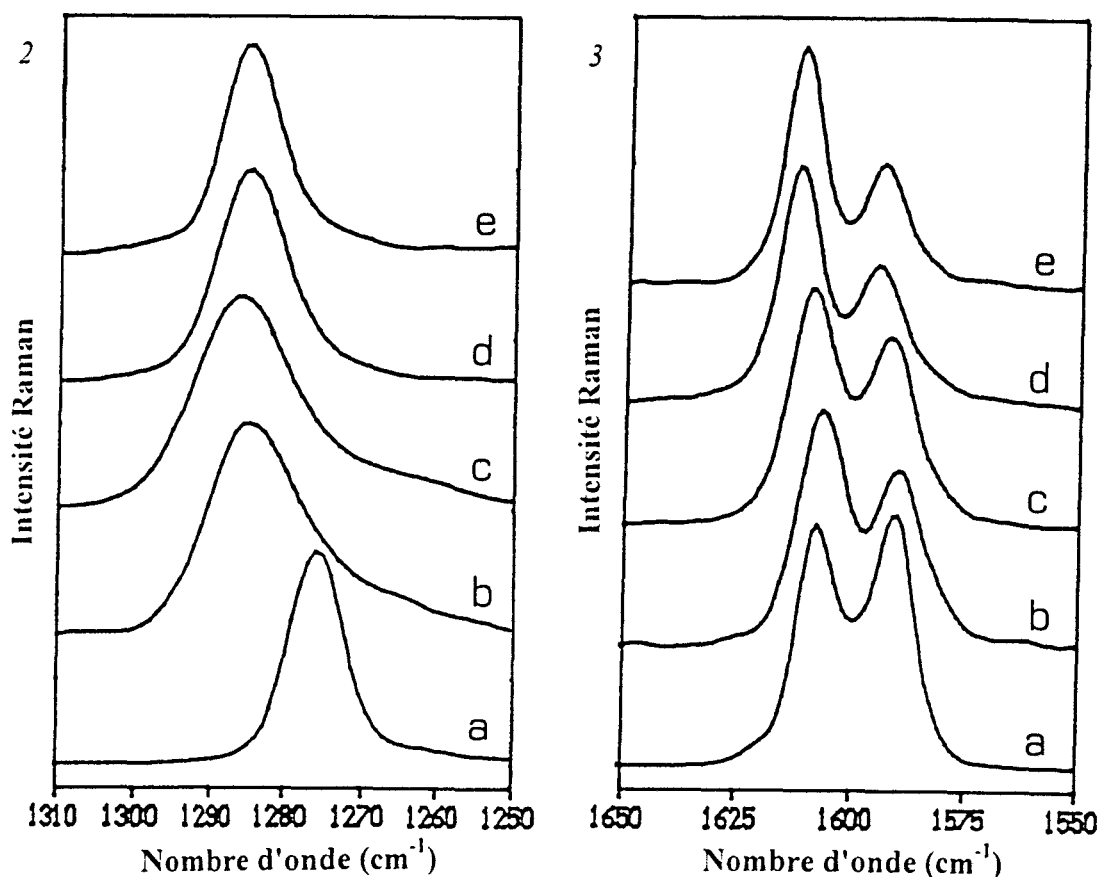


figure 2: région spectrale $1310-1250\text{cm}^{-1}$ relative au mode d'élongation intercycle du biphenyle. Solide microcristallin (a), adsorption dans Na_{85}FAU (b), Na_{56}FAU (c), FAU (d) et solution dans CHCl_3 ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (e).

figure 3: région spectrale $1650-1550\text{cm}^{-1}$ relative aux modes 8a et 8b du biphenyle. Solide microcristallin (a), adsorption dans Na_{85}FAU (b), Na_{56}FAU (c) FAU (d) et solution dans CHCl_3 ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (e).

En conclusion, les caractéristiques vibrationnelles de la molécule adsorbée sont peu perturbées par rapport à celles de la molécule en solution dans le chloroforme, et connaissent de plus de faibles modifications en fonction de la nature de la faujasite hôte. Si les cations extra-réseau introduisent une variation importante du champ électrostatique intracavité et sont susceptibles d'influer à la fois sur la conformation de la

molécule piégée et sur son interaction avec le réseau, l'analyse du tableau de fréquences et du massif 8a, 8b par exemple montre une évolution progressive du spectre en fonction du rapport Si/Al plutôt qu'une scission entre les structures aluminées et la structure purement silicique (tableau 1 et figure 3). L'ensemble de ces résultats implique une faible interaction des molécules de biphenyle adsorbées avec la structure faujasite et ce, quelle que soit la composition de cette dernière.

Enfin, le spectre de diffusion Raman est peu sensible aux interactions intermoléculaires dans le cas de forts taux de chargement, comme le montre la comparaison des spectres FT-Raman du biphenyle adsorbé dans la structure Na_{56}FAU aux taux moyens de 0,1, 0,5, 1 et 2 molécule(s) par supercage (figure 4).

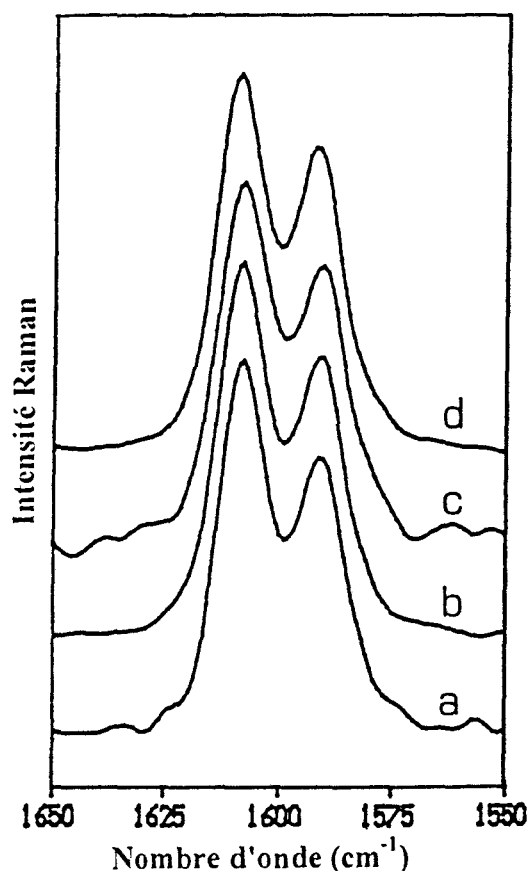


figure 4: région spectrale $1650\text{-}1550\text{cm}^{-1}$ relative aux modes 8a et 8b du biphenyle. Adsorption dans Na_{56}FAU aux taux moyens de 0,1(a), 0,5 (b), 1(c) et 2(d) molécule(s) par supercage.

I-2- Absorption électronique UV-visible

Le spectre d'absorption électronique du biphényle en solution dans un solvant inerte est constitué d'une bande unique, sans structure apparente, dont le maximum est situé aux environs de 280nm. Cette absorption, attribuée à des transitions électroniques de type $\pi \leftarrow \pi$, est dominée à température ambiante par l'absorption $S_3 \leftarrow S_0$ [12].

Les spectres d'absorption UV-visible du biphényle adsorbé dans les différentes faujasites étudiées (taux de chargement : 4 molécules par maille unitaire) et de la molécule à l'état solide microcristallin dispersé dans la matrice Na_{96}A sont obtenus en réflexion diffuse et convertis en unité Kubelka Munk (figure 5). Outre l'élargissement important inhérent à la phase solide, le profil des spectres d'absorption de la molécule adsorbée respecte celui de la molécule en solution : les maxima d'absorption sont respectivement observés à 268nm, 251nm et 272nm dans les faujasites FAU, Na_{56}FAU et Na_{85}FAU . Le spectre du solide massif est par contre sensiblement différent puisqu'il présente une bande d'absorption principale à 230nm. En accord avec les résultats de la spectrométrie Raman, ces comparaisons mènent à la conclusion d'une conformation décalée pour la molécule adsorbée. Cependant, si le maximum d'absorption de la molécule adsorbée est systématiquement déplacé vers le bleu, sa position varie de façon significative en fonction du réseau hôte sans qu'il soit possible d'établir une corrélation avec le rapport Si/Al.

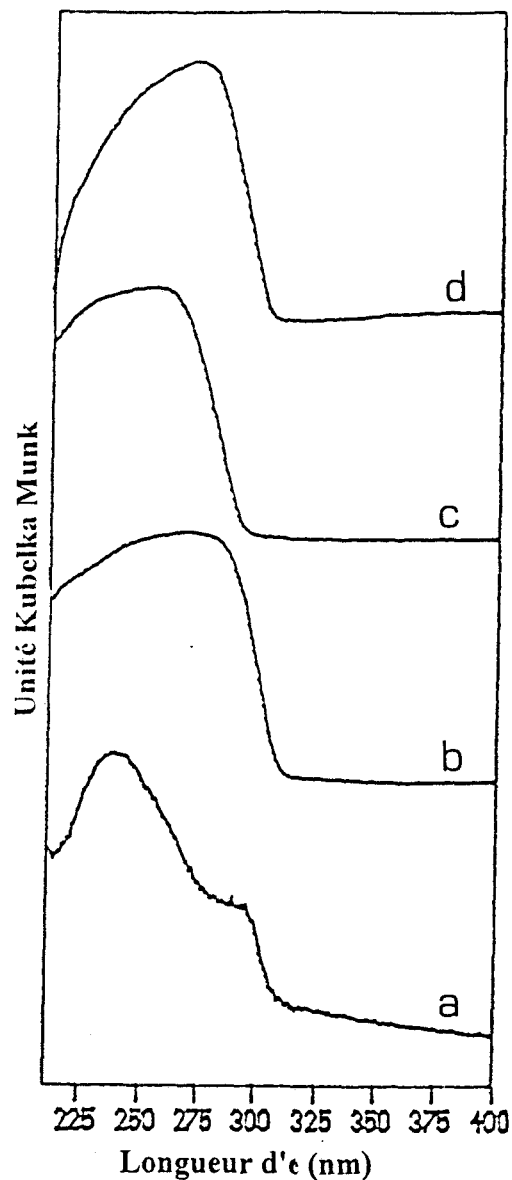


figure 5: spectres d'absorption UV-visible du biphényle sur le domaine 210-400nm. Solide dispersé dans $Na_{96}A$ (a) et adsorption dans FAU (b), $Na_{56}FAU$ (c) et $Na_{85}FAU$ (d) (4 molécules par maille unitaire).

I-3- Simulation de l'adsorption

- la molécule isolée

L'optimisation de la structure moléculaire de la molécule isolée est assurée par la minimisation de l'ensemble des paramètres géométriques du biphényle lors de la rotation pas à pas autour de la liaison centrale. La courbe de l'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre caractéristique θ est un double puits et met en évidence un minimum d'énergie

correspondant à une structure fortement décalée pour laquelle $\theta=47,6^\circ$, valeur remarquablement proche de la valeur expérimentale de la molécule libre ($\theta=42^\circ$) [13]. Les barrières de rotation vis à vis des conformations coplanaires ($\theta=0^\circ$) et perpendiculaires ($\theta=90^\circ$) sont respectivement évaluées à $5,3\text{kcal.mol}^{-1}$ et $1,4\text{kcal.mol}^{-1}$ et impliquent une grande liberté de rotation autour de la liaison centrale selon un mouvement d'interconversion (figure 6).

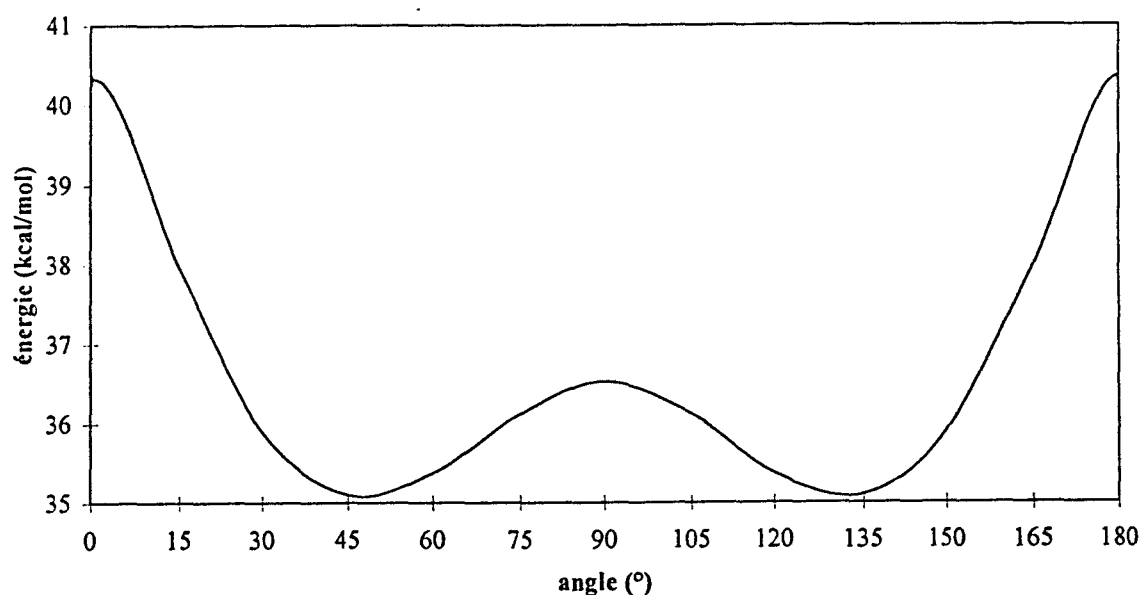


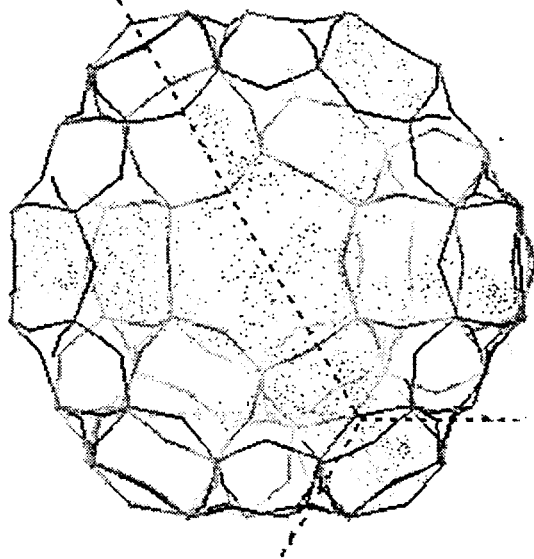
figure 6: énergie potentielle du biphenyle en fonction de l'angle θ en mécanique moléculaire.

- la molécule adsorbée à dilution infinie dans Na_nFAU ($n=0, 48, 96$)

La simulation de l'adsorption est conduite dans un premier temps pour une seule molécule dans la boîte de simulation c'est-à-dire pour un taux de chargement d'une molécule par maille unitaire (8 supercages). Elle est menée indépendamment pour la configuration décalée optimisée ($\theta = 47,6^\circ$) et pour la conformation plane contrainte dans le cristal par les forces de cohésion.

Dans l'hypothèse d'une molécule rigide et selon la simulation Monte Carlo, les énergies d'interaction du biphényle avec la zéolithe désaluminée FAU sont respectivement évaluées à $E_{ZM} = -18,8 \pm 1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $E_{ZM} = -17,7 \pm 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les conformations plane et décalée. Cependant, la conformation plane qui semble à priori favorisée est déstabilisée de $3,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la molécule de conformation décalée lors de l'étape de minimisation d'énergie. Ainsi, à l'appui des résultats vibrationnels, la conformation décalée est retenue comme la plus favorable dans le volume poreux de la structure FAU. La forme relaxée sans contrainte mène à un angle dièdre égal à $\theta = 50,2^\circ$ contre $\theta = 47,6^\circ$ pour la molécule isolée. La densité de présence des centres de masse de la molécule est repérée dans le volume poreux au voisinage du minimum d'énergie donné par la méthode Monte Carlo, en l'occurrence sur le domaine d'énergie $E_{ZM} = [-17,7; -16,7] \text{ kcal.mol}^{-1}$. La répartition est relativement étendue dans le réseau et révèle l'existence d'un potentiel d'interaction homogène dans l'ensemble du volume accessible à la molécule (figure 7a). Dans sa position de plus grande stabilité, la molécule gauche est localisée dans la supercavité, un de ses cycles s'engageant en direction de la fenêtre à douze oxygènes (figure 7b). La contribution du terme de van der Waals à l'énergie d'interaction totale est de 99%.

7a



7b

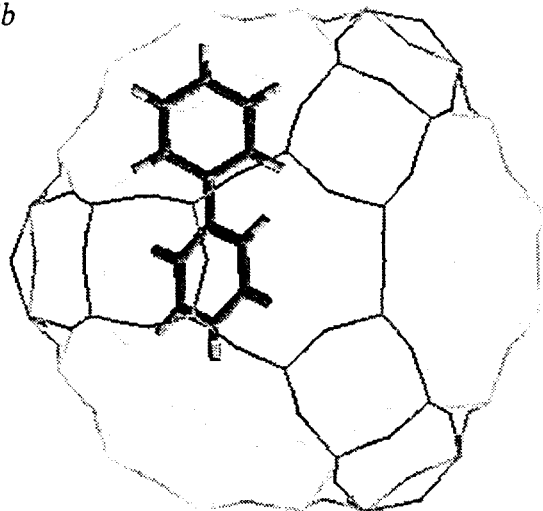


figure 7: adsorption du biphényle dans FAU à dilution infinie.

7a: distribution des centres de masse, domaine $[-17,7; -16,7]$ kcal.mol⁻¹.

7b: conformation et localisation.

Dans la structure aluminée de formule Na₄₈FAU, le phénomène d'instabilité de la forme plane est également observé. La différence d'énergie d'interaction entre les deux conformères à l'issue de la relaxation sans contrainte de la molécule adsorbée est de 3,1 kcal.mol⁻¹ en faveur de la forme décalée caractérisée par un angle dièdre $\theta = 42,5^\circ$. Contrairement au comportement observé dans la zéolithe silicique, la densité de présence de la molécule sur le domaine $[-22,5; -21,5]$ kcal.mol⁻¹ indique la présence d'un puits de potentiel marqué à proximité du cation de type II (figure 8a). Dans ce site, la molécule présente un de ses deux cycles face au cation Na⁺ (II) et engage le second en direction d'une fenêtre (figure 8b). Les distances caractéristiques du cycle benzénique en regard du cation varient de $3,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$ à $3,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ et sont à rapprocher d'une distance similaire observée pour le benzène (cf paragraphe II-6 du chapitre 2). L'énergie d'interaction est de $-22,5 \pm 1,1$ kcal.mol⁻¹, soit

environ 20% supérieure à celle calculée dans la zéolithe désaluminée. Elle est constituée à 93% d'énergie de van der Waals.

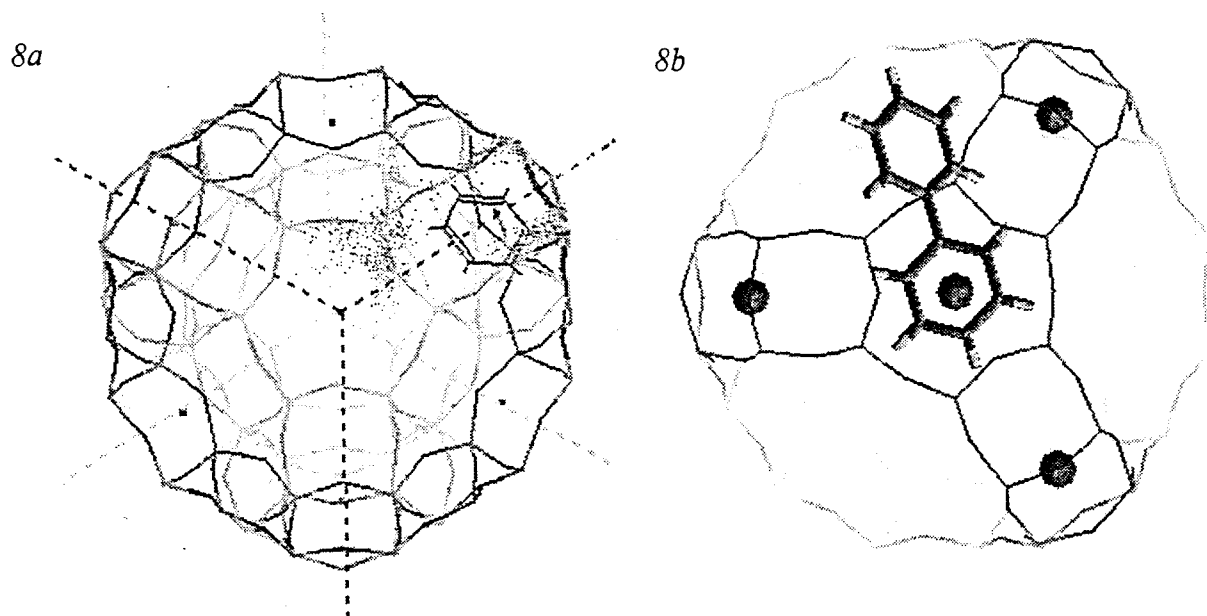


figure 8: adsorption du biphényle dans $Na_{48}FAU$ à dilution infinie.

8a: distribution des centres de masse, domaine $[-22,5; -21,5]kcal.mol^{-1}$.

8b: conformation et localisation.

La simulation est ensuite envisagée dans la zéolithe aluminée de plus faible rapport Si/Al de formule $Na_{96}FAU$. Le conformère gauche du biphényle est fortement stabilisé de l'ordre de $6,5kcal.mol^{-1}$ par rapport au conformère plan et présente après relaxation un angle dièdre de $47,0^\circ$. La densité de présence de la molécule sur le domaine $[-24,9; -23,9]kcal.mol^{-1}$ montre un site d'adsorption préférentiel localisé dans la fenêtre de communication (figure 9a). Celui-ci constitue un site original par rapport aux deux faujasites étudiées précédemment. Dans ce site, chacun des cycles aromatiques de la molécule est face à un cation de type III de deux supercages adjacentes et la plus courte distance

$C_{\text{cycle}} \cdots \text{Na}^+$ (III) est estimée à $3,2 \pm 0,2\text{\AA}$ pour l'un et l'autre cycle (figure 9b). L'énergie d'interaction est de $-24,9 \pm 1,3\text{kcal.mol}^{-1}$ et composée à 93% d'interactions non liées de van der Waals.

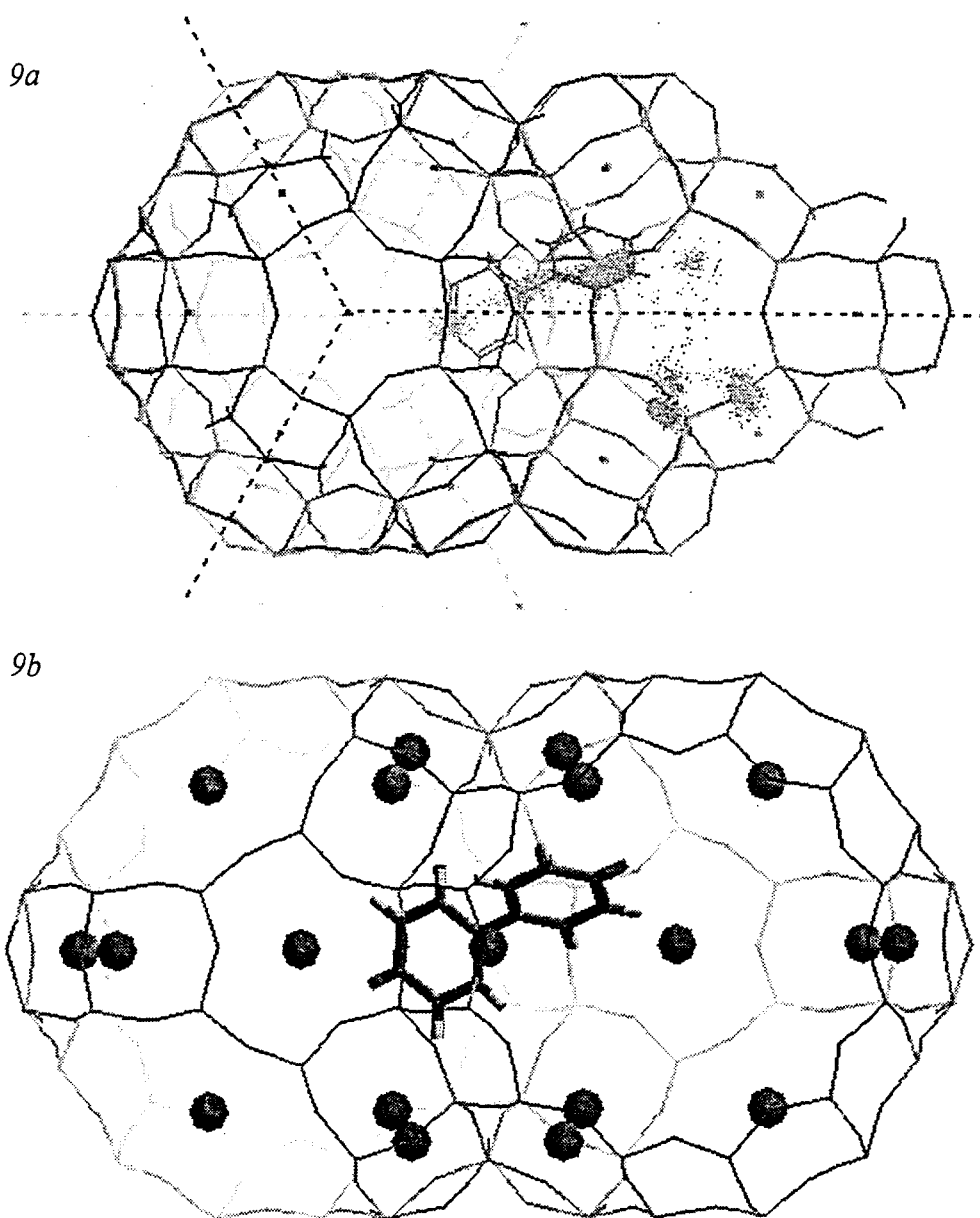


figure 9: adsorption du biphényle dans Na_{96}FAU à dilution infinie.

9a: distribution des centres de masse, domaine $[-24,9; -23,9]\text{kcal.mol}^{-1}$.

9b: conformation et localisation.

- la molécule adsorbée à saturation dans Na_nFAU (n=0, 48, 96)

La simulation de l'adsorption du biphenyle est entreprise dans un deuxième temps à saturation du volume poreux des différentes zéolithes à 300K (isotherme d'adsorption). La conformation décalée de la molécule est systématiquement favorisée à l'issue des calculs Monte Carlo.

Dans la faujasite purement silicique, la saturation est obtenue pour 16 molécules par maille unitaire. A ce taux de chargement, la modélisation permet de mettre en évidence deux familles de sites d'adsorption énergétiquement très proches et plus précisément des sites en fenêtre et des sites dans la supercavité correspondant à des associations par paire de la molécule (figure 10). L'écart entre le taux à saturation estimé et le taux théorique calculé par l'occupation totale des deux types de sites, soit 32 molécules par maille unitaire, montre que l'occupation simultanée de l'ensemble des sites est impossible. L'énergie d'interaction $E_{ZM} + E_{MM}$ calculée est de $-26,9 \pm 2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $E_{ZM} = -17,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à dilution infinie et correspond à un gain de stabilisation par interaction intermoléculaire E_{MM} de $9,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cette contribution représente une part considérable de l'énergie d'interaction totale et s'explique par la grande proximité des molécules confinées dans le volume poreux.

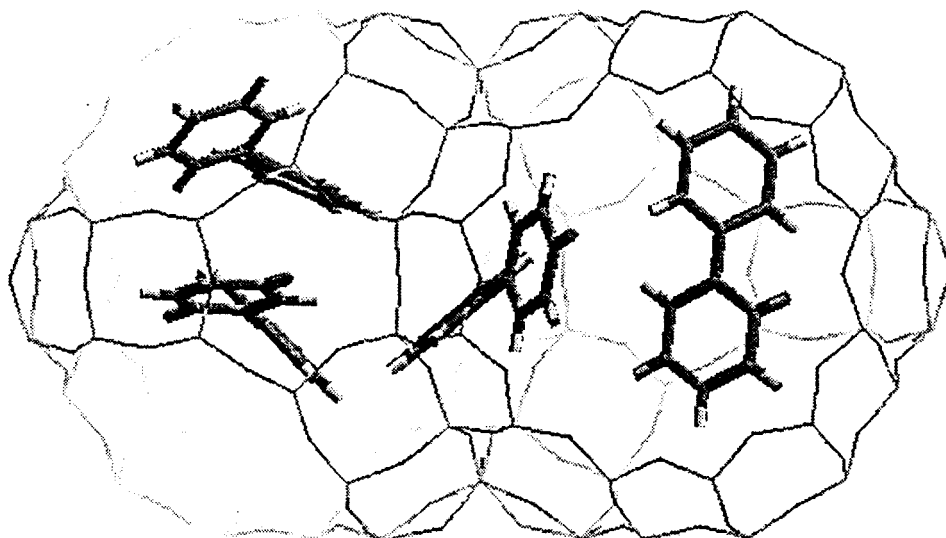


figure 10: conformation et localisation du biphényle dans FAU à saturation.

Le volume intracavité disponible dans les zéolithes aluminées est réduit du fait de la présence des cations extra-réseau. Malgré cela, le taux à saturation évalué dans la zéolithe de formule Na_{48}FAU est identique à celui déterminé dans la structure désaluminée, soit 16 molécules par maille unitaire. La composante intermoléculaire est évaluée à $6,9\text{kcal.mol}^{-1}$ pour une énergie d'interaction totale de $-29,4 \pm 2,2\text{kcal.mol}^{-1}$. Contrairement à la situation observée dans la structure purement silicique, les molécules de biphényle sont exclusivement confinées par paires dans le volume des supercavités : les cations de type II représentent des sites d'interaction marqués et la disposition des molécules vis à vis des cations sodium est strictement analogue à celle décrite dans le cas de la simulation de l'adsorption à dilution infinie (figure 11).

Enfin, l'étude dans la structure Na_{96}FAU conduit à un taux à saturation de 18 molécules par maille unitaire. L'énergie d'interaction totale est de $-32,8 \pm 2,2\text{kcal.mol}^{-1}$ et implique une contribution intermoléculaire de $7,9\text{kcal.mol}^{-1}$. Comme le montre l'image d'une

supercage, le biphényle à fort taux de chargement est susceptible d'occuper à la fois (figure 12) :

- des sites d'interaction avec les cations de type III dans les fenêtres, sites identiques à ceux mis en évidence dans le cas de la dilution infinie,
- des sites d'interaction avec les cations de type II dans la supercavité correspondant à des associations par paire de la molécule.

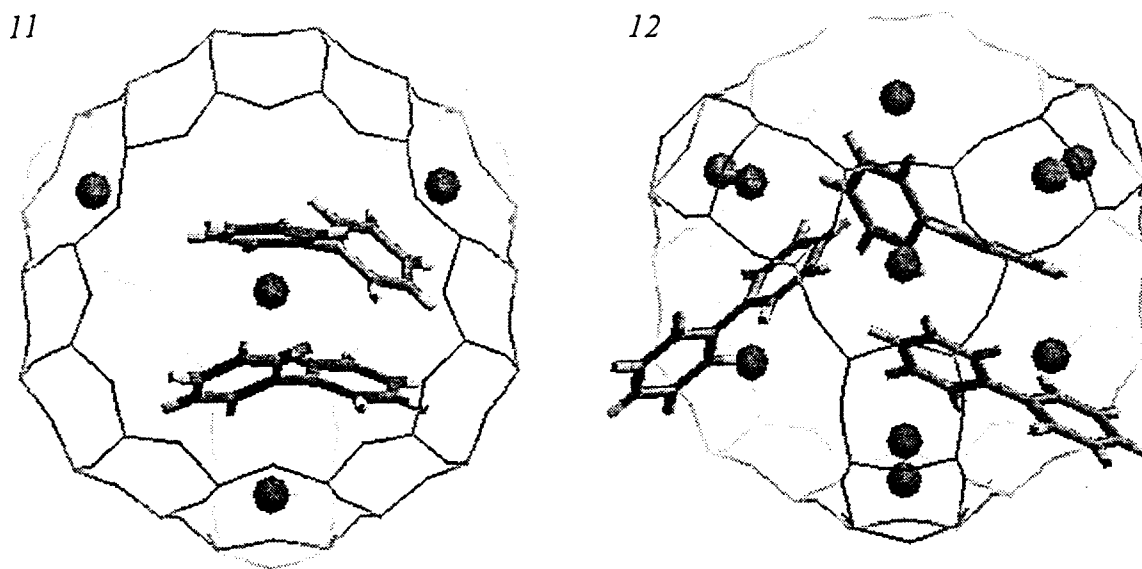


figure 11: conformation et localisation du biphényle dans $Na_{48}FAU$ à saturation.

figure 12: conformation et localisation du biphényle dans $Na_{96}FAU$ à saturation.

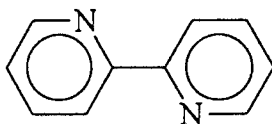
Le tableau 2 récapitule l'énergie d'interaction dans les trois zéolithes étudiées dans les cas de la molécule adsorbée isolée (E_{ZM}) et de la simulation à saturation ($E_{ZM} + E_{MM}$) ainsi que le gain intermoléculaire évalué (E_{MM}). Le détail des contributions relatives du terme de Coulomb et de van der Waals est également indiqué dans le cas de la simulation à dilution infinie.

	FAU	Na ₄₈ FAU	Na ₉₆ FAU
angle dièdre	50,2°	42,5°	47,0°
E _{ZM}	-17,7	-22,5	-24,9
dont E _{Coulomb}	1%	7%	7%
dont E _{vdW}	99%	93%	93%
taux à saturation	16	16	18
E _{ZM} + E _{MM}	-26,9	-29,4	-32,8
dont E _{ZM}	9,2	6,9	7,9

tableau 2: simulation de l'adsorption du biphényle à dilution infinie et à saturation. Conformations et énergies d'interactions (kcal.mol⁻¹).

La simulation permet de visualiser des sites d'adsorption de natures différentes en fonction de la composition du réseau zéolithique et des deux taux limites de chargement simulés. Ainsi, tout comme le benzène ou la pyridine, le biphényle ne possède pas de sites d'adsorption très marqués dans la structure purement silicique tandis que les cations de type II ou III constituent des sites d'interaction privilégiés dans les structures aluminées. Ce résultat est également mis en évidence par une énergie d'interaction globale et une contribution électrostatique croissantes lorsque le rapport Si/Al diminue. De plus, et en accord avec les résultats de spectrométrie Raman, la molécule piégée dans les différentes zéolithes faujasites étudiées adopte une conformation décalée proche de celle de la molécule libre même lorsque son environnement varie. Enfin, il n'existe pas de rapport immédiat entre le volume intracavité disponible et le taux à saturation estimé et ce sont plus la distribution et l'organisation des molécules dans le volume poreux qui conditionnent le chargement maximal.

II- La 2,2'-bipyridine



II-1- Spectrométrie vibrationnelle

- la molécule isolée et à l'état solide massique

Selon le groupe ponctuel moléculaire C_{2h} de la molécule de conformation *trans*-plane, les $(3N-6) = 54$ degrés de liberté se répartissent dans les modes de vibrations suivants selon leurs symétries :

$$9 A_u + 18 B_u + 19 A_g + 8 B_g$$

Les modes g sont actifs en diffusion Raman tandis que les modes u sont actifs en absorption infrarouge selon le principe de mutuelle exclusion des groupes de symétrie centrosymétriques. Il est attendu que la perte du centre de symétrie due à l'isomérisation éventuelle *trans* (C_{2h}) \rightarrow *cis* (C_{2v}) de la 2,2'-bipyridine se traduise par une augmentation du nombre des modes actifs en Raman et en infrarouge :

symétrie moléculaire	activité	symétrie moléculaire	activité
C_{2h}		C_{2v}	
9 A_u	ir	19 A_1	ir,R
18 B_u	ir	18 B_1	ir, R
19 A_g	R	9 A_2	R
8 B_g	R	8 B_2	ir,R

On s'attend également à ce que les modes comportant une forte contribution des mouvements de déformation des liaisons CH (région 1400-1000cm⁻¹) soient largement affectés par le changement conformationnel.

La 2,2'-bipyridine cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace P2₁/c avec deux molécules *trans*-planes par maille élémentaire dans des sites de symétrie C_i [14]. La table de corrélation des modes de vibrations dans l'état solide est la suivante :

symétrie moléculaire C _{2h}	symétrie de site C _i	groupe facteur C _{2h}	activité
9 A _u	27A _u	27 A _u	ir
18 B _u		27 B _u	ir
19 A _g	27A _g	27 A _g	R
8 B _g		27 B _g	R

Une étude infrarouge et Raman en lumière polarisée sur monocristal a permis de séparer les différents modes de vibrations selon les règles de sélection et les symétries et sert de base à un calcul de coordonnées normales à l'état solide [15]. Toutefois, l'attribution des modes de vibrations selon la notation de Wilson étendue aux hétérocycles substitués reste incomplète.

- la molécule adsorbée dans Na_nFAU (n = 0, 56, 85)

Le tableau 3 regroupe les fréquences caractéristiques et attributions proposées des spectres de diffusion Raman de la 2,2'-bipyridine en fonction de son état physique et de la nature de la faujasite hôte (labels selon la convention de Varsanyi [6]). La figure 13 présente les spectres FT-Raman dans le domaine 1750-950cm⁻¹ de la molécule à l'état solide, en solution dans le chloroforme et adsorbée dans les différentes faujasites FAU, Na₅₆FAU et Na₈₅FAU au taux de 8 molécules par maille unitaire.

solide (a)	solution (b)	FAU (c)	Na ₅₆ FAU (d)	Na ₈₅ FAU (e)	complexe (f)	attribution [15]
1613	1614	1612	1615	1616		
1590	1594	1593	1590	1589	1599 (TF)	8a
1573	1575	1575	1571	1569	1569 (m)	8b
1482	1485	1484	1488	1485	1492 (F)	19a
1447	1448	1449	1448	1449		19b
			1432	1432		
1301 (large)	1314(ép) +1302	1311(ép)+ 1302	1309	1306	1313 (TF)	[déformation du cycle dans le plan + 13
			1279	1278	1265 (m)	
1237	1236	1235	1253	1252	-	[+ déformation CH
1217	-	1212			1180 (tf)	déformation CH
1146	1149	1147	1154	1155	1156 (tf)	"
1094	1093	1095			1100 (tf)	"
1045	1046	1045	1059	1054	1063 (f)	"
995	997	996	1001	1001	1029 (TF)	12
815	815	813	815	822		balanc ¹ CH hors du plan
765	766	766	765	764		1
614	616	615	617	619		déf cycle dans le plan

tableau 3: fréquences (cm^{-1}) et attributions des spectres Raman de la 2,2'-bipyridine. Solide microcristallin (a), solution dans le chloroforme ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans FAU (c), Na₅₆FAU (d) et Na₈₅FAU (e) (8 molécules par maille unitaire), complexe dans Zn(2,2'-bipyridine)Cl₂ (f).

Nous distinguons clairement deux familles de spectres en termes d'intensités relatives, de fréquences et de nombre de raies observées :

- la première famille comprend la molécule en solution, à l'état microcristallin massique et adsorbée dans la faujasite désaluminée, spectres (a), (b) et (c),
- la seconde famille est celle de la molécule adsorbée dans les faujasites aluminées, spectres (d) et (e).

Nous reviendrons plus précisément sur les différences spectrales entre ces deux familles.

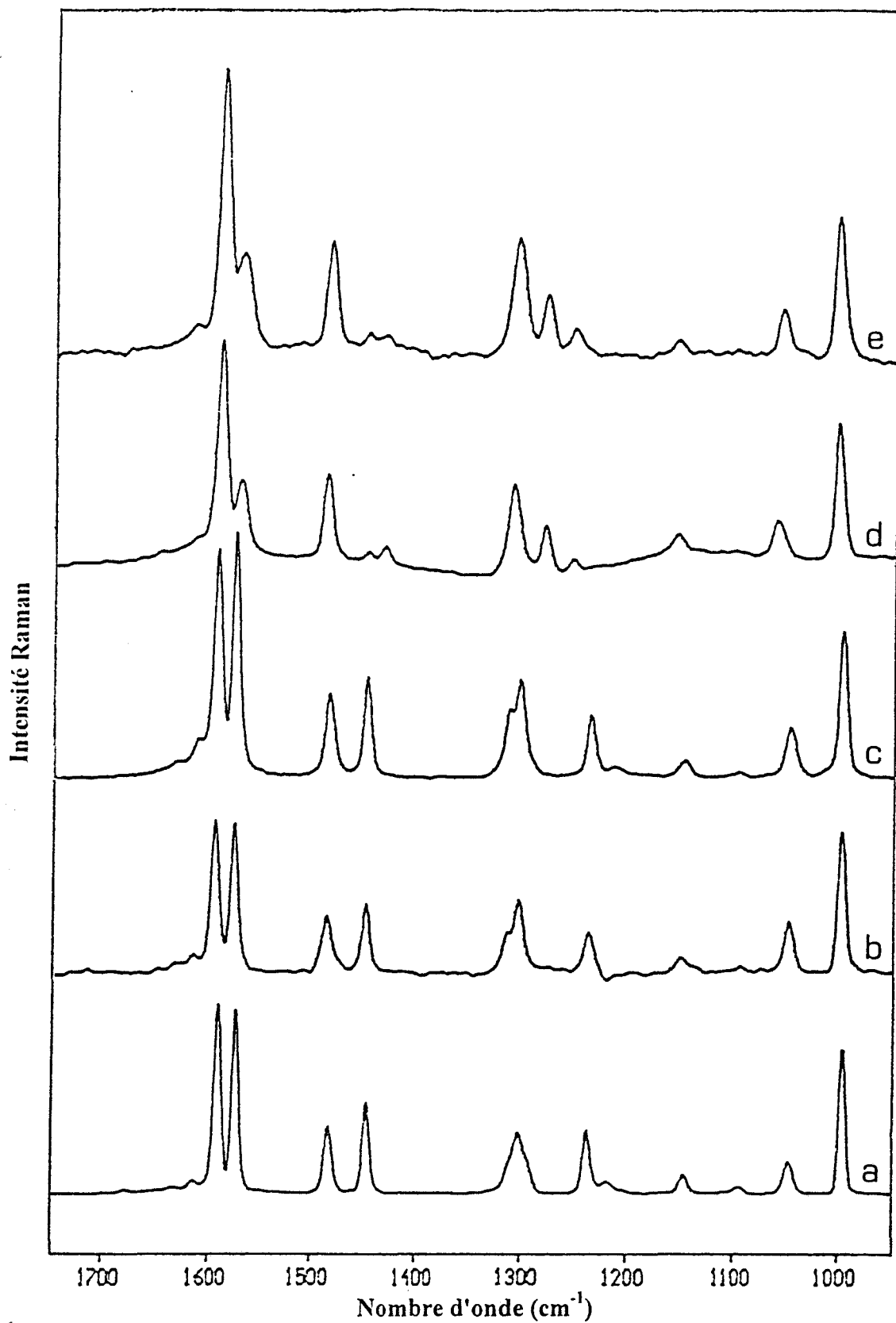


figure 13: spectres FT-Raman de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 1750-950 cm^{-1} . Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 (0,13 mol.l^{-1}) (b), adsorption dans FAU (c), Na_{36}FAU (d) et Na_{83}FAU (e) (8 molécules par maille unitaire).

L'analogie entre les spectres Raman de la molécule en solution dans un solvant aprotique (b) et de la molécule à l'état solide (a) montre que les effets de site et de cristal sont faibles dans l'état solide. Les spectres de la molécule dans ces deux états physiques sont avant tout caractéristiques de la conformation *trans*-plan (C_{2h}) de la molécule. Nous pouvons également observer la très forte analogie de ces deux spectres avec celui de la molécule piégée dans la zéolithe désaluminée, spectre (c). Ceci indique d'une part que la conformation de la molécule adsorbée dans la zéolithe FAU n'est pas ou très peu perturbée par rapport à celle de la molécule libre, d'autre part que l'interaction avec le réseau de la zéolithe purement silicique est faible.

Les spectres (d) et (e) sont ceux de la molécule adsorbée dans les faujasites aluminées étudiées Na_{56} FAU et Na_{85} FAU. La comparaison avec les spectres de la première famille, spectres (a) à (c), met en évidence de profondes modifications qui indiquent que la conformation de la 2,2'-bipyridine est grandement perturbée lors de son adsorption dans les faujasites comportant des cations extra-réseaux. Nous observons :

- un basculement des intensités relatives des modes de vibration des cycles 8a et 8b dans les faujasites aluminées,
- la quasi-extinction du mode 19b vers 1450cm^{-1} et l'apparition d'une raie supplémentaire dans la même région spectrale,
- des fréquences et un nombre de modes très différents de ceux de la molécule en solution dans la région $1200\text{-}1350\text{cm}^{-1}$ (déformations CH).

Le mode 12 subit par contre un déplacement peu marqué à 1001cm^{-1} pour la molécule adsorbée dans les faujasites aluminées contre 996cm^{-1} pour la molécule en solution.

De plus, le spectre de la molécule adsorbée dans Na₅₆FAU et Na₈₅FAU est comparable aux spectres de la 2,2'-bipyridine complexée avec des ions métalliques Cu(II) ou Zn(II) dans lesquels il est prouvé que le ligand incorporé présente une conformation *cis* de symétrie moléculaire locale C_{2v} [16]. Les fréquences et intensités Raman relatives du complexe Zn(2,2'-bipyridine)Cl₂ sont fournies à titre indicatif dans le tableau 3 [17]. La modification de l'intensité relative des modes 8a et 8b de la molécule adsorbée reproduit le schéma observé dans les complexes. La quasi-extinction du mode 19b est à relier à l'absence de ce mode dans Zn(2,2'-bipyridine)Cl₂ tandis que la composante nouvelle à 1279cm⁻¹ semble trouver son équivalent à 1265cm⁻¹ dans le ligand complexé de conformation *cis*. L'analogie entre les spectres de la molécule adsorbée et du complexe (nombre de bandes et intensités relatives) s'accompagne de différences faibles mais significatives dans certaines zones de fréquences. Notamment, le mode 12 est présent à 1001cm⁻¹ pour la molécule adsorbée contre 1030cm⁻¹ dans les complexes [17,18]. Une bande supplémentaire de faible intensité à 1432cm⁻¹ pour la molécule adsorbée n'a pas sa contrepartie dans le spectre des ligands complexés de conformation *cis*. Cependant, les différences que nous relevons sont attribuables aux effets de coordination et non à un effet de modification de conformation [18]. Par conséquent, l'analogie des spectres (d), (e) et de celui de l'espèce Zn(2,2'-bipyridine)Cl₂ montre sans ambiguïté l'analogie conformationnelle entre la molécule adsorbée dans les faujasites aluminées étudiées et celle de l'espèce coordonnée à un ion métallique.

Par ailleurs, de nombreuses publications font état d'une conversion *trans* → *cis* de la 2,2'-bipyridine lors de son adsorption sur des supports d'oxydes aussi divers que MgO et CaO [19], la silice et l'alumine-γ [20]. Dans ce dernier exemple, l'étude vibrationnelle est menée en cours de désorption à température croissante des différentes espèces physisorbées, chimisorbées ou espèces liées par liaison hydrogène de la forme Si-O-H---2,2'-bipyridine ou

Al-O-H---2,2'-bipyridine. La confrontation des spectres infrarouge et Raman permet de conclure à la géométrie *trans* (mutuelle exclusion) des espèces physisorbées et *cis* (coïncidence) des autres espèces supportées. Plus à propos, Barlett et al. examinent en 1987 l'adsorption de la 2,2'-bipyridine dans les faujasites de type Na₅₆FAU et Na₉₆FAU et corrélient les spectres de vibration observés avec la conformation adoptée par la molécule et la nature des sites d'adsorption dans le volume poreux [17]. Nos résultats sont en accord avec ces travaux qui concluent à la conformation *cis* de la molécule piégée dans la zéolithe Na₅₆FAU sur la base de la coïncidence des modes infrarouge et Raman. Ce résultat n'a pu être démontré par ces mêmes auteurs dans le cas de l'adsorption dans la zéolithe Na₉₆FAU pour cause de dégradation de l'échantillon sous le faisceau laser excitateur (excitation dans le domaine du visible). La technique FT-Raman avec excitation dans le proche infrarouge nous apporte ici cette information.

En conclusion, les résultats de spectroscopie Raman montrent que la molécule isolée conserve une conformation *trans* lors de l'adsorption dans la faujasite purement silicique alors qu'elle s'isomérisse *trans* (C_{2h}) → *cis* (C_{2v}) lors de son adsorption dans les faujasites comportant des cations extra-réseau. Le taux d'adsorption n'a pas d'influence significative sur les résultats de spectroscopie vibrationnelle qui sont avant tout indicatifs de la conformation moléculaire de la molécule adsorbée.

- coadsorption dans $Na_{56}FAU$

Le choix des coadsorbats de photoréduction se porte à la fois sur des amines donneuses d'électron, le diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) et la triéthylamine (TEA), et sur un donneur d'atome d'hydrogène, le méthanol. La coadsorption avec la 2,2'-bipyridine est uniquement envisagée dans la faujasite $Na_{56}FAU$. Par mesure de clarté, nous ne présentons sur la figure 14 que les régions spectrales spécifiques de la 2,2'-bipyridine.

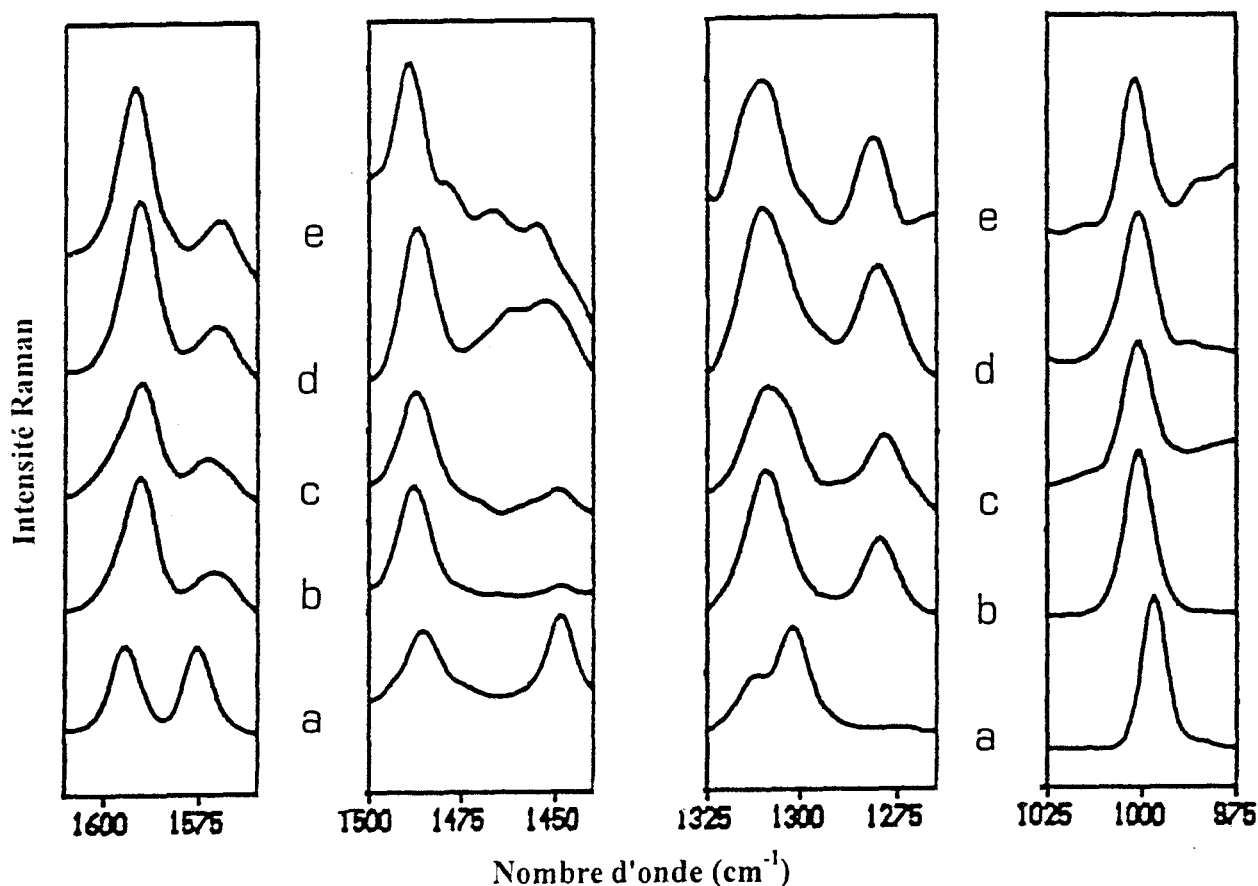


figure 14: spectres FT-Raman de la 2,2'-bipyridine. Solution dans $CHCl_3$ ($0,13 \text{ mol.l}^{-1}$) (a), adsorption dans $Na_{56}FAU$ (b) (4 22BPY / maille unitaire), coadsorption avec DABCO (c) (4 22BPY - 16 DABCO / maille unitaire), avec TEA (d) (4 22BPY - 8 TEA / maille unitaire) et avec MeOH (e) (4 22BPY - 32 MeOH / maille unitaire) dans $Na_{56}FAU$.
domaine $1610-1560 \text{ cm}^{-1}$, domaine $1500-1440 \text{ cm}^{-1}$,
domaine $1325-1265 \text{ cm}^{-1}$, domaine $1025-975 \text{ cm}^{-1}$.

D'un point de vue général, le spectre vibrationnel de la 2,2'-bipyridine est peu modifié par la présence des molécules coadsorbées et ceci quels que soient les taux d'adsorption expérimentaux utilisés dans ce travail. Cette observation implique que la 2,2'-bipyridine conserve une conformation *cis* et que son interaction privilégiée avec les cations extra-réseau Na^+ est préservée malgré la présence d'autres espèces dans le volume poreux.

- la molécule adsorbée dans H_{56}FAU

Le cas de l'adsorption dans la zéolithe H_{56}FAU est traité séparément car il implique des échanges de protons entre la zéolithe et l'adsorbat.

En solution aqueuse acide, la 2,2'-bipyridine se protone pour former le cation N-monohydrogène 22BPYH^+ et/ou le cation N,N'-dihydrogène 22BPYH_2^{2+} , les pK_a des formes mono et diprotonées étant respectivement évalués à $\text{pK}_a_2 = 4,25$ et $\text{pK}_a_1 = -0,2$ [21]. A $\text{pH}=0$, on établit des proportions de 60% et 40% respectivement pour les espèces 22BPYH^+ et 22BPYH_2^{2+} .

Le spectre FT-Raman de la 2,2'-bipyridine adsorbée dans la zéolithe H_{56}FAU est comparé à ceux de la molécule placée en milieu chlorhydrique à $\text{pH}=0$ et en solution dans le chloroforme (figure 15, domaine $1750\text{-}950\text{cm}^{-1}$). Les fréquences de vibration caractéristiques sont regroupées dans le tableau 4.

solution CHCl ₃ (a)	HCl/H ₂ O pH=0 (b)	H ₅₆ FAU (c)
	1660	1654
	1627	1618
1614	1615(ép)	1606
1594	1591	1585
1575	1575	1570
	1537	1532
1485		1481
	1477	1474
	1464	1459
1448	1436	1437
1314(ép)+	1323	1321
1302		
1236	1252	1250
1149	1160	1162
1093		
1046	1049	1046
	1011	1011
997	998	995
815		
766	766	766
616	617	612

tableau 4: fréquences (cm^{-1}) des spectres Raman de la 2,2'-bipyridine. Solution dans CHCl₃ ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (a), milieu HCl/H₂O à pH=0 ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans H₅₆FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

- le massif non résolu de plus haute fréquence est attribué aux vibrations d'élongation dans le plan du cycle protoné. Son allure générale ainsi que les valeurs en fréquences des bandes caractéristiques des modes 8a et 8b concordent dans les spectres (b) et (c),

- les raies du domaine $1500\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ sont déplacées de façon conséquente et d'une même amplitude vers les hautes ou basses fréquences dans les spectres (b) et (c),

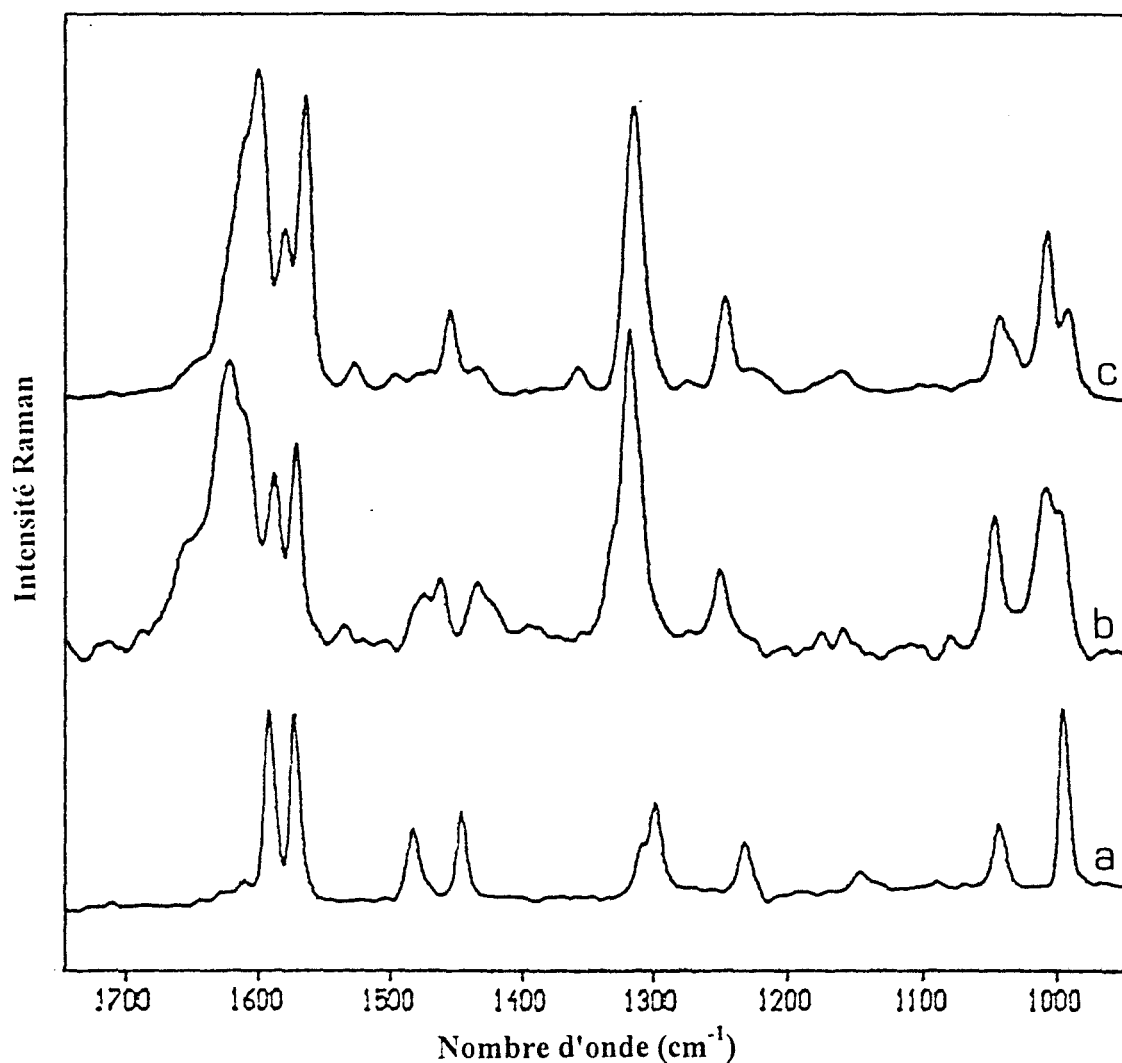


figure 15: spectres FT-Raman de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 1750-950 cm^{-1} .
 Solution dans CHCl_3 ($0,13\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$) (a), milieu $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=0$ ($0,13\text{mol}\cdot\Gamma^{-1}$) (b),
 adsorption dans H_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

- le dédoublement du mode 12 est observé à 1011cm^{-1} et 998cm^{-1} dans la H_{56}FAU , à 1011cm^{-1} et 995cm^{-1} à $\text{pH}=0$ tandis qu'un mode unique apparaît à 997cm^{-1} pour la molécule neutre.

Nous pouvons donc conclure que les formes protonées de la 2,2'-bipyridine sont vraisemblablement formées majoritairement dans la structure H_{56}FAU .

Il est à signaler qu'une coloration rose est observée dès la mise en contact de la 2,2'-bipyridine avec la zéolithe déshydratée. Ce phénomène mineur sera évoqué de façon détaillée dans le paragraphe consacré à l'absorption électronique. Néanmoins, une excitation de la diffusion Raman dans la région du visible (514,5nm) ne permet pas de caractériser spécifiquement le chromophore impliqué.

II-2- Absorption électronique UV-visible

- la molécule adsorbée dans Na_nFAU ($n=0, 56, 85$)

L'absorption $S_n \leftarrow S_0$ de la 2,2'-bipyridine en solution dans un solvant inerte se présente sous la forme d'un spectre large présentant deux maxima à 233nm et 284nm [22]. Le spectre d'absorption de la molécule à l'état massique est également constitué de deux maxima principaux situés à 225nm et 275nm. Les transitions électroniques impliquées sont de nature $\pi\pi^*$ à partir de l'état S_0 (1A_g) de symétrie C_{2h} .

Concernant la molécule piégée dans les différentes zéolithes étudiées, la figure 16 présente les spectres de réflexion diffuse UV-visible obtenus dans le cas d'échantillons à faible taux d'adsorption, c'est-à-dire 1 molécule par maille élémentaire. Les maxima d'absorption des spectres sont les suivants :

	maxima d'absorption (nm)
FAU	240 et 320
$Na_{56}FAU$	243, 289 et 298
$Na_{85}FAU$	234, 281 et 300

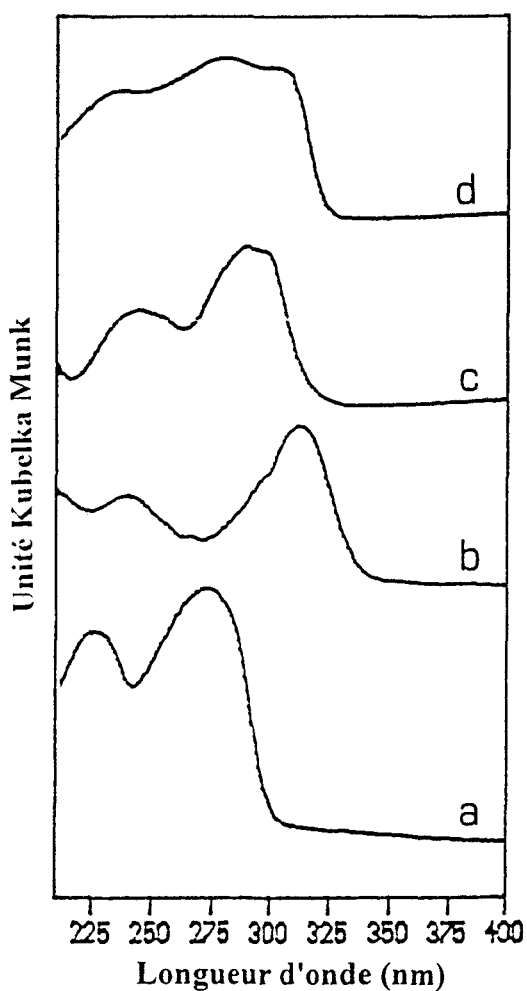


figure 16: spectres d'absorption UV-visible de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 210-400nm. Solide dispersé dans $Na_{96}A$ (a), adsorption dans FAU (b), $Na_{56}FAU$ (c) et $Na_{85}FAU$ (d) (1 molécule par maille unitaire).

A l'appui des résultats de la spectroscopie FT-Raman, l'absorption électronique de la molécule adsorbée dans la zéolithe purement silicique est attribuée aux transitions de type $S_n \leftarrow S_0 (^1A_g)$ de la *trans*-2,2'-bipyridine. Dans le cas de l'adsorption dans les faujasites aluminées, les transitions électroniques observées sont du type $S_n \leftarrow S_0 (^1A_1)$ pour la *cis*-2,2'-bipyridine.

Pour des taux de chargement égaux ou supérieurs à une molécule par supercavité, une bande d'absorption supplémentaire apparaît aux environs de 340nm sous la forme d'un épaulement de la bande de plus grande longueur d'onde. Elle met en évidence la formation d'associations moléculaires de la 2,2'-bipyridine dans l'état fondamental S_0 ou dans les états singulets supérieurs. En effet, une telle bande d'absorption, observée à 340nm pour des solutions concentrées de bipyridine, est principalement attribuée à la formation de dimères pour lesquels les auteurs envisagent différentes conformations dans l'état fondamental : *trans-trans*, *trans-cisoid*, *cisoid-cisoid* [23].

La spectrométrie d'absorption électronique révèle une évolution importante du spectre au cours du temps et l'organisation de la molécule dans le volume poreux semble demander plusieurs semaines à température ambiante. Cette observation, relevée dans le seul cas de la 2,2'-bipyridine, est sans aucun doute en rapport avec la tendance à la formation d'agrégats constatée dès les faibles concentrations en solution [23] et ici dès un chargement moyen d'une molécule par maille unitaire dans tout type de zéolithe utilisée.

- la molécule adsorbée dans H_{56} FAU

Le spectre du cation $22BPYH^+$ en solution présente deux maxima aux environs de 240nm et 300nm tandis que celui de l'espèce $22BPYH_2^{2+}$ possède un maximum unique à 290nm [22]. Le spectre d'absorption $S_n \leftarrow S_0$ observé dans la structure zéolithique H_{56} FAU est caractérisé dans le domaine ultraviolet par deux maxima principaux à 260nm et 320nm. Il est à rapprocher du spectre du cation N-monohydrogéné obtenu en solution même si une contribution de la forme N,N'-dihydrogéné est observée sous la forme d'un épaulement vers 300nm (figure 17).

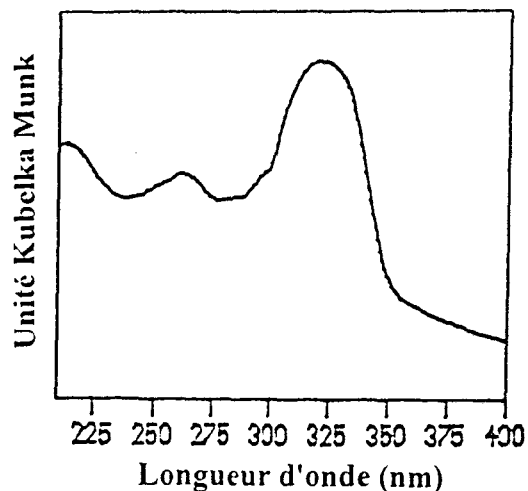


figure 17: spectre d'absorption UV-visible de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 210-400nm. Adsorption dans $H_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire).

Par ailleurs, au cours de l'échantillonnage, nous assistons au développement d'une coloration rose qui apparaît dès les premières heures de mise en contact de la molécule avec la zéolithe déshydratée et calcinée. Cette couleur est caractérisée par une bande d'absorption très large dans la région du visible présentant deux maxima aux environs de 490nm et 535nm (figure 18).

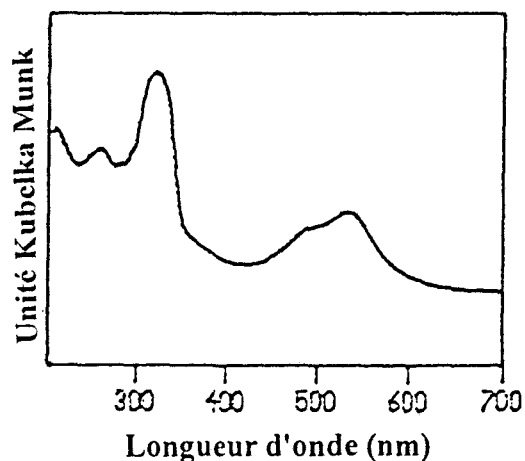
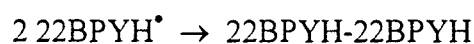


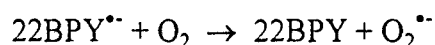
figure 18: spectres d'absorption UV-visible de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 210-700nm. Adsorption dans $H_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire).

Cette absorption dans le domaine du visible n'est pas constatée pour les formes mono ou diprotonée de la 2,2'-bipyridine en solution. La présence d'une bande d'absorption est par contre observée en solution pour les radicaux cation et anion de la bipyridine dont les spectres d'absorption électronique sont précisément connus [24-27]. Cependant, l'étude RPE à 77K révèle l'absence de toute espèce organique porteuse de spin. Enfin, une expérience de Raman de résonance par excitation à 514,5nm (source laser Argon, spectromètre Raman Dilor XY multicanal) n'apporte pas d'information du fait de l'émission de fluorescence intrinsèque à cette espèce. Sur la base de l'analogie avec un phénomène mis en évidence lors de la photolyse de la 2,2'-bipyridine en solution dans le cyclohexane, cette coloration est attribuée à la formation en proportion mineure du dimère de type R_2H_2 de la bipyridine selon le processus bimoléculaire de dimérisation [28] :



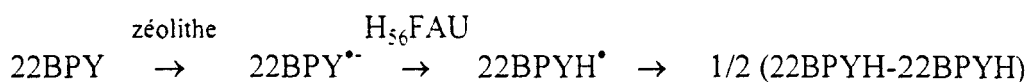
En solution, ce dimère R_2H_2 est caractérisé par des maxima d'absorption à 495nm et 510nm dans la région du visible, maxima qui correspondent effectivement à notre observation dans la zéolithe $H_{56}FAU$.

Nous pouvons à ce stade proposer un mécanisme chimique de formation du radical N-hydrogéné précurseur. De manière générale, les oxydes métalliques et les aluminosilicates en particulier peuvent conduire à la formation et à la stabilisation de radicaux d'espèces organiques. Lors de l'étude de l'interaction de la 2,2'-bipyridine avec des oxydes hautement dispersés tels que MgO et CaO, le radical anion $22BPY^{\bullet-}$ est mis en évidence [19]. Ce dernier, très sensible à la présence d'oxygène, disparaît selon :



Dans la zéolithe H₅₆FAU, nous pouvons de la même façon imaginer la formation du radical anion de la 2,2'-bipyridine lors de son adsorption. Dans les conditions d'échantillonnage, c'est à dire en l'absence d'oxygène, le radical N-hydrogéné est formé par protonation directe du radical anion par les protons du réseau de la structure H₅₆FAU (pKa(22BPY^{•-}/22BPYH[•])>14 [29]).

Globalement, le mécanisme de formation du dimère proposé est le suivant :



II-3- Emission de fluorescence

Cette méthode d'investigation est réservée à la 2,2'-bipyridine pour laquelle la littérature mentionne une sensibilité particulière de l'émission de fluorescence à la polarité du milieu attribuée à l'effet dit de "proximité" des états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$. Ainsi, le spectre $S_1 (^1A_u) \rightarrow S_0 (^1A_g)$ de l'espèce en solution obtenu par excitation UV est constitué d'une bande fine présentant un maximum à 325nm dans l'eau et d'une bande élargie possédant un maximum aux environs de 340nm dans le cyclohexane [28]. L'émission de fluorescence de la 2,2'-bipyridine est également caractérisée par sa sensibilité aux associations moléculaires. En effet, une bande d'émission unique est observée lors de l'excitation à 250nm d'une solution $10^{-7}M$ de bipyridine dans le cyclohexane tandis qu'une composante supplémentaire est perceptible aux environs de 400nm dans le cas d'une solution $10^{-5}M$ dans les mêmes conditions d'excitation [23].

Dans le cas de la molécule adsorbée dans les zéolithes Na_nFAU ($n=0, 56, 85$), l'expérience est menée avec une longueur d'onde d'excitation à 248nm sur des échantillons présentant un taux d'adsorption d'une molécule par maille élémentaire (figure 19). Le profil général du spectre d'émission $S_1 \rightarrow S_0$ est identique quelle que soit la composition de la zéolithe, le maximum étant respectivement situé à 330nm dans les structures FAU et Na_{56}FAU et à 340nm dans la structure Na_{85}FAU .

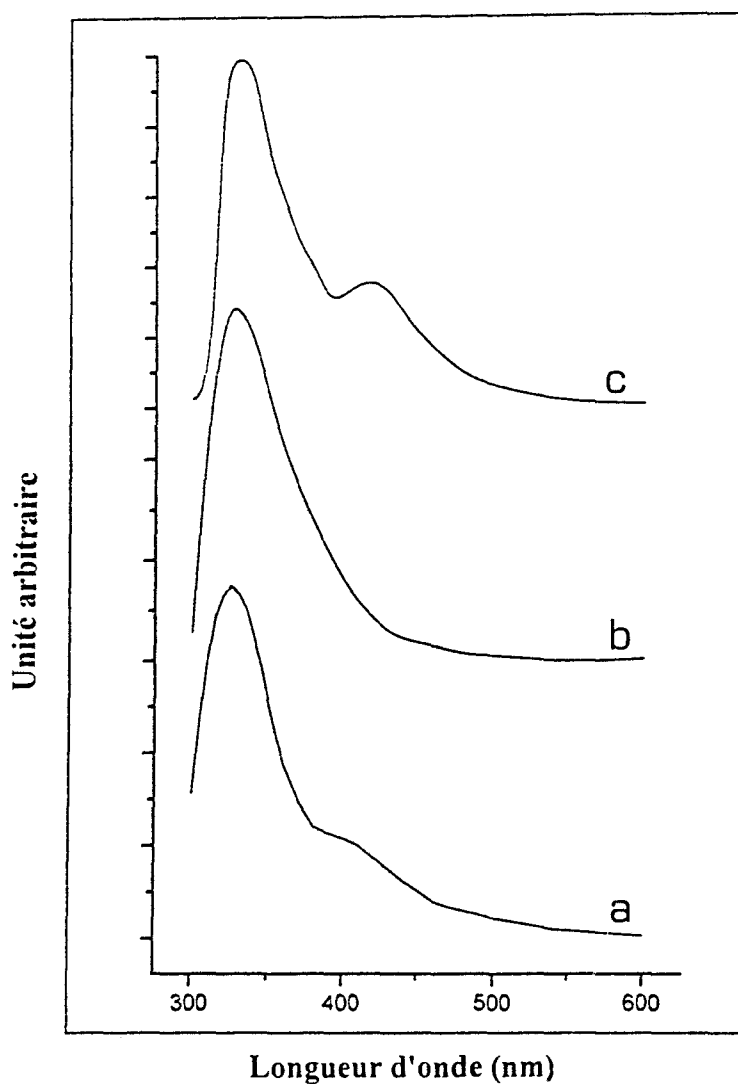


figure 19: Spectres d'émission de fluorescence de la 2,2'-bipyridine sur le domaine 300-600nm. FAU (a), Na_{56}FAU (b) et Na_{85}FAU (c) (1 molécule par maille unitaire).

Ces observations indiquent que l'isomérisation *trans* → *cis* imposée à la molécule dans l'état S_0 par les cations extra-réseau des structures aluminées n'apporte pas de modifications spectrales significatives dans les états S_1 . Ce résultat implique que l'état S_1 possède une conformation *trans* dans chacune des structures zéolithiques ou que les spectres d'émission $S_1 \rightarrow S_0$ des états S_1 de conformation *trans* ou *cis* sont analogues. L'influence de la polarité de l'environnement de la molécule piégée en fonction du rapport Si/Al des zéolithes utilisées n'est pas mise en évidence. Un épaulement supplémentaire apparaît vers 400-420nm dès les faibles taux de chargement (0,1 molécule par supercage) de la zéolithe FAU et Na_{85} FAU et pour de plus forts taux (supérieurs à 0,5 molécule par supercage) dans la structure Na_{56} FAU. Nous attribuons ce phénomène aux associations moléculaires au sein du volume poreux du matériau hôte.

En conclusion, la fluorescence est un moyen de caractérisation de l'organisation locale des molécules adsorbées dans l'état thermalisé S_1 . Elle met en évidence la formation d'excimères dont les spectres d'émission de fluorescence sont significatifs par rapport à celui du monomère.

II-4- Simulation de l'adsorption

- la molécule isolée

En accord avec les observations expérimentales, la conformation de plus grande stabilité de la molécule neutre prédite en mécanique moléculaire est la forme *trans*-plane ($\theta = 180^\circ$) (figure 20). Un second minimum est observé : il correspond à une forme *cisoid* pour laquelle $\theta = 17^\circ$ et est déstabilisé de $1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ par rapport à la conformation *trans*. La

barrière d'énergie d'isomérisation *trans/cis* est de $5,5\text{kcal.mol}^{-1}$. Ces résultats diffèrent des études *ab initio* [23]. En effet, selon ces calculs, la structure *trans*-plane est la plus stable mais le second minimum correspond à une forme fortement inclinée pour laquelle $\theta = 40-50^\circ$ (valeur de l'angle dièdre équivalente à celle de la structure optimisée du biphenyle), tandis que la conformation *cis* représente le maximum absolu de la courbe d'énergie potentielle et se trouve déstabilisée de près de 10kcal.mol^{-1} par rapport à la forme *trans*-plan.

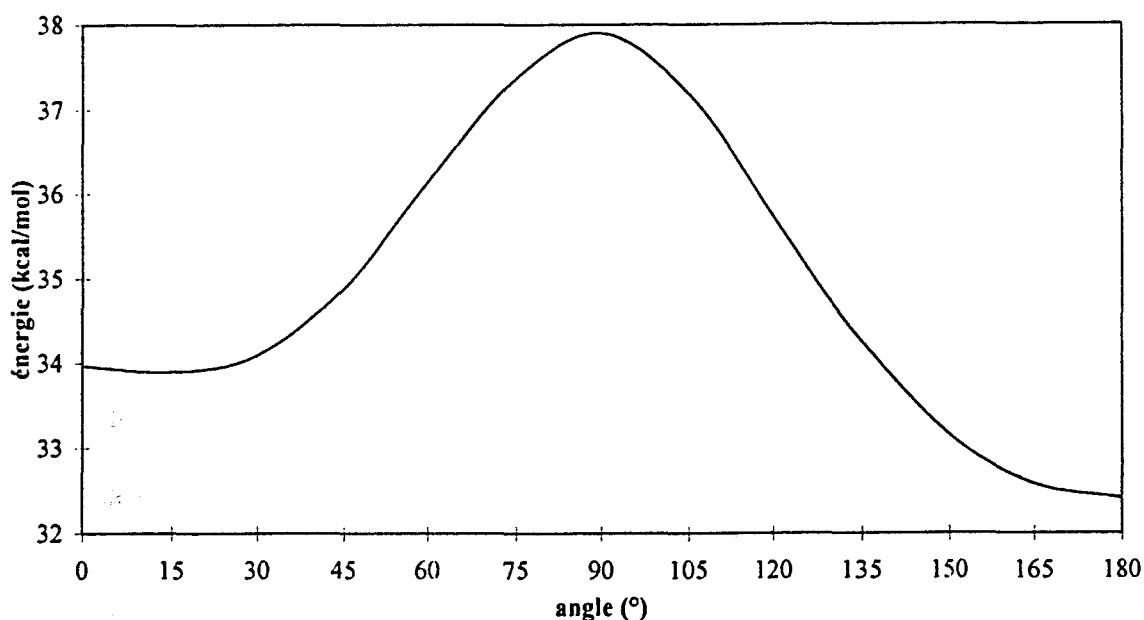


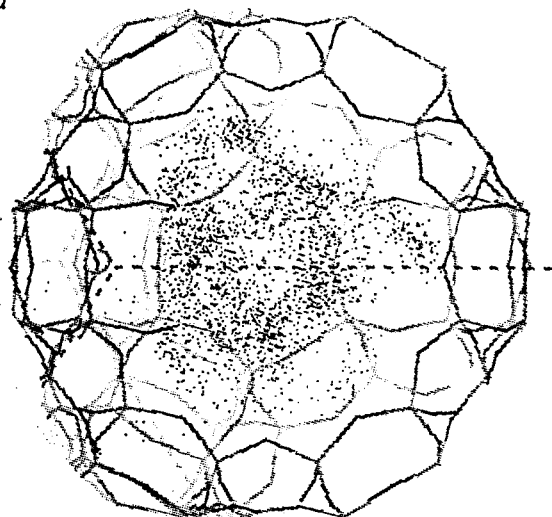
figure 20: énergie potentielle de la 2,2'-bipyridine en fonction de l'angle θ en mécanique moléculaire

- la molécule adsorbée à dilution infinie dans Na_nFAU ($n=0, 48, 96$)

La simulation de l'adsorption est systématiquement conduite pour les conformations *cis* et *trans* de la 2,2'-bipyridine.

A l'issue du calcul Monte Carlo à dilution infinie dans la zéolithe désaluminée FAU, les énergies d'interaction sont analogues pour les formes *trans* et *cis* de la molécule et évaluées à $E_{ZM} = -17,7 \pm 1,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Après relaxation, par contre, la conformation *trans* se trouve légèrement stabilisée par rapport à la conformation *cis*, même si l'écart entre les deux conformères est faible, de l'ordre de 1 kcal.mol^{-1} . La structure moléculaire adoptée après relaxation sans contrainte est une conformation *transoid* caractérisée par un angle intercycle $\theta = 168^\circ$. La distribution des centres de masse de l'adsorbat correspondant à l'énergie $E_{ZM} = [-17,7; -16,7] \text{ kcal.mol}^{-1}$ s'étend à la quasi-totalité du volume des supercages avec une densité moindre au voisinage des fenêtres. Le potentiel d'interaction zéolite-molécule ne présente donc pas de minimum marqué à l'intérieur du volume poreux (figure 21a). Dans sa position de plus grande stabilité, la molécule est plaquée face à la fenêtre à six chaînons. Les distances minimales caractéristiques entre la bipyridine et les oxygènes du réseau $N_{\text{cycle}} \cdots O_{\text{zéol}}$ sont respectivement de $3,8 \text{ \AA}$ et $3,5 \text{ \AA}$ pour les deux cycles pyridiniques (figure 21b). Il reste à noter que la contribution du terme de van der Waals à l'énergie d'interaction est de 99%.

21a



21b

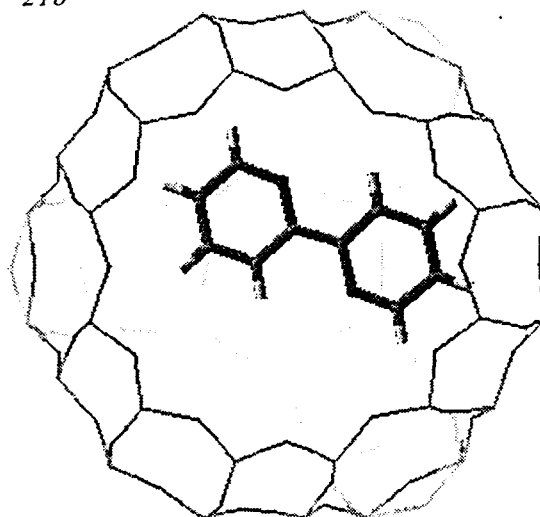


figure 21: adsorption de la 2,2'-bipyridine dans FAU à dilution infinie.

21a: distribution des centres de masse, domaine $[-17,7; -16,7]$ kcal.mol⁻¹.

21b: conformation et localisation.

Dans le cas de l'adsorption dans la zéolithe aluminée Na₄₈FAU, la conformation *cis* de la 2,2'-bipyridine est stabilisée par rapport à la conformation *trans*, les énergies d'interaction étant respectivement calculées à $-27,3 \pm 1,2$ kcal.mol⁻¹ et $-23,7 \pm 1,2$ kcal.mol⁻¹. La relaxation sans contrainte de la molécule *trans* conduit à une molécule de conformation gauche tandis que la molécule *cis* relaxée conserve une conformation *cis* strictement plane. L'image de la densité des centres de masse pour des énergies appartenant au domaine $[-27,3; -26,3]$ kcal.mol⁻¹ révèle l'existence d'un puits de potentiel étroit sur un ensemble de sites équidistants d'un cation en site II (figure 22a). La molécule de conformation *cis* est située dans un plan perpendiculaire au plan de coordination (plan Na⁺(II), N, N) à proximité immédiate de Na⁺(II), la distance azote---cation est équivalente pour chaque cycle, 3,3Å et 3,2Å (figure 22b). Il est à noter que la plus courte distance N_{cycle}---O_{zéol} est de 3,6Å pour

chaque atome d'azote, distance équivalente à celle observée pour la molécule *trans* dans la structure FAU. L'énergie de stabilisation de la 2,2'-bipyridine adsorbée est constituée pour 90% d'énergie de van der Waals et pour 10% d'énergie coulombienne.

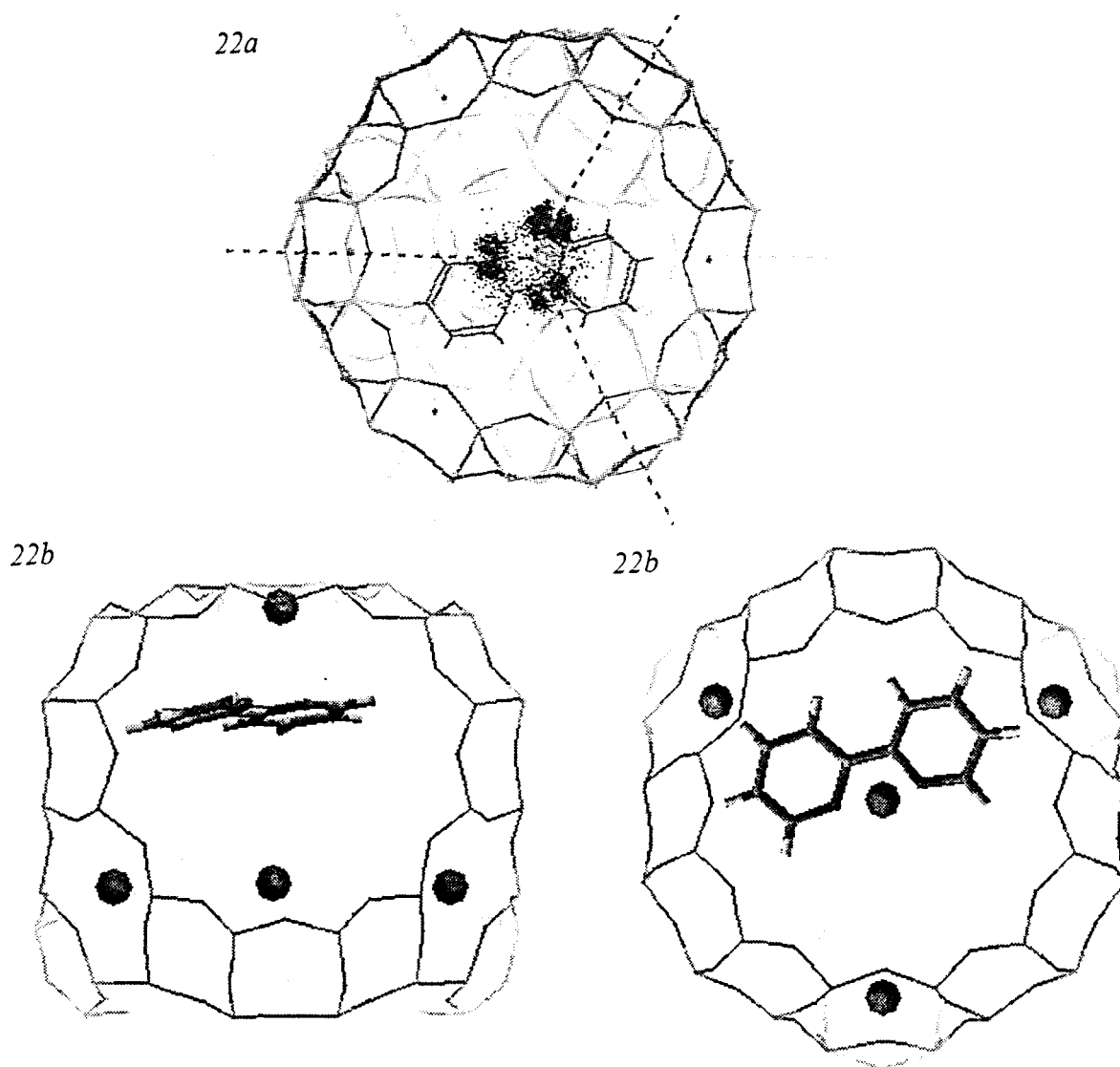


figure 22: adsorption de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{48}FAU$ à dilution infinie.

22a: distribution des centres de masse, domaine $[-27,3;-26,3]kcal.mol^{-1}$.

22b: conformation et localisation.

Dans la faujasite Na₉₆FAU, la conformation *cis* est également adoptée préférentiellement par la 2,2'-bipyridine ($E_{ZM} = -25,1 \pm 1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$), même si l'écart des énergies d'adsorption entre les deux conformères est inférieur à celui calculé dans la zéolithe Na₄₈FAU. La relaxation de la molécule conduit à une conformation *cisoid* caractérisée par un angle dièdre $\theta = 17^\circ$. Cette modification de géométrie n'est pas imputable au seul effet de la zéolithe puisqu'un tel angle correspond au second minimum d'énergie de la molécule libre. La distribution des centres de masse indique l'existence de nombreux sites d'adsorption potentiels au sein de la supercage mais le minimum d'énergie correspondant au domaine $[-25,1; -24,1] \text{ kcal.mol}^{-1}$ est situé au voisinage d'un cation en site III (figure 23a). Les distances caractéristiques $N_{\text{cycle}} \cdots \text{Na}^+$ sont équivalentes à celles relevées dans la structure Na₄₈FAU mais la disposition de la molécule vis à vis du cation est autre : le plan moyen de la bipyridine et le plan de coordination (plan $\text{Na}^+(\text{III})$, N, N) sont confondus, situation analogue à celle observée dans le complexe de la 2,2'-bipyridine avec les métaux de transition (figure 23b). La contribution du terme de van der Waals à l'énergie d'interaction est estimée à 86%.

Il nous paraît intéressant de comparer les distances azote---cation présentées par la *cis*-bipyridine piégée dans les faujasites Na₄₈FAU et Na₉₆FAU avec celles rencontrées pour un complexe avec un métal de transition, en l'occurrence $\text{Zn}(2,2'\text{-bipyridine})\text{Cl}_2$ [16] :

	$N_{\text{cycle}} \cdots \text{M}^+$ (Å)
$\text{Zn}(2,2'\text{-bipyridine})\text{Cl}_2$	2,06
2,2'-bipyridine- $\text{Na}^+(\text{II})$	3,2 et 3,3
2,2'-bipyridine- $\text{Na}^+(\text{III})$	3,2 et 3,4

Les distances $N_{\text{cycle}} \cdots \text{Na}^+$ sont beaucoup plus longues que les distances $N_{\text{cycle}} \cdots \text{Zn}(\text{II})$ et une liaison de type liaison de coordination n'est pas appropriée dans le cas de la 2,2'-bipyridine

piégée dans les faujasites aluminées. Cette observation peut expliquer les différences spectrales relevées lors de l'analyse vibrationnelle entre le complexe $Zn(2,2'-bipyridine)Cl_2$ et les espèces intrazéolithes.

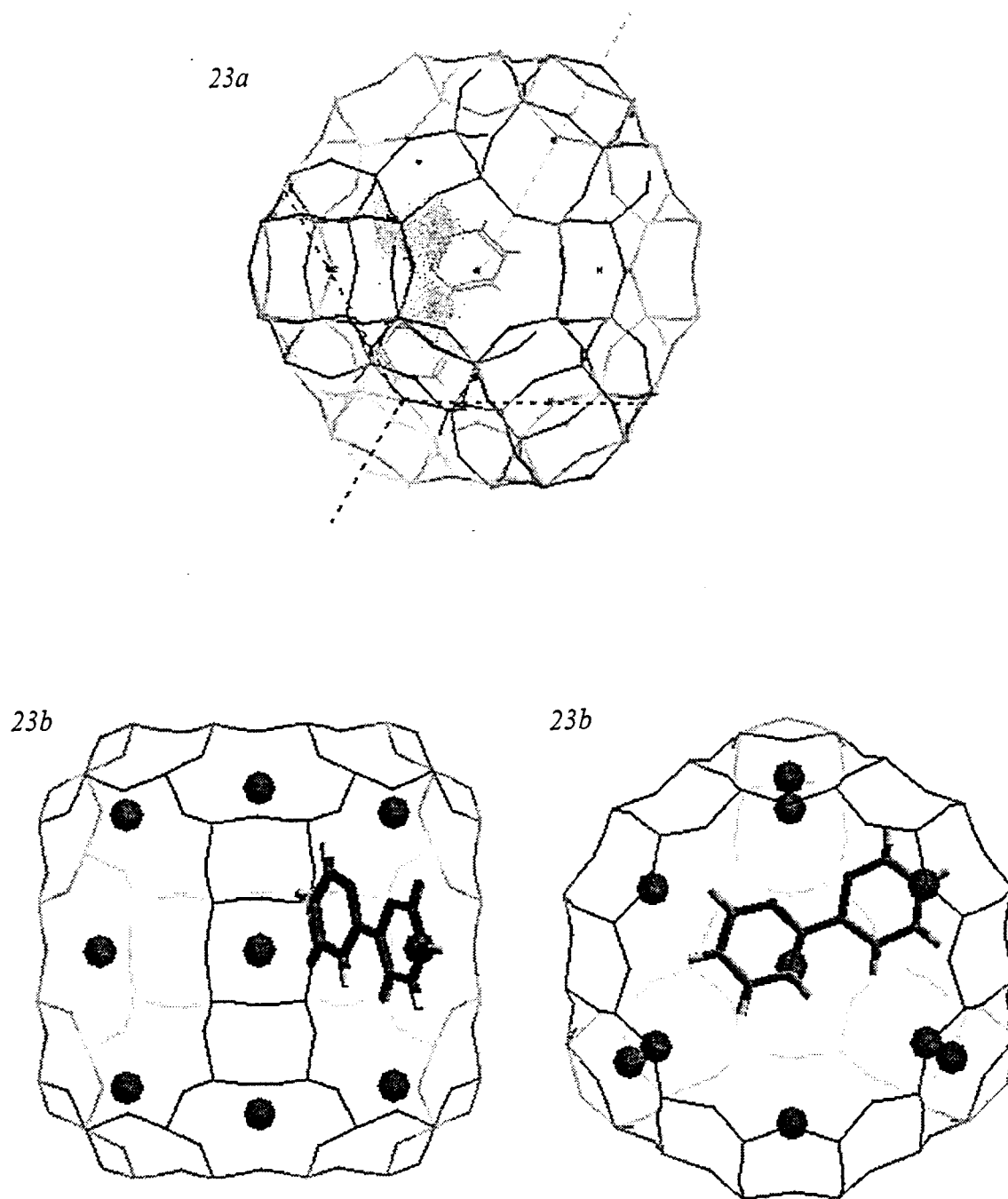


figure 23: adsorption de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{96}FAU$ à dilution infinie.

23a: distribution des centres de masse, domaine $[-25,1;-24,1]kcal.mol^{-1}$.

23b: conformation et localisation.

- la molécule adsorbée à saturation dans Na_nFAU ($n=0, 48, 96$)

Concernant la simulation à saturation dans la zéolithe désaluminée, le calcul Monte Carlo prédit l'adsorption de 18 molécules par maille unitaire à 300 K. L'énergie d'interaction entre la zéolithe et la molécule de conformation *trans* est évaluée à $-27,50 \pm 2,5$ kcal.mol⁻¹ ce qui représente une stabilisation énergétique attribuée aux interactions intermoléculaires E_{MM} de 9,8kcal.mol⁻¹. La conformation *trans* de l'ensemble des molécules est maintenue après relaxation. La figure 24 est constituée de deux supercages voisins et permet de donner une représentation de l'occupation du volume poreux. La distribution des centres de masse ne met pas en évidence de sites bien définis dans la supercage : le site face à la fenêtre occupé dans le cas de l'adsorption à dilution infinie n'est pas préférentiel et certaines molécules s'engagent dans les fenêtres. Nous assistons à un effet d'empilement qui semble se propager d'une cage à l'autre par l'intermédiaire de la molécule placée dans la fenêtre de communication et c'est l'effet intermoléculaire plutôt que l'interaction avec le réseau qui semble imposer l'organisation des molécules dans le volume poreux.

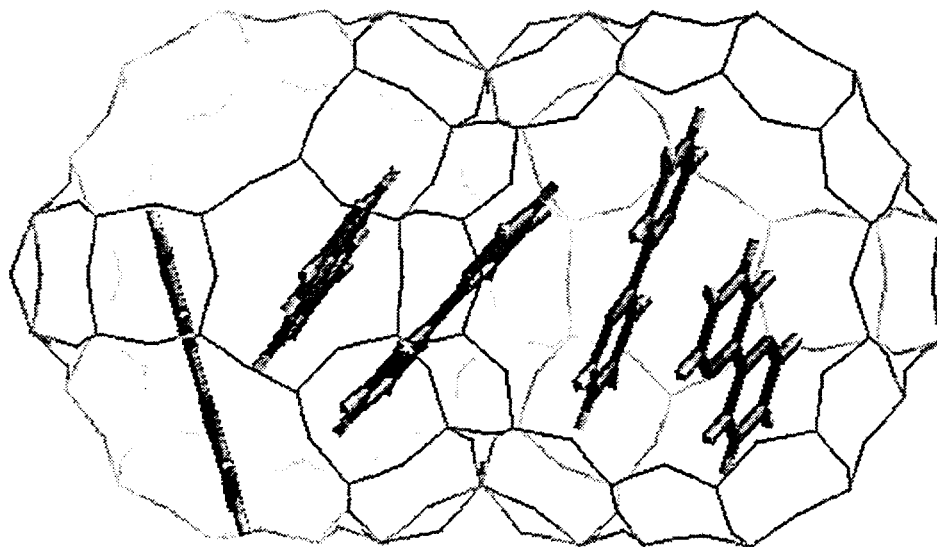
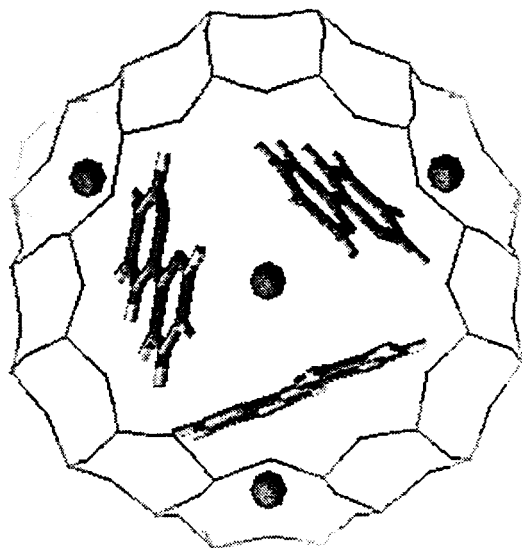


figure 24: conformation et localisation de la 2,2'-bipyridine dans FAU à saturation.

Dans la zéolithe Na₄₈FAU, et contrairement à ce qui pouvait être imaginé du fait de l'encombrement stérique représenté par les cations extra-réseaux, le taux d'adsorption à saturation est de 24 *cis*-bipyridines par maille unitaire ou encore de 3 molécules par supercage c'est-à-dire supérieur à celui obtenu dans la zéolithe désaluminée. L'énergie d'interaction est de $-34,7 \pm 2,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contre $-27,3 \pm 1,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à dilution infinie. Le terme E_{MM} est donc égal à $7,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ c'est à dire inférieur de $2,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à la valeur estimée dans la zéolithe FAU. Le site d'adsorption est équivalent pour l'ensemble des trois molécules de la supercavité et identique à celui déterminé lors de la simulation à dilution infinie : chaque molécule est stabilisée dans sa conformation *cis* face à un cation de site II, les distances azote---cation varient dans une même cage de 3,1Å à 3,5Å (l'intervalle d'incertitude sur la position de l'espèce visualisée à l'issue du calcul est de $\pm 0,2\text{Å}$) (figure 25). Ainsi, la molécule coordonnée face au cation n'est pas perturbée par la présence des molécules voisines au sein de la même supercage.

Le taux d'adsorption maximum dans la zéolithe Na₉₆FAU est intermédiaire à celui déterminé dans les deux structures précédentes. L'énergie d'interaction de la 2,2'-bipyridine de conformation *cis* est de $-32,9 \pm 2,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ceci représente un gain intermoléculaire de $7,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport à la situation de dilution infinie, valeur équivalente à celle observée dans la zéolithe Na₄₈FAU. D'après la distribution des centres de masse des molécules adsorbées, il existe des sites d'adsorption bien localisés au voisinage des cations. Toutefois, la géométrie du système 2,2'-bipyridine---Na⁺ (molécule de conformation *cis* perpendiculaire ou dans le plan de coordination Na⁺, N, N) n'est pas définie par la nature des sites cationiques Na⁺(II) et Na⁺(III) (figure 26).

25



26

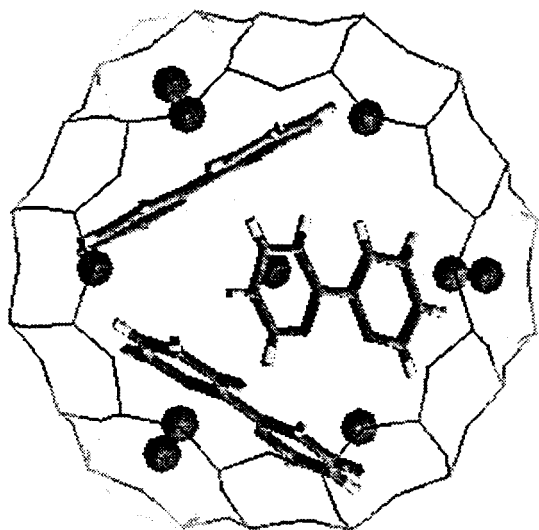


figure 25: conformation et localisation de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{48}FAU$ à saturation.

figure 26: conformation et localisation de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{96}FAU$ à saturation.

Les résultats de la simulation de l'adsorption de la 2,2'-bipyridine dans les faujasites aluminées concordent avec les travaux de l'article déjà cité en référence [17] où les auteurs procèdent au suivi des modifications spectrales infrarouges associées à la désorption de la molécule. Les variations spectrales obtenues sont interprétées en termes d'adsorption en différents sites cationiques du réseau : un site supplémentaire est observé dans la faujasite de type $Na_{96}FAU$ par rapport à la structure $Na_{56}FAU$. Il est attribué aux sites d'interaction de la bipyridine au voisinage des cations de type III tandis que le site commun aux deux zéolithes est attribué aux sites situés face aux cations de type II.

Le tableau 5 récapitule la conformation privilégiée de l'espèce adsorbée, l'énergie d'interaction dans le cas de l'étude à dilution infinie (E_{ZM}) et de l'étude à saturation ($E_{ZM} + E_{MM}$) ainsi que le terme d'énergie intermoléculaire (E_{MM}) dans les différentes structures poreuses étudiées :

	FAU	Na ₄₈ FAU	Na ₉₆ FAU
conformation	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>
E_{ZM}	-17,7	-27,3	-25,1
dont $E_{Coulomb}$	1%	10%	14%
dont E_{vdW}	99%	90%	86%
$E_{ZM} + E_{MM}$	-27,5	-34,7	-32,9
dont E_{ZM}	-9,8	-7,4	-7,8

tableau 5: simulation à dilution infinie et à saturation : conformation et énergie d'interaction en kcal.mol⁻¹

Quel que soit le taux de chargement, l'énergie d'interaction de la molécule est considérablement supérieure dans les structures aluminées par rapport à la structure purement silicique. En accord avec la part croissante de l'énergie coulombienne lorsque le rapport Si/Al diminue, ce résultat est attribué à la présence des cations extra-réseau qui imposent, en outre, la conformation *cis* de la 2,2'-bipyridine.

- coadsorption dans Na₄₈FAU

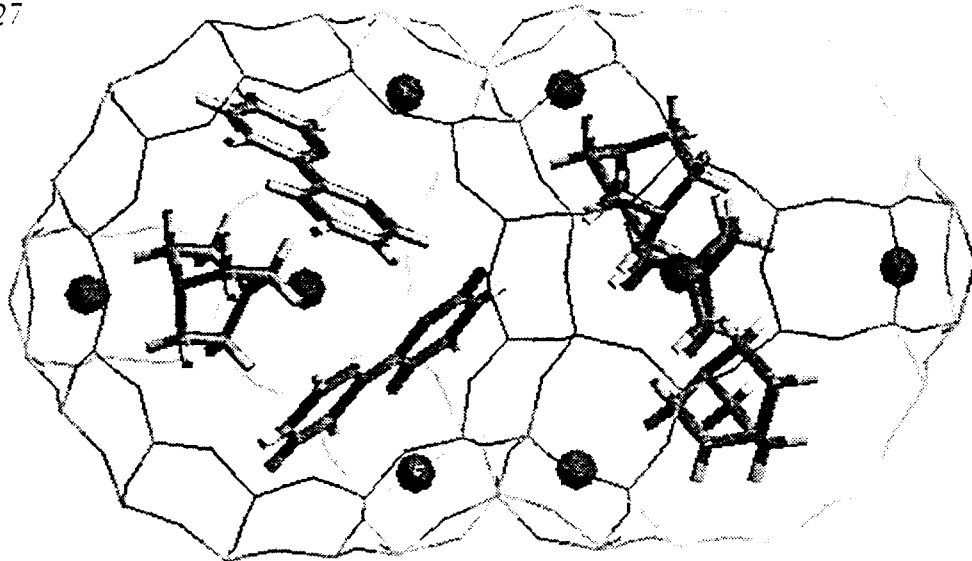
La simulation de la coadsorption de la 2,2'-bipyridine avec le méthanol, le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane (DABCO) ou la triéthylamine (TEA) est menée jusqu'à saturation du volume poreux de la structure aluminée Na₄₈FAU.

De manière générale, les paramètres de calcul sont choisis afin de reproduire au mieux les proportions adsorbat/adsorbant du mélange expérimental (choix des pressions partielles en chacun des constituants).

Dans le cas de la coadsorption avec le DABCO, le système à saturation simulé est de 16 molécules d'amine et 4 molécules de bipyridine par maille unitaire, soit une stoechiométrie correspondant à 2 DABCO pour 0,5 2,2'-bipyridine par supercage. Plutôt qu'une répartition homogène ou statistique des espèces, la simulation met en évidence un regroupement homo-moléculaire dans des supercages différentes (figure 27). La molécule de *cis*-bipyridine n'est perturbée ni dans sa conformation ni dans son site d'adsorption par la présence de l'amine coadsorbée, de même que les sites d'adsorption du DABCO sont identiques à ceux envisagés lors de la simulation de l'adsorption de l'amine seule (supercage et fenêtre à douze atomes d'oxygène). L'ensemble de ces résultats concordent en cela avec l'analyse vibrationnelle Raman.

Des résultats analogues sont obtenus dans le cas de la coadsorption de la 2,2'-bipyridine avec la triéthylamine. La stoechiométrie simulée du système à saturation est de 16 molécules d'amine pour 4 molécules de bipyridine par maille unitaire (figure 28). Les sites d'adsorption des deux types de molécules sont analogues à ceux des molécules adsorbées séparément et les conformations moléculaires privilégiées sont conservées.

27



28

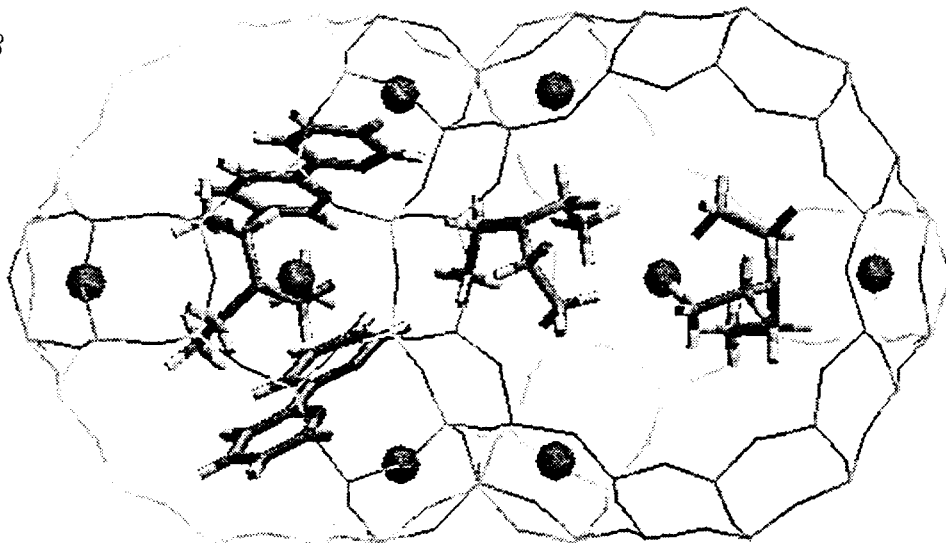


figure 27: occupation du volume poreux de Na_{48}FAU par la 2,2'-bipyridine et le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane à saturation.

figure 28: occupation du volume poreux de Na_{48}FAU par la 2,2'-bipyridine et la triéthylamine à saturation.

Concernant la coadsorption avec le méthanol, l'équilibre simulé est atteint pour 42 molécules d'alcool et 8 molécules de bipyridine par maille unitaire soit un rapport de 5 à 6 molécules d'alcool pour 1 molécule de bipyridine par supercage. La molécule organique n'est cependant pas "noyée" dans une sphère de solvatation. Sa conformation *cis* et son site face au cation de site II sont préservés, les distances caractéristiques $\text{N}_{\text{cycle}} \cdots \text{Na}^+$ sont analogues à celles précédemment observées dans le cas de l'adsorption de la 2,2'-bipyridine seule (figure 29).

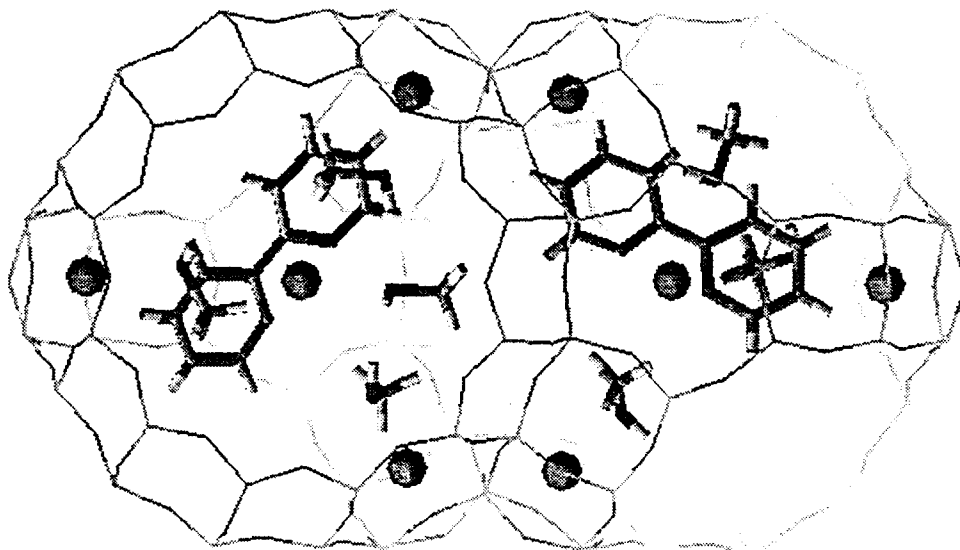


figure 29: occupation du volume poreux de Na_{48}FAU par la 2,2'-bipyridine et le méthanol à saturation.

- la molécule adsorbée dans H_{48}FAU

L'étude de la simulation de l'adsorption de la 2,2'-bipyridine dans la zéolithe acide H_{48}FAU est conduite sous sa forme N,N'-dihydrogène 22BPYH_2^{2+} .

Expérimentalement, l'ion 22BPYH_2^{2+} est stabilisé à l'état solide massique sous la forme bis-fluorosulfonate de formule $[22\text{BPYH}_2^{2+}][\text{SO}_3\text{F}^-]_2$. L'étude cristallographique de ce composé indique un écart de $31,5^\circ$ à la configuration *trans* soit $\theta=148,5^\circ$ [31]. La conformation de l'ion libre prédite en mécanique moléculaire par le champ de forces Dreiding II est une forme *transoid* pour laquelle $\theta = 161^\circ$ (figure 30) tandis qu'un calcul *ab initio* (base STO-3G) mène à $\theta = 138,1^\circ$ [32]. La barrière de rotation autour de la liaison centrale calculée pour la forme dihydrogène est légèrement inférieure à celle de la molécule neutre.

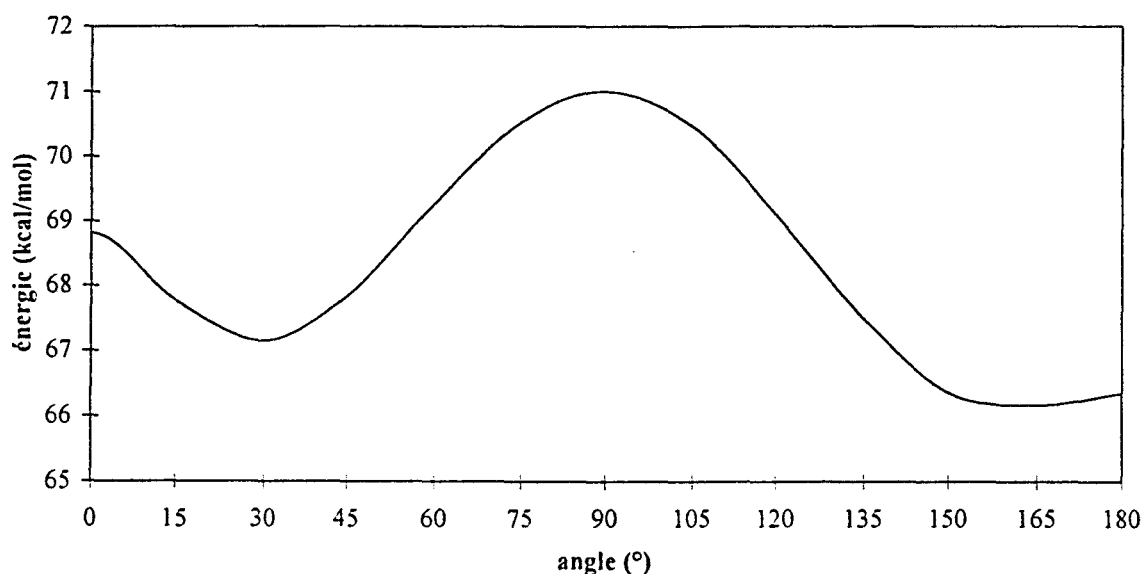


figure 30: énergie potentielle de la *N,N'*-dihydro-2,2'-bipyridine en fonction de l'angle θ en mécanique moléculaire

Une difficulté apparaît lors de la modélisation dans les zéolithes échangées au proton. En effet, la spectrométrie Raman met en évidence la formation des espèces protonées de la bipyridine mais il n'est pas possible de prendre en considération cet échange de proton entre l'adsorbat et le réseau zéolithique durant la simulation. Un artifice de calcul permet de se rapprocher au mieux de la situation : la molécule est introduite avec la géométrie *transoïd* de l'espèce diprotonée, sa charge étant temporairement mais nécessairement imposée à zéro pour les calculs Monte Carlo. Ces derniers tiennent compte de l'encombrement stérique de la molécule protonée mais n'ont aucune signification chimique. Ce n'est qu'à l'étape de relaxation que la charge effective +2 est assignée à la molécule et que la charge -2 est donnée au réseau.

Les résultats que nous retenons sont ceux de la minimisation. A dilution infinie, l'énergie électrostatique est prédominante dans la localisation du site d'adsorption dans la fenêtre, la conformation moléculaire restant inchangée (figure 31a). A saturation (18 molécules par maille unitaire), nous observons l'occupation de sites d'adsorption principaux situés dans les fenêtres de communication et de sites minoritaires, de moindre stabilité, dans le volume de la supercage (figure 31b).

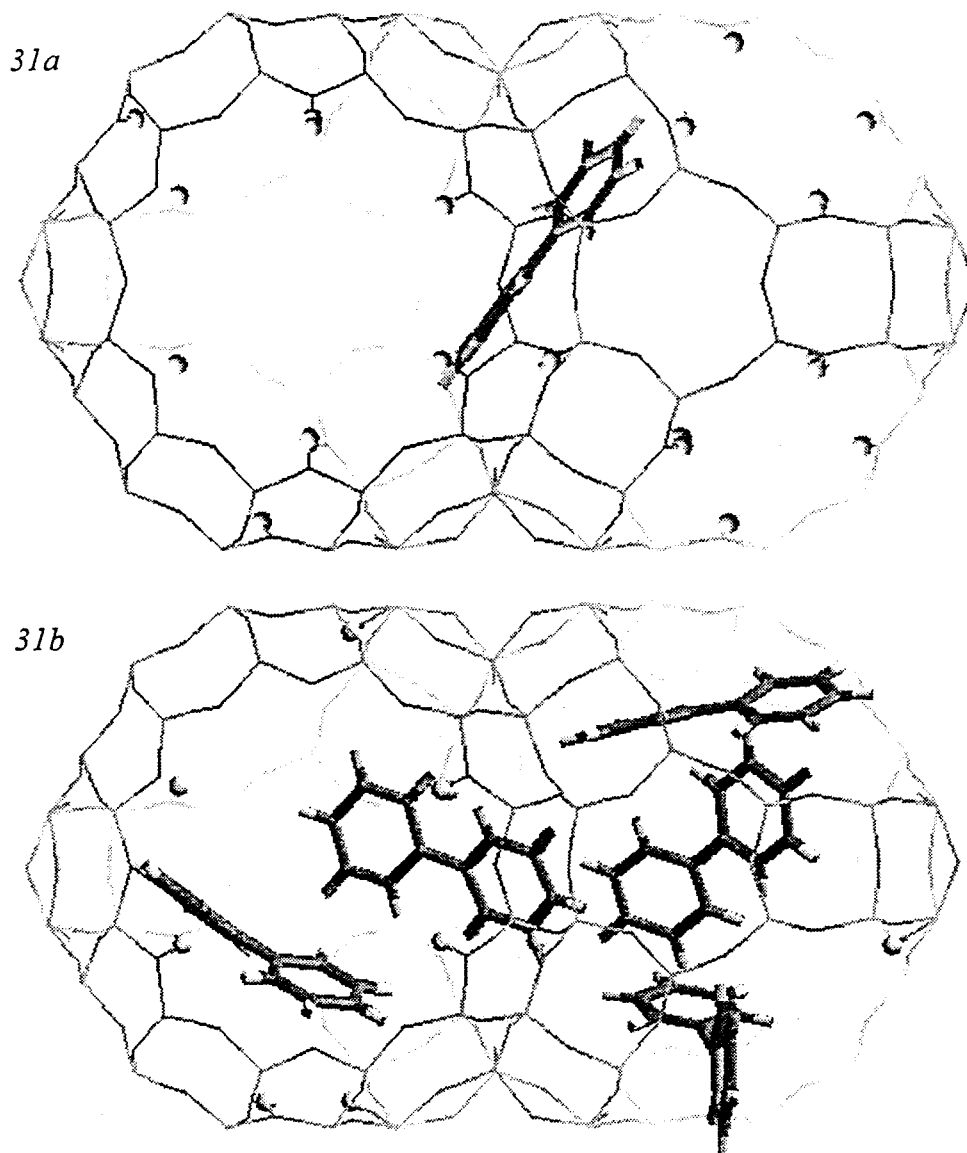
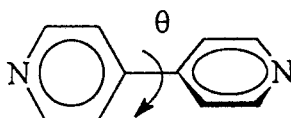


figure 31: conformation et localisation de la *N,N'*-dihydro-2,2'-bipyridine dans $H_{48}FAU$.

31a: dilution infinie.

31b: à saturation.

III- La 4,4'-bipyridine



III-1- Spectrométrie vibrationnelle

- la molécule isolée et à l'état solide massique

Dans l'hypothèse de la conformation plane de symétrie D_{2h} , la représentation des modes internes de vibration de la molécule est la suivante :

$$10 A_g + 3 B_{1g} + 5 B_{2g} + 9 B_{3g} + 4 A_u + 9 B_{1u} + 9 B_{2u} + 5 B_{3u}$$

Dans le cas de la conformation inclinée de symétrie D_2 , les 54 modes de vibration se répartissent selon :

$$14 A + 12 B_1 + 14 B_2 + 14 B_3$$

L'analyse en coordonnées normales de la molécule neutre de symétrie D_{2h} [33] et D_2 [34] est récente.

- la molécule adsorbée dans Na_nFAU ($n = 0, 56, 85$)

L'analogie structurale et vibrationnelle est évidente entre le biphenyle et la 4,4'-bipyridine et nous permet de procéder à l'attribution des raies Raman les plus caractéristiques de la molécule selon la notation de Wilson du benzène étendue aux modes de vibration des cycles aromatiques monosubstitués [6]. Le tableau 6 rassemble les fréquences observées en diffusion Raman sur le domaine $1700-500\text{cm}^{-1}$ de la 4,4'-bipyridine solide microcristallin, solide dispersé dans la zéolithe $Na_{96}A$, en solution dans le chloroforme et adsorbée dans les différentes faujasites étudiées au taux de 8 molécules par maille unitaire. La figure 32

présente le domaine spectral 1700-900 cm^{-1} et la figure 33, différents domaines restreints caractéristiques.

solide (a)	Na ₉₆ A (b)	solution (c)	FAU (d)	K ₅₆ FAU (e)	Na ₅₆ FAU (f)	Na ₈₅ FAU (g)	attribution [33,34]
		1630			1632	1632	
1620	1620	1618	1616	1622	1621	1619	8a
1606	1606	1606	1605	1614	1604	1607	8a
1595	1594	1596	1591	1600	1596	1600	8b
				1587			
1514	1511	1508	1508	1514	1515	1516	19a
1427	1422	1420	1418	1420	1420	1420	19b
1347	1344	-	-	1343	1343	1348	3/9b/15
1299	1296	1294	1294	1294	1294	1297	13
1228	-	1223	1229	1237	1238	1226	9a
1219	1218	1223	1218	1218	1221		9a
1100	1100						18a
1077	1086	1075	1080	1081	1078	1075	18b
1001	1000	1000+ép	999	1004	1007	1008	12
883	883	884	872	872	-	875	10a
761	756	758	757	761	766	764	1
660	659	662	661	660	660	658	6b
573	572	571	574	575	574	576	16b

tableau 6: fréquences (cm^{-1}) et attributions des spectres Raman de la 4,4'-bipyridine. Solide microcristallin (a), solide dispersé dans Na₉₆A (b), solution dans CHCl₃ (0,13 mol.l⁻¹) (c) et adsorption dans FAU (d), K₅₆FAU (e), Na₅₆FAU (f) et Na₈₅FAU (g) (8 molécules par maille unitaire).

En premier lieu, la comparaison des spectres de la molécule à l'état solide et en solution ne montre pas de variations importantes induites par le changement de conformation moléculaire (figure 32). Toutefois, un examen détaillé du massif aux environs de 1600 cm^{-1} après décomposition spectrale permet de donner une interprétation cohérente des spectres Raman de la figure 33.

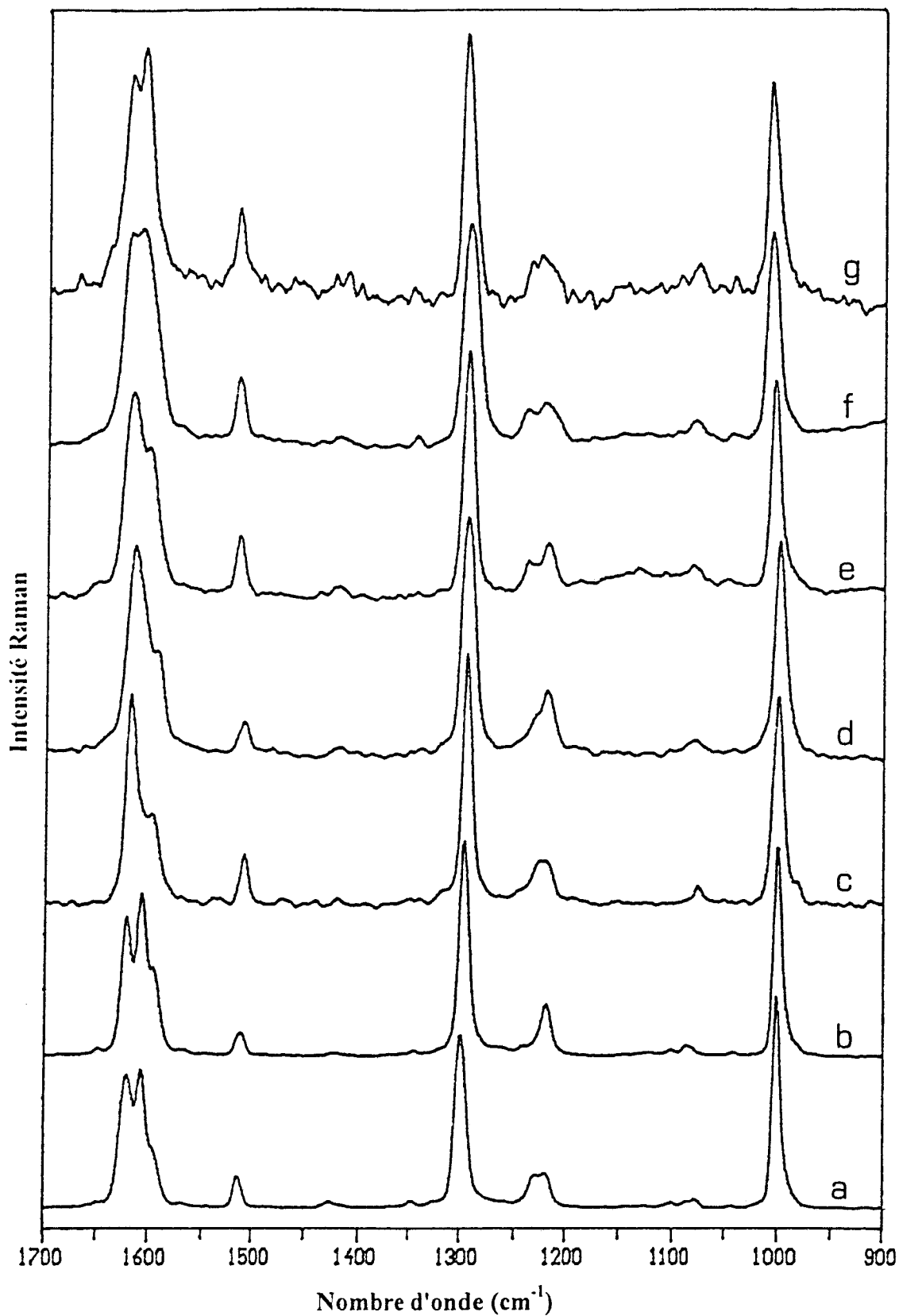


figure 32: spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine sur le domaine 1700-900 cm^{-1} . Solide microcristallin (a), solide dispersé dans Na_{96}A (b), solution dans CHCl_3 (0,13 mol.l^{-1}) (c) et adsorption dans FAU (d), K_{56}FAU (e), Na_{56}FAU (f) et Na_{85}FAU (g) (8 molécules par maille unitaire).

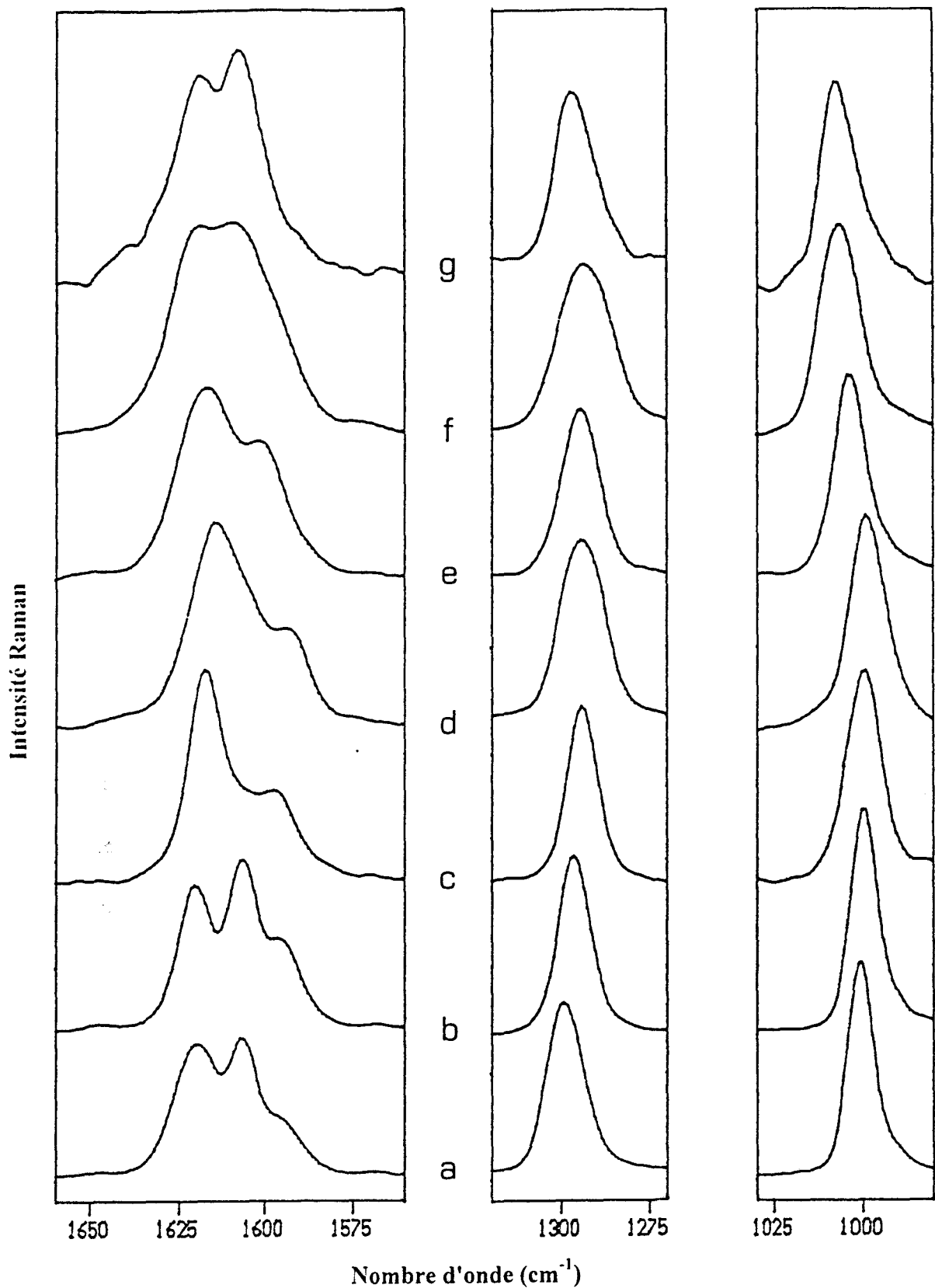


figure 33: spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine. Solide microcristallin (a), solide dispersé dans $Na_{96}A$ (b), solution dans $CHCl_3$ ($0,13 mol.l^{-1}$) (c) et adsorption dans FAU (d), $K_{56}FAU$ (e), $Na_{56}FAU$ (f) et $Na_{85}FAU$ (g) (8 molécules par maille unitaire).

domaine $1660-1560 cm^{-1}$, domaine $1320-1270 cm^{-1}$, domaine $1030-980 cm^{-1}$.

Le travail de décomposition spectrale est effectué dans le domaine $1650\text{-}1580\text{cm}^{-1}$ sur la base du nombre et de la fréquence des signaux de la dérivée quatrième des spectres. Dans chaque cas, le spectre expérimental est présenté à gauche, la décomposition spectrale et le spectre "somme" sont présentés à droite (figure 34a et 34b). Deux modes 8a et un mode 8b sont théoriquement attendus en Raman et effectivement observés à 1618cm^{-1} , 1606cm^{-1} et 1596cm^{-1} pour la molécule en solution (D_2) [34]. Une molécule plane (D_{2h}) présenterait deux bandes Raman dans la même région spectrale. Par conséquent, les couplages intermoléculaires sont probablement à l'origine de l'observation de plus de deux bandes Raman dans le spectre du solide microcristallin (1620cm^{-1} , 1606cm^{-1} et 1595cm^{-1}) et du solide dispersé dans la zéolithe Na_{96}A dite "à petits pores" (1620cm^{-1} , 1606cm^{-1} et 1594cm^{-1}). Dans la zéolithe purement silicique, trois modes sont observés à 1616cm^{-1} , 1605cm^{-1} et 1591cm^{-1} , en accord avec une conformation inclinée. L'observation de plus de trois modes (deux 8a, un 8b) pour la 4,4'-bipyridine adsorbée dans les structures Na_{56}FAU , K_{56}FAU et Na_{85}FAU met en évidence des couplages intermoléculaires. La vibration correspondant au mode 13 met en jeu de manière significative l'élongation de la liaison intercycle et peut constituer une sonde de l'ordre de liaison. La fréquence de ce mode est peu déplacée, de 5cm^{-1} vers les basses fréquences, lors du passage du solide à la solution. Dans le cas de la molécule adsorbée dans les différentes zéolithes étudiées, le déplacement du mode 13 est également peu important et indique une faible perturbation de la constante de force de la liaison centrale. Le mode 12 correspond à une vibration sensible à la substitution en para et est affecté par la présence des cations extra-réseau ($\Delta\nu = +4\text{cm}^{-1}$ à $\Delta\nu = +8\text{cm}^{-1}$ par rapport à la molécule libre ou à la molécule adsorbée dans la faujasite désaluminée).

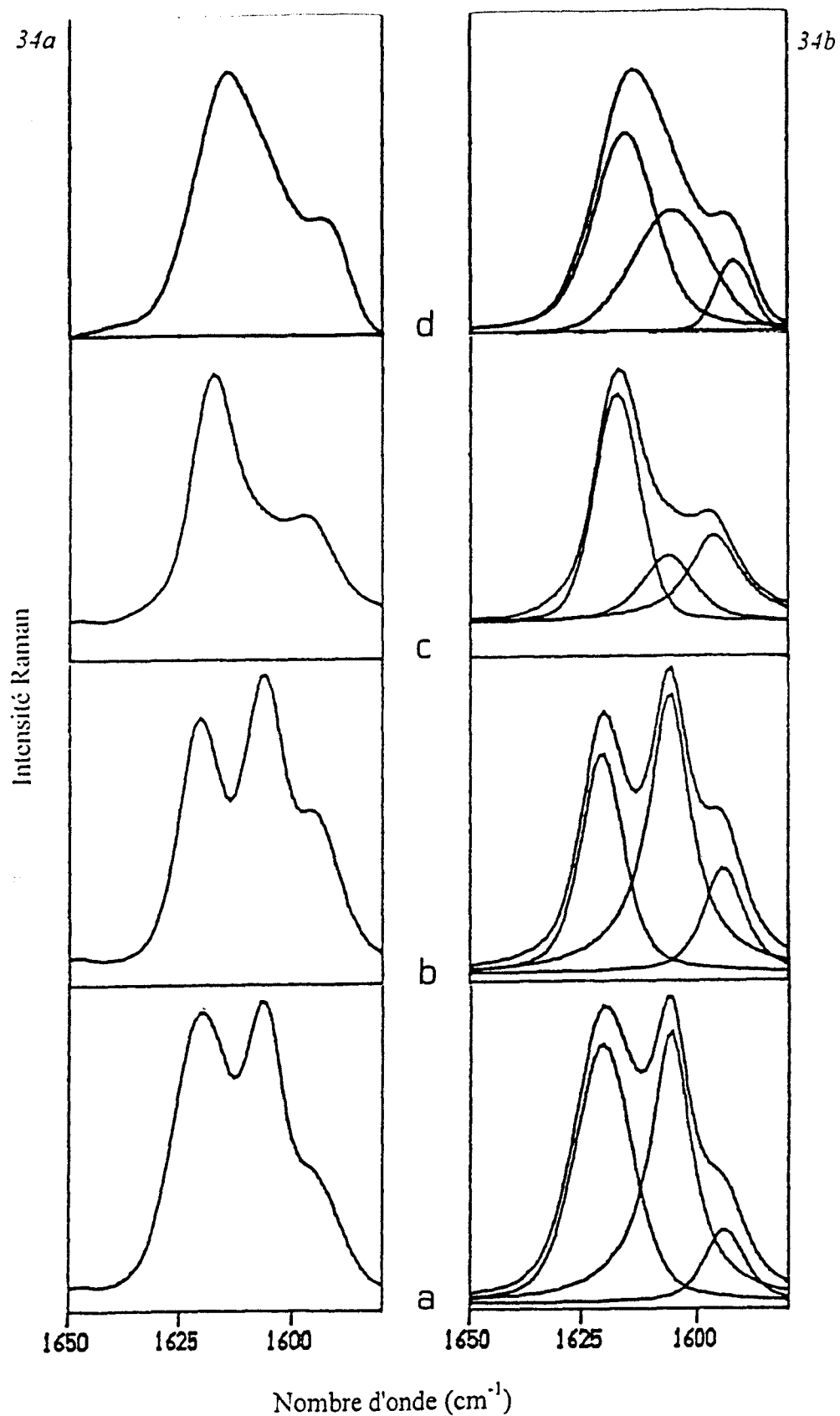


figure 34: Spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine sur le domaine $1650-1580\text{cm}^{-1}$. Solide microcristallin (a), solide dispersé dans Na_{96}A (b), solution dans CHCl_3 ($0,13\text{mol.l}^{-1}$) (c) et adsorption dans FAU (d) (8 molécules par maille unitaire).

34a: spectre expérimental, 34b: décomposition spectrale.

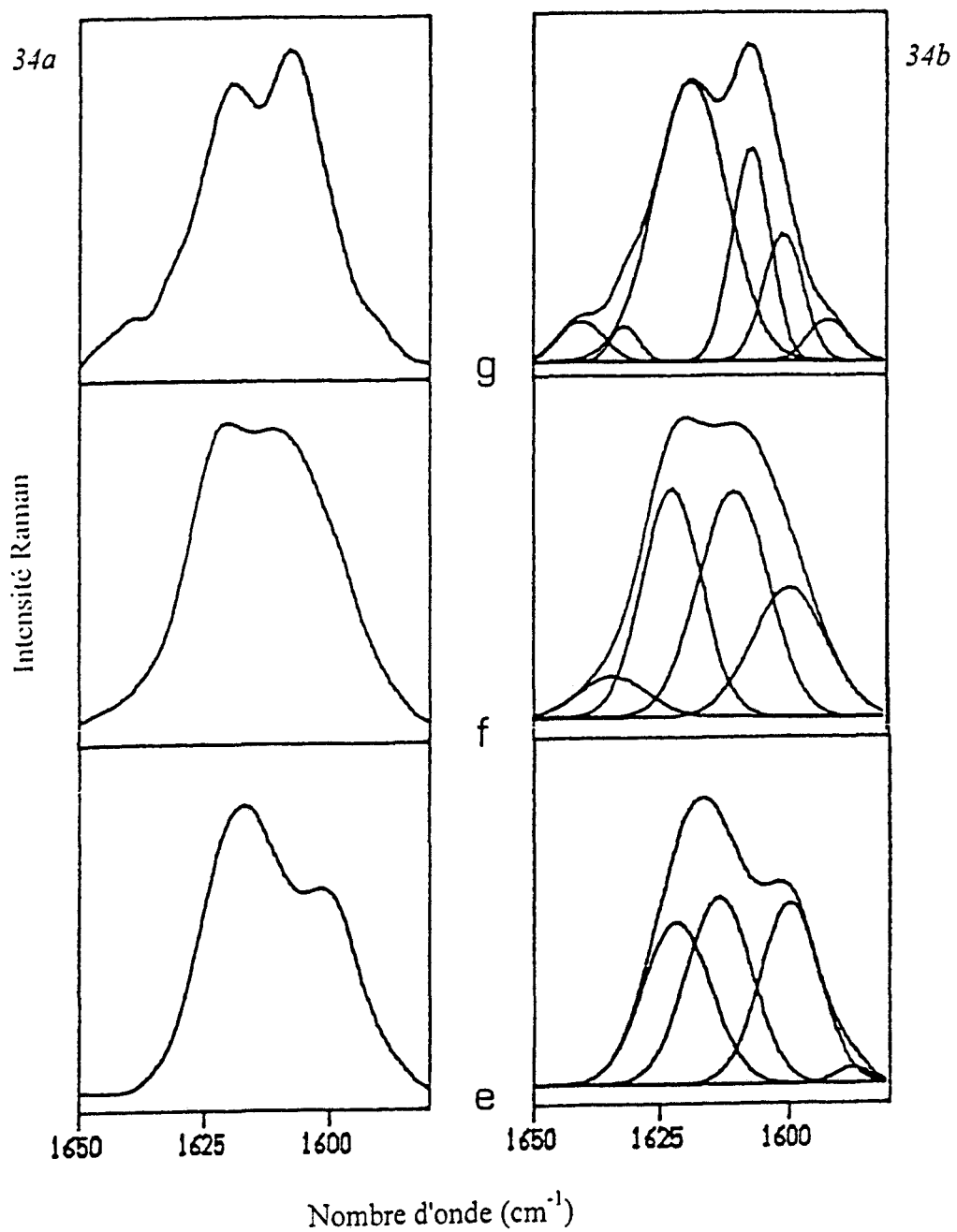


figure 34: Spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine sur le domaine $1650-1580\text{cm}^{-1}$. Adsorption dans K_{56}FAU (e), Na_{56}FAU (f) et Na_{85}FAU (g) (8 molécules par maille unitaire).

34a: spectre expérimental, 34b: décomposition spectrale.

En conclusion, le spectre Raman de la molécule adsorbée est peu perturbé par rapport à celui de la molécule en solution, la 4,4'-bipyridine conserve une symétrie moléculaire proche de celle de la molécule isolée et l'interaction avec le réseau n'introduit pas de déplacements en fréquences importants. Seuls sont perçus des couplages intermoléculaires dans les zéolithes aluminées étudiées révélant la présence de molécules à proximité immédiate.

- coadsorption dans Na₅₆FAU

De façon identique à l'étude de la photoréduction de la 2,2'-bipyridine, la coadsorption de la 4,4'-bipyridine avec des espèces donneuses d'électron (1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane et triéthylamine) ou d'atome d'hydrogène (Methanol) est systématiquement effectuée dans la zéolithe Na₅₆FAU. Une coadsorption dans la zéolithe FAU est également envisagée avec le 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane.

La confrontation des spectres de diffusion Raman d'un même système 4,4'-bipyridine - zéolithe en l'absence et en présence d'amine ou d'alcool montre que la conformation moléculaire de la bipyridine n'est que peu perturbée par la présence du coadsorbat aux taux expérimentaux choisis. Les différences spectrales sur le domaine 1660-1560cm⁻¹ sont attribuées aux modifications des interactions intermoléculaires de type 4,4'-bipyridine-4,4'-bipyridine liées à la présence des molécules de coadsorbat (figure 35).

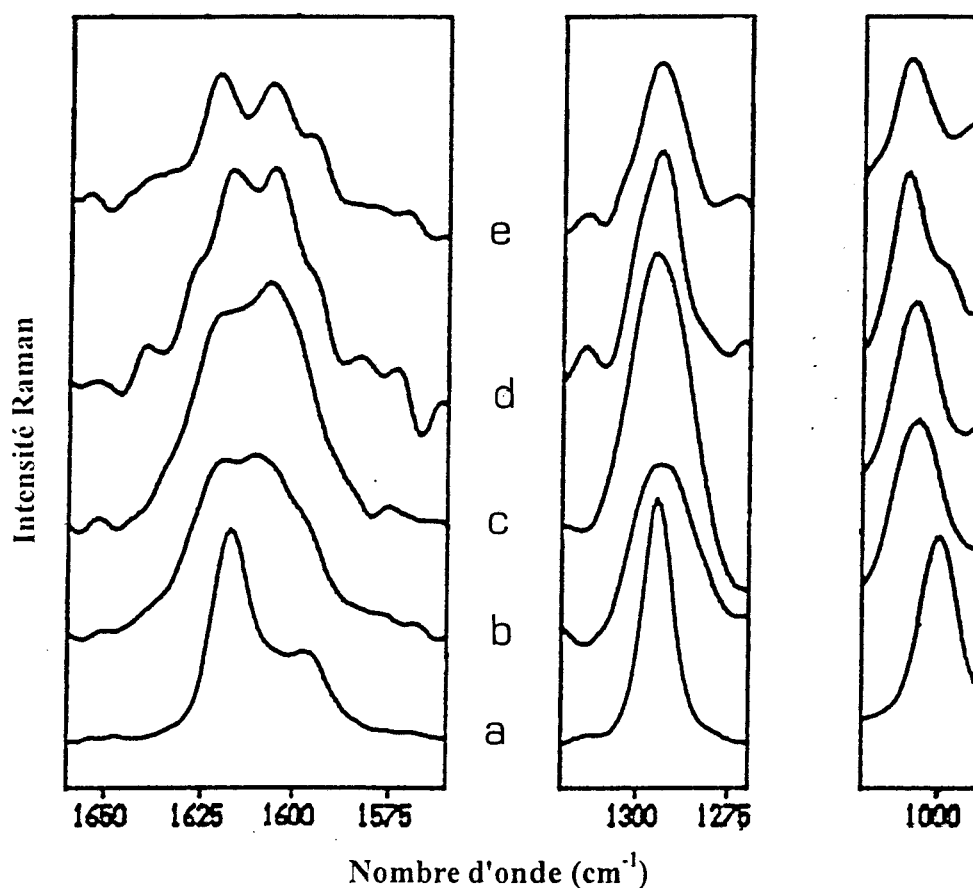


figure 35: spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine sur les domaines 1660-1560 cm^{-1} , 1320-1270 cm^{-1} et 1030-980 cm^{-1} . Solution dans le CHCl_3 (0,13 mol.l^{-1}) (a), adsorption dans Na_{56}FAU (b) (4 44BPY / maille unitaire), coadsorption avec DABCO (c) (4 44BPY - 16 DABCO / maille unitaire), avec TEA (d) (4 44BPY - 8 TEA / maille unitaire) et avec MeOH (e) (4 44BPY - 32 MeOH / maille unitaire) dans Na_{56}FAU .

- la molécule adsorbée dans H_{56}FAU

Tout comme pour la 2,2'-bipyridine, le cas de l'adsorption dans la zéolithe protonée est traité séparément. Nous présentons les spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine diprotonée, obtenue en milieu $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=0$ ($\text{pK}_{a2} = 4,8$ et $\text{pK}_{a1} = 3,2$ [22,37]) et de la molécule adsorbée dans la faujasite H_{56}FAU au taux de 8 molécules par maille unitaire

(tableau 7, figure 36). La correspondance entre les modes de vibration de l'espèce diprotonée et de l'espèce neutre est en accord avec les travaux antérieurs [38,39].

solution CHCl ₃ (a)	HCl/H ₂ O pH=0 (b)	H ₅₆ FAU (c)	attribution [38,39]
1618	1652	1640	8a
1606	-	1604	8a'
1596	-	1598	8b
1508	1530	1519	19a
-	1477	1486	19b
-	1385	1336	
1294	1297	1293	13
1223	1254	1236	9a
1075	1072	1075	18a
1000	1013	1006	12
883	876	-	
761	760	759	1
660	644	647	

tableau 7: fréquences (cm⁻¹) et attributions des spectres Raman de la 4,4'-bipyridine. Solution dans CHCl₃ (0,13mol.l⁻¹) (a), milieu HCl/H₂O à pH=0 (b) et adsorption dans H₅₆FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

Les espèces neutre, mono et diprotonée de la 4,4'-bipyridine ainsi que la molécule liée par liaison hydrogène, sont aisément distinguées au vu de leur spectre Raman dans la région 1700-1500cm⁻¹. En effet, les composantes symétriques des modes de cycle 8a et 19a à 1618cm⁻¹ et 1508cm⁻¹ pour la molécule neutre sont respectivement déplacées vers 1652cm⁻¹ et 1530cm⁻¹ pour la forme diprotonée. Dans le cas de la formation d'une liaison hydrogène 44BPY---(H-OR), ces deux mêmes composantes 8a et 19a possèdent des fréquences intermédiaires à celles des espèces neutre et protonée, par exemple à 1621cm⁻¹ et 1518cm⁻¹ dans (CF₃)₂CHOH [40]. L'espèce monoprotonée est quant à elle principalement caractérisée par deux composantes 8a dans les régions 1650-1640cm⁻¹ et 1610-1600cm⁻¹

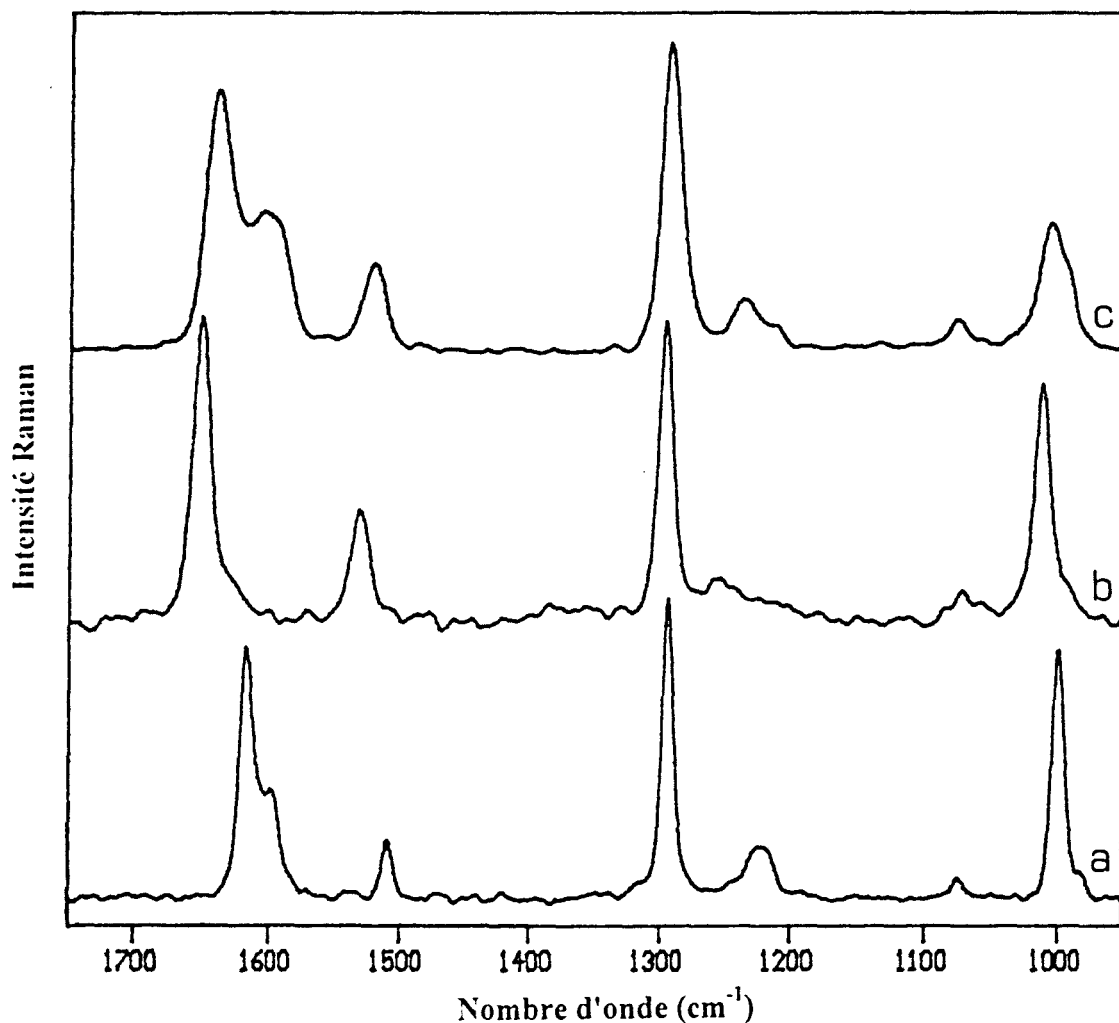


figure 36: spectres FT-Raman de la 4,4'-bipyridine sur le domaine 1750-950 cm^{-1} . Solution dans CHCl_3 (0,13 mol.l^{-1}) (a), milieu $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ à $\text{pH}=0$ (b) et adsorption dans H_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

attribuées respectivement aux cycles pyridiniques libre et protoné [40]. Sur cette base, l'espèce majoritairement formée dans la faujasite échangée au proton est attribuée au cation N-monohydrogeno 44BPYH⁺ : les fréquences des deux composantes du mode 8a sont observées à 1640 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} tandis que le mode 19a apparaît à 1519 cm^{-1} , fréquence intermédiaire à celles de la molécule neutre et de la forme diprotonée. Le dédoublement du mode 12 observé pour la molécule intrazéolithe est également significatif de deux

cycles non équivalents. L'ordre de la liaison intercycle est par contre peu perturbé par la protonation : la fréquence de vibration du mode 13 est respectivement relevée à 1294cm^{-1} , 1293cm^{-1} et 1297cm^{-1} pour les espèces neutre, mono et diprotonée.

L'étude de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine a été effectuée sur des matériaux tels que l'oxyde de magnésium [35], la silice, l'alumine- γ ou l'oxyde de titane [36]. Dans ces travaux, l'analyse IRTF permet de mettre en évidence des espèces liées par liaison hydrogène aux groupements hydroxyles de surface ainsi que des espèces liées à des sites de coordinence insaturée Mg^{2+} , Al^{3+} et Ti^{4+} selon la nature de l'oxyde métallique. Le comportement de la 4,4'-bipyridine est tout autre lors de son adsorption dans la faujasite H_{56}FAU puisque nous assistons à la protonation de la bipyridine.

III-2-Absorption électronique UV-visible

- la molécule adsorbée dans Na_nFAU ($n = 0, 56, 85$)

Le spectre d'absorption $S_n \leftarrow S_0$ de la 4,4'-bipyridine est attribué à des transitions de nature $\pi\pi^*$. En solution, il est constitué d'une bande large présentant un maximum à 240nm et une seconde composante aux environs de 270nm [22] tandis que le maximum d'absorption observé pour le solide massif est déplacé vers les courtes longueurs d'onde de 10nm environ. Les spectres obtenus par réflexion diffuse de la molécule adsorbée dans les zéolithes FAU, K_{56}FAU , Na_{56}FAU et Na_{85}FAU ne peuvent nous apporter des informations sur les structures et associations moléculaires du fait de la saturation des bandes d'absorption aux taux de chargement nécessaires pour les expérimentations Raman. Devant le peu

d'informations pertinentes attendues et le coût en temps de la préparation de nouveaux échantillons, nous nous sommes résolus à nous dispenser de ces informations.

- la molécule adsorbée dans $H_{56}FAU$

Les spectres d'absorption UV-visible des formes mono- et di-protonées de la 4,4'-bipyridine en solution acide sont caractérisés par une bande d'absorption unique dont les maxima sont respectivement situés à 265nm et 250nm [22]. Le spectre électronique de la molécule adsorbée dans la faujasite protonée $H_{56}FAU$ présente quant à lui une bande principale aux environs de 260nm. Sur la base de l'analogie spectrale observée et en accord avec la conclusion de l'observation Raman, le spectre de la molécule adsorbée est à rapprocher de celui de l'espèce $44BPYH^+$ (figure 37).

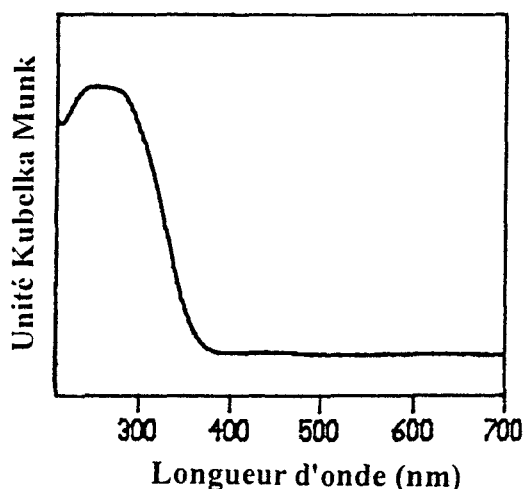


figure 37: spectre d'absorption UV-visible de la 4,4'-bipyridine sur le domaine 210-400nm. Adsorption dans $H_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire).

III-3-Simulation de l'adsorption

- la molécule isolée

Le traitement de la 4,4'-bipyridine en mécanique moléculaire conduit à des résultats très similaires à ceux du biphenyle. En accord avec les caractéristiques expérimentales de la molécule isolée [41], l'optimisation de la géométrie mène à une structure fortement décalée pour laquelle $\theta = 46,6^\circ$ (figure 38). Les barrières de rotation du double puits de potentiel E_0 et E_{90} sont respectivement de l'ordre de $4,8\text{kcal.mol}^{-1}$ et $1,5\text{kcal.mol}^{-1}$. Cette dernière valeur est proche de celle de l'énergie d'activation thermique et peut indiquer une tendance à l'interconversion rapide entre différents rotamères en accord avec l'analyse des études RMN du proton de la molécule en solution [42-44].

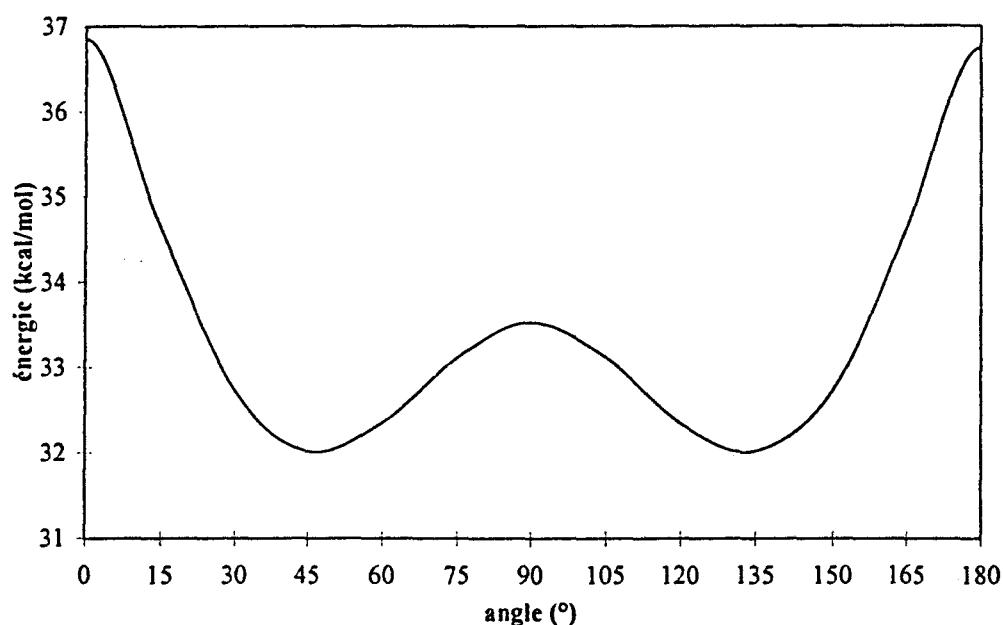


figure 38: énergie potentielle de la 4,4'-bipyridine en fonction de l'angle θ en mécanique moléculaire

- adsorption à dilution infinie et à saturation dans $K_{48}FAU$ et

Na_nFAU ($n = 0, 48, 96$)

Il nous paraît fastidieux de reproduire à nouveau une discussion détaillée concernant la simulation de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine (conformations gauche et plane) à dilution infinie et à saturation dans les différentes zéolithes utilisées. Aussi, avons-nous choisi de rassembler le résultat des calculs dans les tableaux récapitulatifs 8 et 9 :

	FAU	$K_{48}FAU$	$Na_{48}FAU$	$Na_{96}FAU$
conformation	gauche	gauche	gauche	gauche
localisation	supercage	fenêtre	fenêtre	fenêtre
E_{ZM}	-18,5	-28,3	-24,6	-27,7
dont $E_{Coulomb}$	5%	12%	11%	10%
dont E_{vdW}	95%	88%	89%	90%

tableau 8: simulation de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine à dilution infinie. Conformations, localisations et énergies d'interaction en $kcal.mol^{-1}$.

A l'issue de la simulation de l'adsorption à dilution infinie, l'énergie d'interaction de la molécule avec le réseau est systématiquement en faveur de la molécule en conformation décalée dans chacune des zéolithes faujasites étudiées et la modification de l'angle dièdre θ de la molécule gauche n'est pas significative lors de l'étape de relaxation. Le résultat le plus important de la simulation de l'adsorption à dilution infinie est la mise en évidence de deux sites d'adsorption de nature différente en fonction de la composition de la zéolithe hôte (figures 39 à 41). En effet, d'après la répartition des centres de masse de la molécule au cours du calcul, la 4,4'-bipyridine est localisée de façon aléatoire dans l'ensemble du volume de la supercavité de la structure purement silicique et piégée dans les fenêtres de communication entre supercages dans les structures aluminées. Dans ce dernier type de site, la stabilisation

de la bipyridine dans la fenêtre est obtenue au travers des interactions atome d'azote - cations extra-réseaux. La plus courte distance $N_{\text{cycle}} \cdots \text{Na}^+(\text{II})$ ou $N_{\text{cycle}} \cdots \text{K}^+(\text{II})$ est de $3,1 \pm 0,2 \text{ \AA}$ dans les zéolithes Na_{48}FAU et K_{48}FAU . Dans la structure Na_{96}FAU , la plus courte distance de même nature est cette fois observée avec les cations de type III et égale à $3,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$ tandis que la plus courte distance avec les cations de type II est de $4,9 \pm 0,2 \text{ \AA}$.

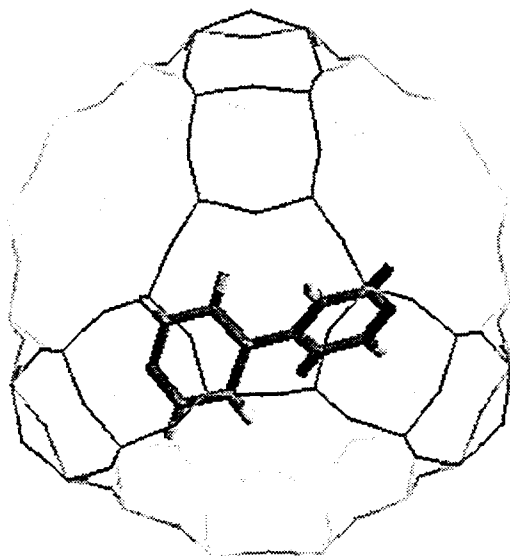


figure 39: adsorption de la 4,4'-bipyridine dans FAU à dilution infinie. Conformation et localisation.

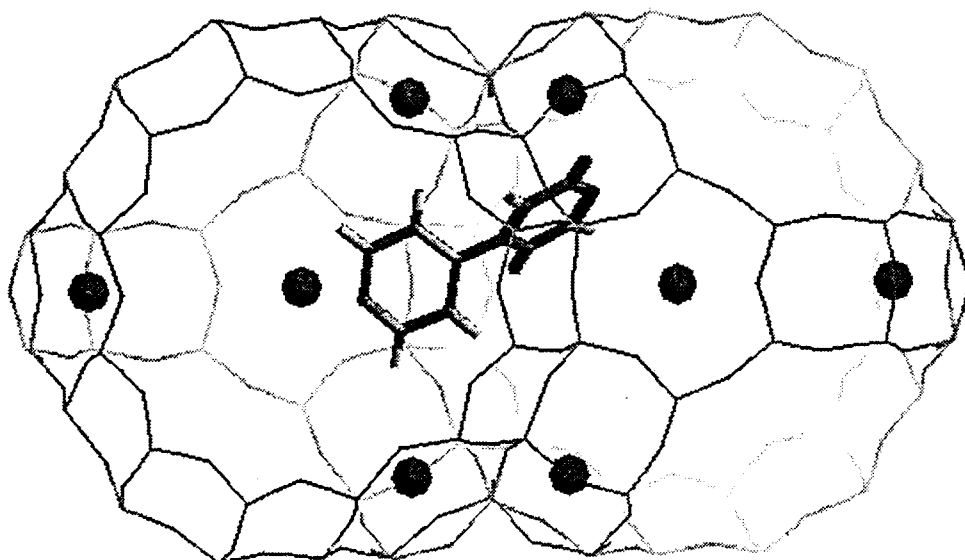


figure 40: adsorption de la 4,4'-bipyridine dans Na_{48}FAU à dilution infinie. Conformation et localisation.

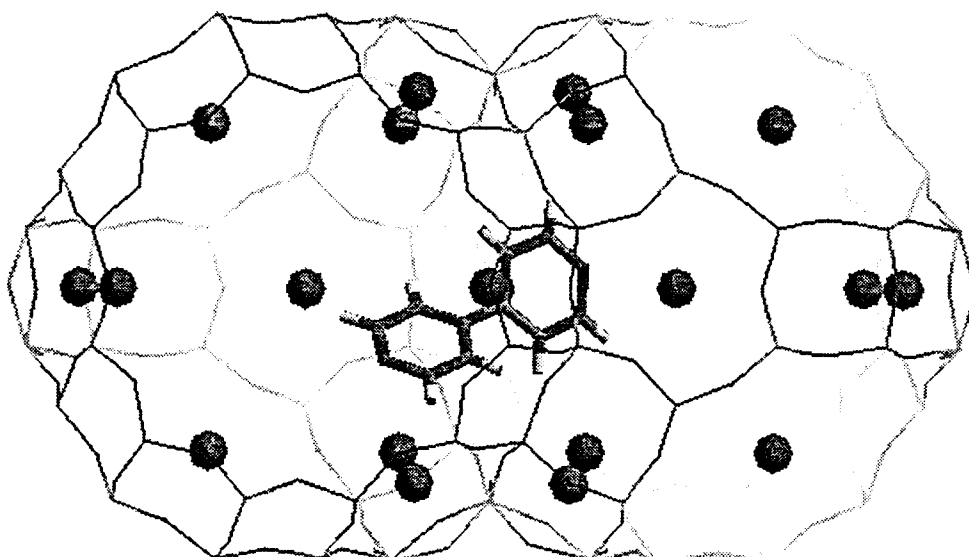


figure 41: adsorption de la 4,4'-bipyridine dans $Na_{96}FAU$ à dilution infinie.
Conformation et localisation.

Comme le montre le tableau 9, le chargement à saturation est identique dans les 4 zéolithes étudiées mais correspond à des situations différentes selon la présence ou non de cations extra-réseaux :

	FAU	$K_{48}FAU$	$Na_{48}FAU$	$Na_{96}FAU$
chargement / maille unitaire	16 molécules	16 molécules	16 molécules	16 molécules
localisation	2 / supercage	supercage + fenêtre	supercage + fenêtre	supercage + fenêtre
$E_{ZM} + E_{MM}$	-28,1	-32,9	-31,5	-32,6
dont E_{MM}	-9,6	-4,8	-6,9	-4,9
histogramme	monomodal	bimodal	bimodal	bimodal

tableau 9: simulation de l'adsorption à saturation de la 4,4'-bipyridine.
Chargements, localisations, énergies d'interaction E_{ZM} et E_{MM} en $kcal.mol^{-1}$.

Dans la structure purement silicique, le taux de 16 molécules par maille unitaire correspond à la coexistence de deux molécules à proximité immédiate au sein de la même supercage (figure 42). Les deux bipyridines de conformation décalée présentent leurs cycles deux à deux parallèles et les plus courtes distances intermoléculaires observées sont de l'ordre de 3,5Å. L'histogramme des configurations est monomodal et la répartition des centres de masse des molécules indique une répartition aléatoire des espèces dans le volume intracavité. Dans les structures aluminées Na_{48}FAU et Na_{96}FAU , au contraire, l'histogramme est bimodal et révèle la présence de deux sites d'adsorption énergétiquement distincts de plus de 5kcal.mol^{-1} . Le plus stable est situé dans la fenêtre à 12 chaînons, le moins stable appartient au volume de la supercavité (figure 43). Dans la fenêtre, la plus courte distance atome d'azote / cation extra-réseau est identique à celle mesurée dans le cas de l'adsorption à dilution infinie.

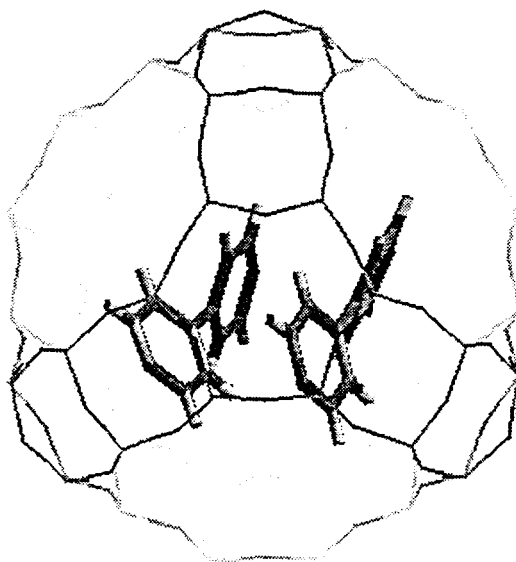


figure 42: conformation et localisation de la 4,4'-bipyridine dans FAU à saturation.

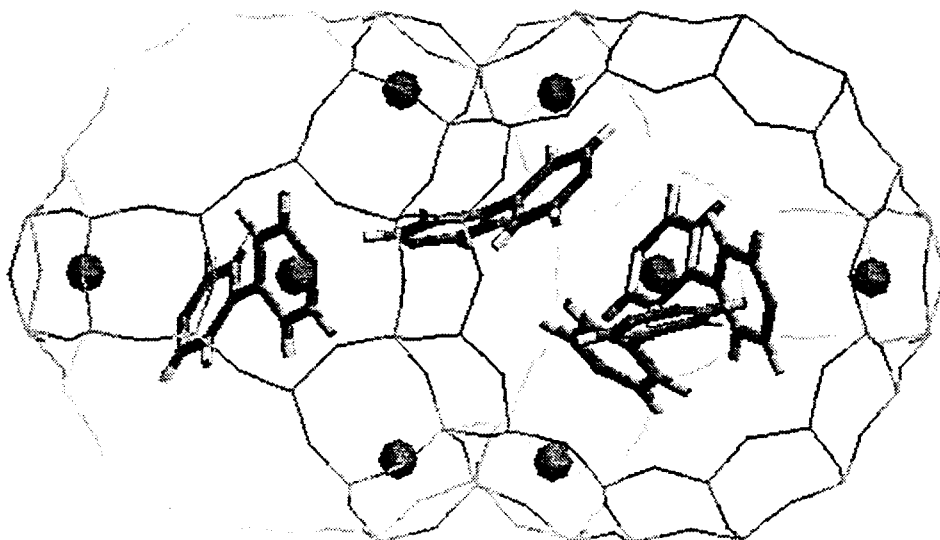


figure 43: conformation et localisation de la 4,4'-bipyridine dans $Na_{48}FAU$ à saturation.

- coadsorption dans $Na_{48}FAU$ et FAU

La coadsorption de la 4,4'-bipyridine et du méthanol dans la structure $Na_{48}FAU$ conduit à un système de 42 molécules d'alcool pour 8 molécules de bipyridine par maille unitaire. Dans le cas de la coadsorption avec les amines, la composition à saturation est de 12 molécules de triéthylamine ou de 16 molécules de diazabicyclo(2,2,2)octane pour 4 molécules de bipyridine par maille unitaire. Dans chacun des systèmes, la localisation de la molécule n'est pas modifiée par la présence du coadsorbat puisque la 4,4'-bipyridine conserve à la fois des sites en fenêtre et dans le volume de la supercage (figures 44 à 46). Le comportement de la molécule dans la zéolithe purement silicique est par contre perturbé en présence de DABCO pour un taux à saturation de 16 molécules d'amine pour 6 molécules de bipyridine : les molécules se répartissent entre les sites en fenêtre et en cage alors que seule la supercage est occupée en l'absence du coadsorbat (figure 47).

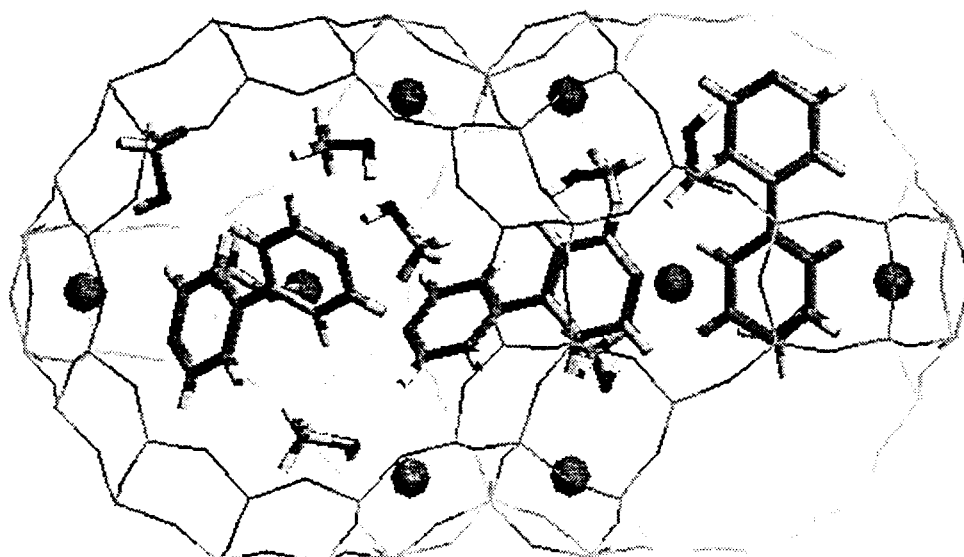


figure 44: occupation du volume poreux de Na₄₈FAU par la 4,4'-bipyridine et le méthanol à saturation.

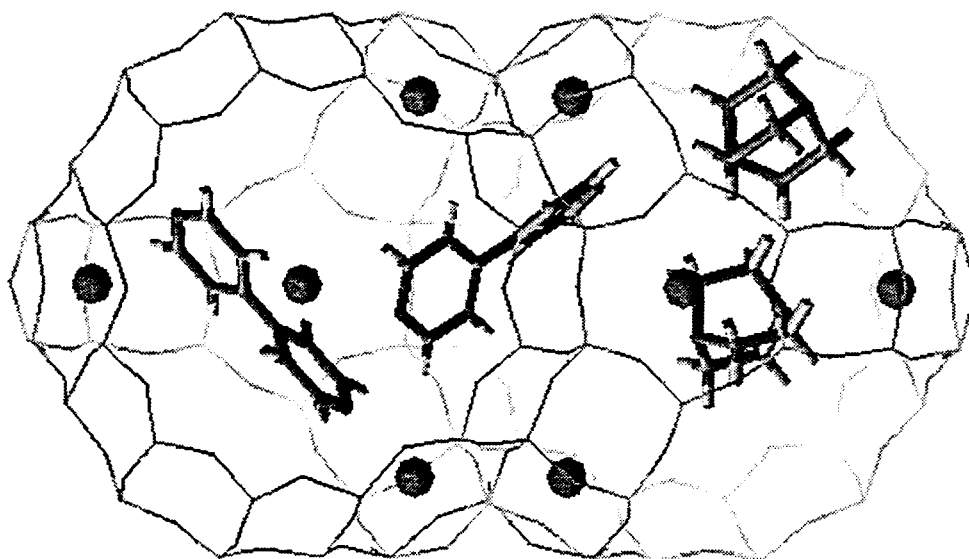


figure 45: occupation du volume poreux de Na₄₈FAU par la 4,4'-bipyridine et le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane à saturation.

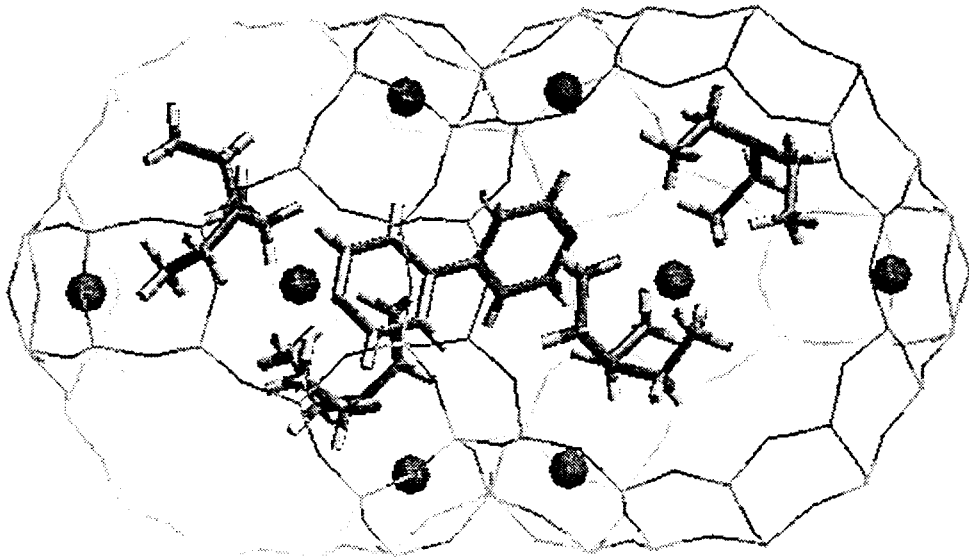


figure 46: occupation du volume poreux de Na_{48}FAU par la 4,4'-bipyridine et la triéthylamine à saturation.

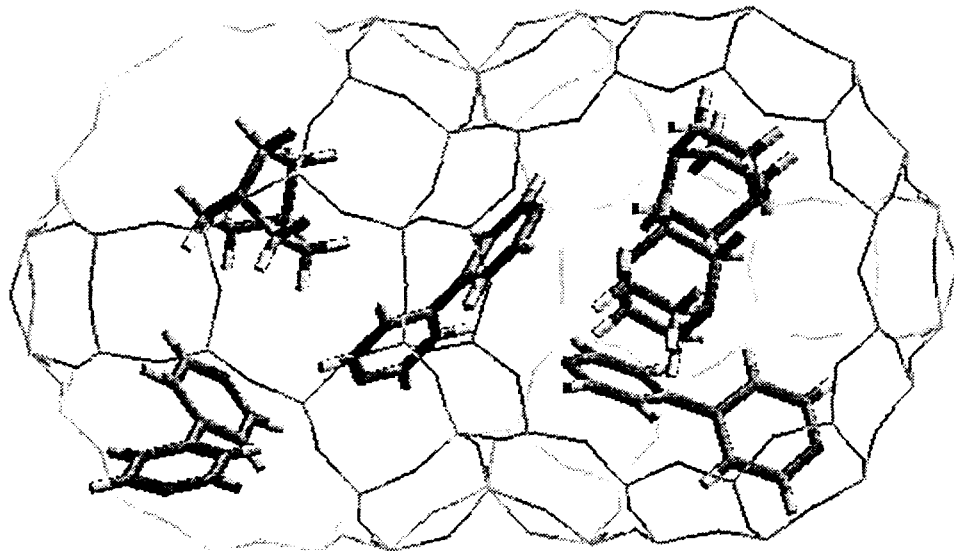


figure 47: occupation du volume poreux de FAU par la 4,4'-bipyridine et le 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octane à saturation.

- la molécule adsorbée dans H₄₈FAU

Au vu des résultats de la spectrométrie Raman, la simulation de l'adsorption de la molécule dans la zéolithe H₄₈FAU est conduite sous sa forme 44BPYH⁺.

Même si nous n'avons connaissance d'aucune étude structurale expérimentale ou théorique du monocation, une conformation décalée est légitimement attendue du fait de la répulsion stérique des hydrogènes en position ortho sur les cycles. L'optimisation de la géométrie moléculaire en mécanique moléculaire et le calcul de l'énergie potentielle en fonction de l'angle dièdre principal conduisent à des résultats proches de ceux de la base libre et impliquent un comportement tout à fait similaire : la conformation d'énergie minimum est une forme décalée pour laquelle $\theta = 47,4^\circ$, la barrière de rotation E_{90} est estimée à 1,7 kcal.mol⁻¹ (figure 48).

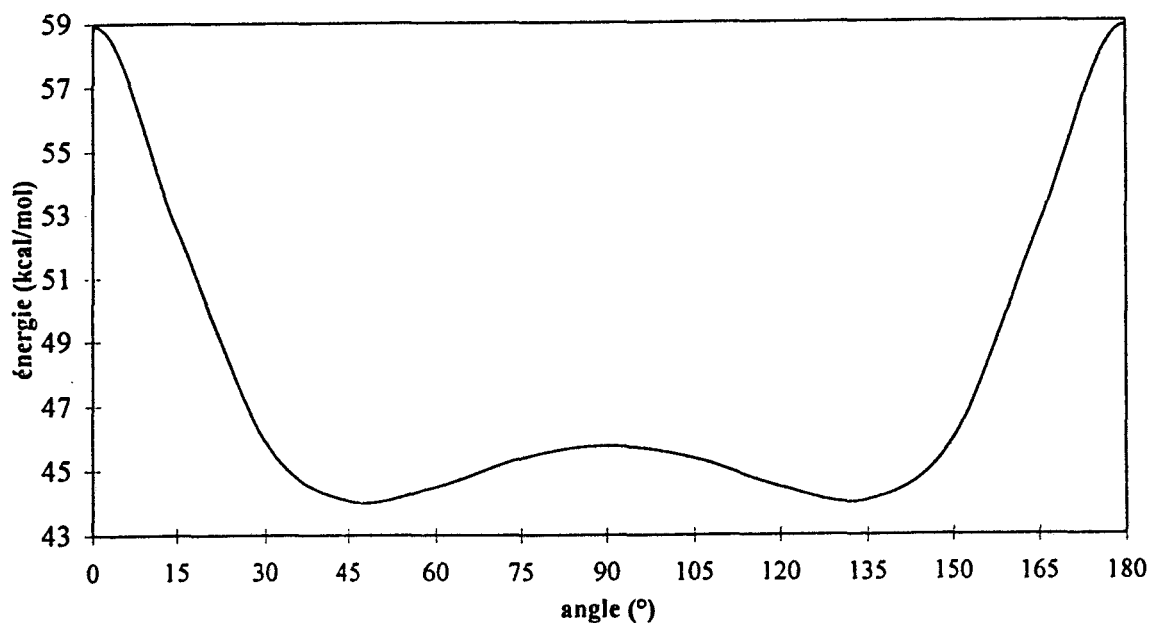


figure 48: énergie potentielle de la N-monohydro-4,4'-bipyridine en fonction de l'angle θ en mécanique moléculaire.

Comme dans le cas de la 2,2'-bipyridine (cf paragraphe II-4 relatif à la 2,2'-bipyridine), la simulation Monte Carlo est un moyen pour l'introduction de la molécule protonée dans le volume poreux et ne permet pas l'obtention d'informations énergétiques et structurales de l'adsorption. Néanmoins, les résultats de la minimisation d'énergie sont significatifs. A dilution infinie, la molécule est située dans la supercavité (figure 49a), à saturation, le taux est évalué à 18 molécules par maille unitaire et correspond à l'occupation principale des sites en fenêtre et minoritaire des sites dans la supercage (figure 49b). La conformation optimale de la molécule adsorbée est peu modifiée par rapport à celle de la molécule isolée.

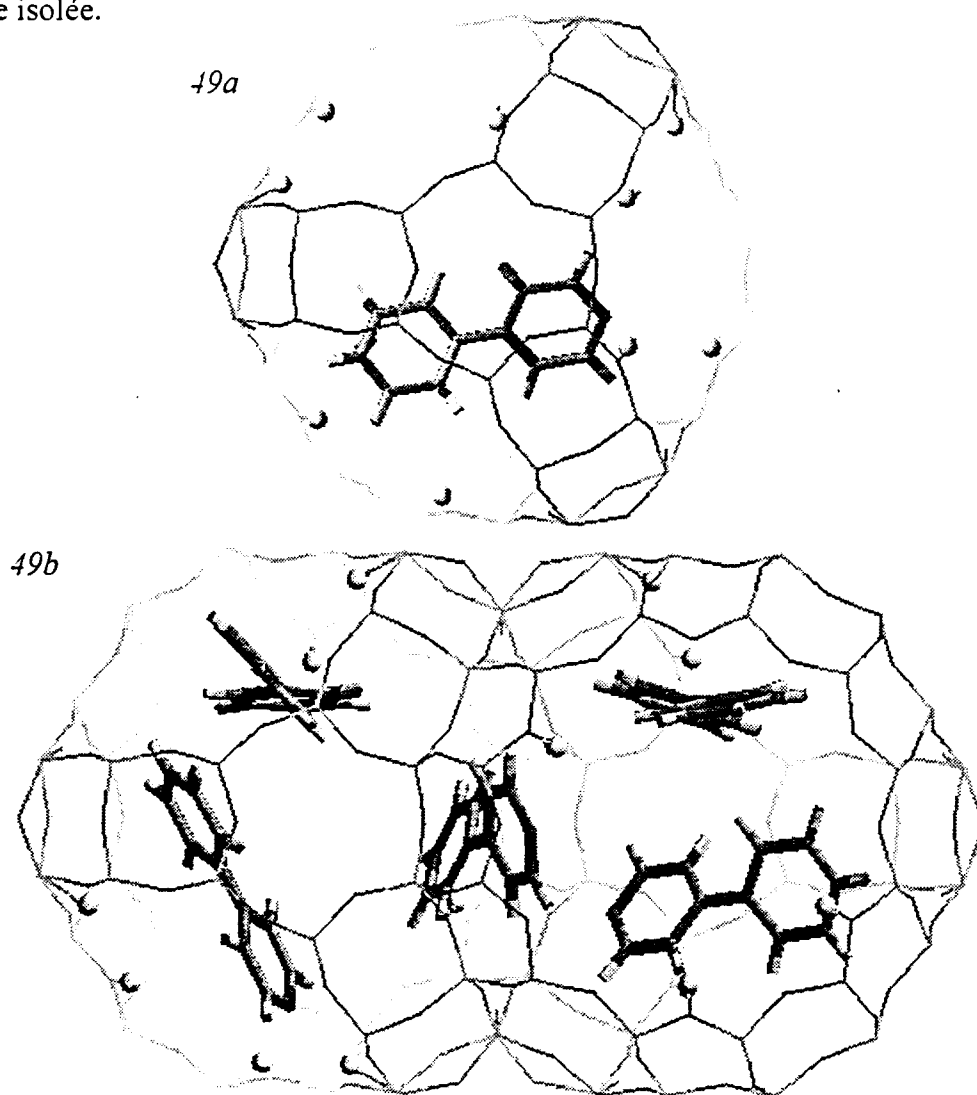
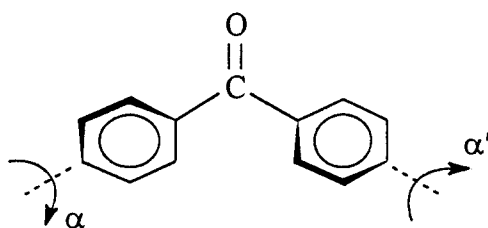


figure 49: conformation et localisation de la N-monohydro-4,4'-bipyridine dans H₄₈FAU. 49a: dilution infinie, 49b: à saturation.

IV- La benzophénone



Concernant la benzophénone, le seul cas envisagé est celui de l'adsorption dans la faujasite Na₅₆FAU.

IV-1- Spectrométrie vibrationnelle

- la molécule isolée et à l'état solide massique

La molécule de benzophénone possède une symétrie moléculaire C₂ à l'état solide comme en solution ($\alpha=\alpha'$). Les $(3N-6) = 66$ modes de vibration se répartissent en 33 vibrations de type A actives en infrarouge et polarisées en Raman, et 33 vibrations de type B actives en infrarouge et dépolarisées en Raman. Il est attendu que le groupement carbonyle donne lieu à trois vibrations, une d'élongation $\nu(\text{C(O)})$ (A) et deux de déformation dans le plan $\delta(\text{C(O)})$ (B) et hors du plan $\gamma(\text{C(O)})$ (B). Les autres vibrations sont associées au vibreur C-C(O)-C ou dérivent de mouvements d'ensemble des noyaux benzéniques.

De très nombreuses données expérimentales ont été collectées sur l'étude vibrationnelle de la molécule en solution, à l'état fondu, en poudre ou monocristal. L'analyse en coordonnées normales de la benzophénone est très approfondie grâce à l'étude des analogues deutériés et dérivés isotopiques ¹⁸O [45] et ¹³C [46]. L'attribution des modes de vibration est complète même si quelques contradictions persistent, notamment pour les modes de basse fréquence.

- la molécule adsorbée dans Na₅₆FAU

Nous présentons la comparaison des spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge de la molécule en solution dans le chloroforme, à l'état microcristallin et adsorbée dans la zéolithe faujasite Na₅₆FAU (figures 50 à 52). Les attributions que nous proposons sont issues des travaux cités en référence [45,47,48] et sont rassemblées dans le tableau 10.

L'analyse spectrale peut être aisément séparée selon trois groupes de vibrations :

- les vibrations propres au groupement carbonyle,
- les vibrations de la liaison C-C(O),
- les vibrations caractéristiques des cycles benzéniques désignées par le mode normal du benzène selon la notation de Wilson étendue aux dérivés monosubstitués [6].

L'angle de conrotation α de la molécule de benzophénone est estimé à 42° en solution [49,50] et à 30° dans la maille cristalline [51,52]. Cette variation structurale de faible importance ne se manifeste que peu d'un point de vue vibrationnel puisque l'allure générale du spectre, en fréquences et en intensités relatives, est peu modifiée entre l'état solide et la solution (figure 50). Une étude théorique a été faite en ce sens par l'analyse en coordonnées normales de la molécule pour un angle α variant de 30° à 50° [48]. Elle indique que seuls trois modes normaux présentent une franche sensibilité avec l'angle α , le mode d'élongation $\nu(\text{C(O)})$, la déformation dans le plan $\delta(\text{C(O)})$ et un mode complexe à plus basse fréquence. Les auteurs s'attachent principalement au mode d'élongation de la fonction carbonyle (93% de la distribution d'énergie potentielle).

solide Raman	solide IR	solution Raman	solution IR	Na ₅₆ FAU Raman	Na ₅₆ FAU IR	attribution [45,47,48]
-	1716	-	1713	-	1719	
-	1686	-	-	-	-	4+1/11+17b
1650	1659	1657	1657	1653	1653	v(C=O)
-	1651(ép)	-	1650(ép)	-	-	/17a+4
-	-	-	-	-	1637(ép)	18a+6b
-	1627	-	-	1630	1625(ép)	1+6b
1596	1597	1600	1601	1595	1596	8a
1578	1577	1579	1579	1576	1575	8b
-	1540	-	-	-	1538	
-	1516	-	-	-	1523	
-	1499(ép)	-	-	-	-	
1489	1491	1490	-	1490	1491	19a
1449	1448	1449	1148	1449	1449	19b
1316		1315		1325		14/3
1278		1280		1284		v(C-C(O)) _{as}
1185		1182		1184		9a
1161		1162		1166		9b
1150		1152		1156		v(C-C(O)) _s
-		1122		-		18b
1028		1027		1026		18a
999		1001		999		12
987(ép)		-		-		5
858		852		857		17b
813		-		812		10a
766		764		770		11
722		720		725		1
639		-		640		6a
617		618		617		6b
565		567		574		δ(C(O))

tableau 10: fréquences et attributions des spectres Raman et infrarouge de la benzophénone. Solide, solution dans CHCl₃ (0,11 mol.l⁻¹ en Raman et 0,012 mol.l⁻¹ en IR), adsorption dans Na₅₆FAU (8 molécules par maille unitaire).

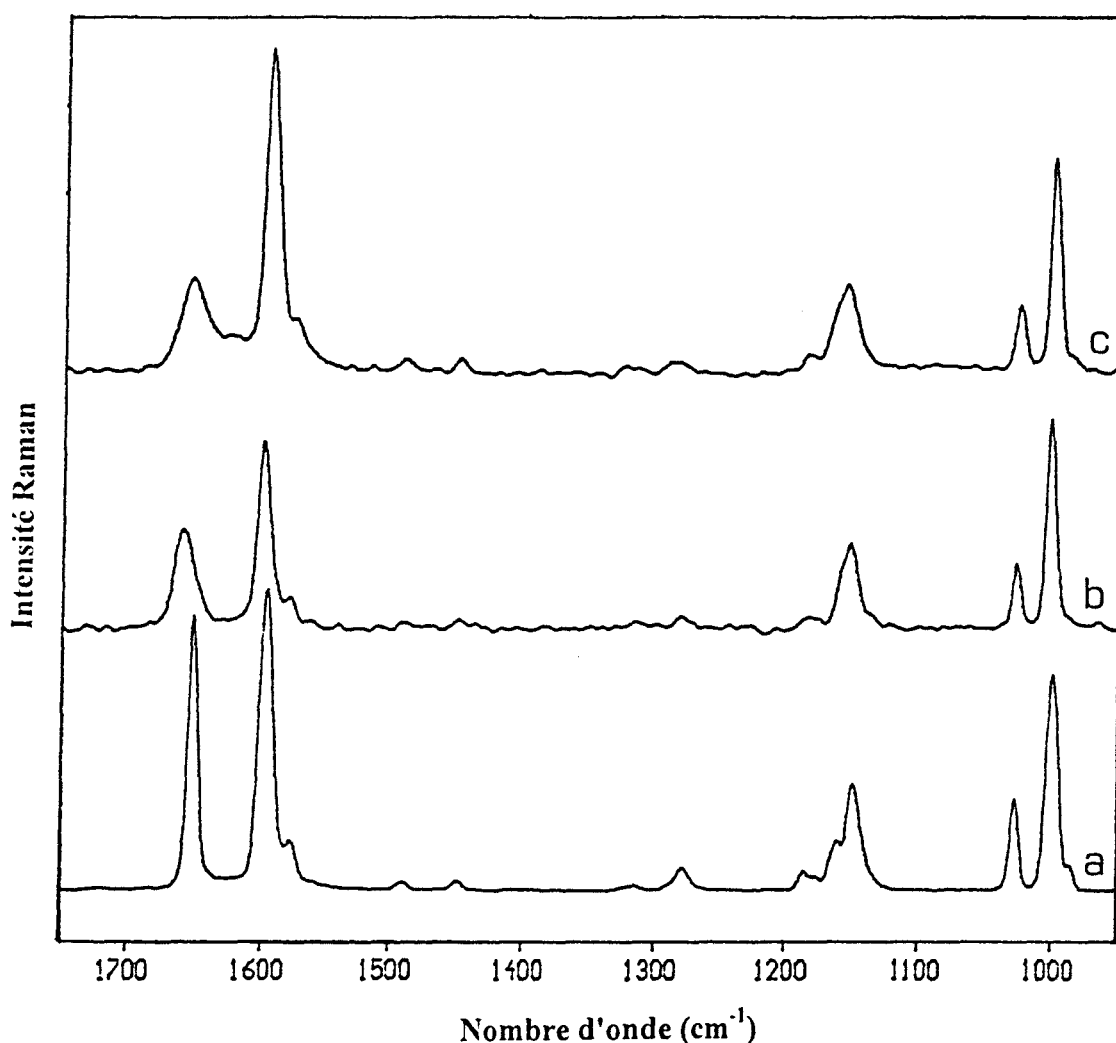


figure 50: spectres FT-Raman de la benzophénone sur le domaine 1750-950 cm^{-1} . Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 (0,11 mol.l^{-1}) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

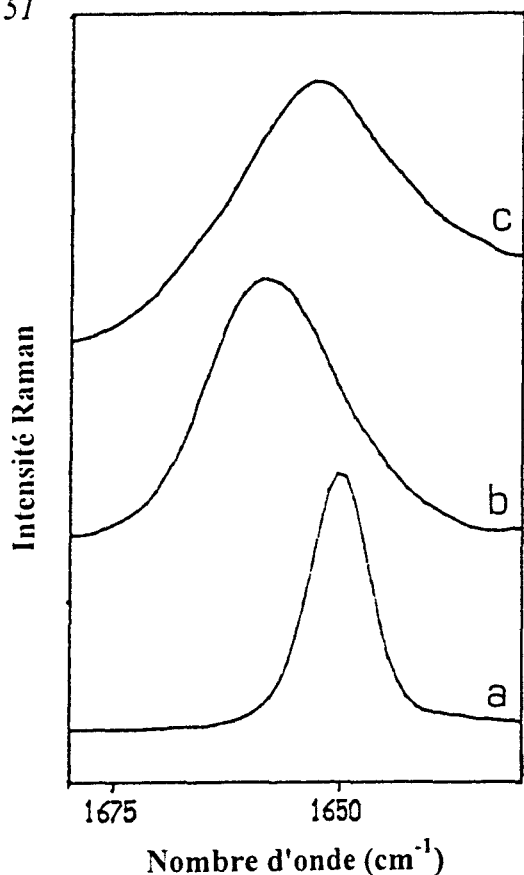
La raie Raman de la vibration $\nu(\text{C}(\text{O}))$ apparaît dans notre étude à 1657 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} et 1653 cm^{-1} respectivement en solution, à l'état solide et à l'état adsorbé. Le déplacement en fréquence observé pour ce mode, entre la solution et le cristal, est de -7 cm^{-1} et correspond, d'après les calculs théoriques sur la molécule isolée des travaux cités précédemment, à une réduction de 5° de l'angle α entre les deux états. L'angle caractéristique de la molécule libre est ainsi estimé à 35°. Pour notre étude, il est raisonnable de considérer

que la molécule intrazéolithe adopte un angle α de valeur très peu différente de celle de la molécule libre. Par ailleurs, le mode de déformation dans le plan $\delta(\text{C}(\text{O}))$ observé à 567cm^{-1} pour la molécule en solution est déplacé à 574cm^{-1} de la molécule adsorbée. Les vibrations des liaisons C-C(O) en phase et en opposition de phase sont observées à des fréquences identiques en solution et à l'état solide, respectivement à 1280cm^{-1} et 1278cm^{-1} pour le mode symétrique et à 1152cm^{-1} et 1150cm^{-1} pour le mode asymétrique et sont déplacées vers les hautes fréquences (+4 à +6 cm^{-1}) pour la molécule adsorbée. Aucune modification significative n'est par contre observée pour les vibrations relatives au cycle $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{C}-\text{H})$ et $\gamma(\text{C}-\text{H})$, quel que soit l'état physique considéré. De manière générale, le spectre infrarouge apporte une information concordante avec le spectre Raman sur l'ensemble du domaine spectral étudié et les résultats indiquent une faible perturbation de la symétrie moléculaire locale C_2 lors du processus d'adsorption dans la zéolithe aluminée Na_{56}FAU .

Nous portons une attention toute particulière au mode d'élongation de la fonction carbonyle dans le but de mettre en évidence l'existence d'un couplage intermoléculaire par l'intermédiaire des vibreurs carbonyles (figures 51 et 52).

Un mode unique $\nu(\text{C}(\text{O}))$ (A) est attendu en spectroscopie infrarouge et Raman pour la molécule libre. Il est observé à 1657cm^{-1} dans le spectre infrarouge de la benzophénone en solution et apparaît au même nombre d'onde dans le spectre Raman sous la forme d'une bande d'intensité moyenne et de forte largeur à mi-hauteur (16cm^{-1}). En phase solide, les investigations de diffraction de rayons X indiquent que la molécule de benzophénone cristallise selon le groupe d'espace $\text{P}2_12_12_1$ de groupe facteur D_2 avec 4 molécules par maille [49,50]. Deux composantes relatives à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}(\text{O}))$ apparaissent en infrarouge à 1659cm^{-1} et 1651cm^{-1} tandis que nous observons une raie Raman unique à

51



52

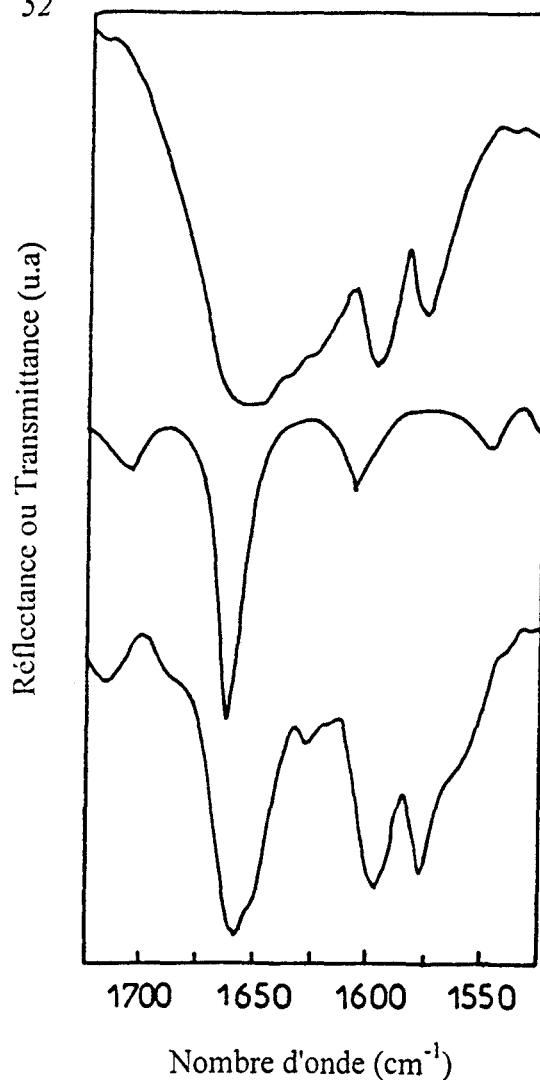


figure 51: spectres FT-Raman de la benzophénone sur le domaine $1680-1630\text{cm}^{-1}$. Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 ($0,11\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

figure 52: spectres IRTF en réflexion diffuse (a et c) et spectre en transmission (b) de la benzophénone sur le domaine $1725-1525\text{cm}^{-1}$. Solide dispersé dans Na_{96}A (a), solution dans CHCl_3 ($0,012\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

1650cm^{-1} . Concernant la molécule adsorbée dans la zéolithe aluminée, la décomposition spectrale fait apparaître une bande principale dans le spectre Raman à 1653cm^{-1} dont l'intensité relative et la largeur est équivalente à celle observée en phase liquide. A noter que

la présence d'une raie de faible intensité à 1630cm^{-1} déjà perceptible dans le spectre de la solution ne peut être raisonnablement attribuée à une vibration $\nu(\text{C(O)})$ résultant d'un couplage intermoléculaire (figure 51). L'étude DRIFTS est menée pour le solide dispersé dans la matrice Na_{96}A et pour la molécule adsorbée dans la zéolithe aluminée. Nous présentons en particulier la superposition des spectres sur le domaine spectral du mode $\nu(\text{C(O)})$ et des modes 8a et 8b relatifs aux vibrations du squelette des cycles dans le plan ($1725\text{-}1525\text{cm}^{-1}$) (figure 52). L'interprétation de cette région en absorption infrarouge est difficile et la décomposition se révèle malheureusement impossible du fait de la présence de nombreuses combinaisons et harmoniques identifiées [53]. Nous pouvons néanmoins relever que le maximum d'absorption infrarouge de la molécule adsorbée à 1653cm^{-1} correspond à la raie Raman unique. Nous en déduisons qu'aucun couplage intermoléculaire n'est observé pour la molécule de benzophénone au taux d'adsorption de 8 molécules par maille cristalline.

IV-2- Absorption UV-visible

Il est établi que le spectre d'absorption électronique de la cétone aromatique se présente sous la forme d'une bande de type $\pi^* \leftarrow n$ de faible intensité et d'une bande de type $\pi^* \leftarrow \pi$ de plus forte intensité dans l'ultraviolet. Dans le cas de la benzophénone en solution dans un solvant apolaire et aprotique, les maxima des deux bandes d'absorption principales sont observés à 330nm et 250nm [54]. La figure 53 présente les spectres d'absorption électronique obtenus en réflexion diffuse et convertis en unité Kubelka Munk de la benzophénone dispersée dans la zéolithe Na_{96}A et adsorbée dans la zéolithe Na_{56}FAU au taux de 8 molécules par maille unitaire.

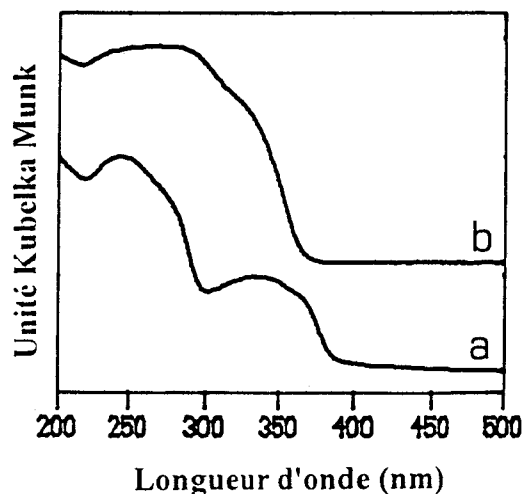


figure 53: spectres d'absorption UV-visible de la benzophénone sur le domaine 200-500nm. Solide dispersé dans $Na_{96}A$ (a) et adsorption dans $Na_{56}FAU$ (b) (8 molécules par maille unitaire).

Dans le cas du solide massif, l'allure générale du spectre d'absorption électronique est analogue à celui de la molécule en solution et les deux maxima principaux sont situés aux environs de 335nm et 245nm. Dans le cas de la molécule adsorbée dans la zéolithe $Na_{56}FAU$, nous observons un déplacement important vers le bleu, de l'ordre de 20nm, de la bande de plus basse énergie. Un tel déplacement est également observé lors d'études de solvatochromie en accord avec le caractère $\pi^* \leftarrow n$ de la transition ($\lambda_{max} = 347nm$ dans l'hexane et $\lambda_{max} = 333nm$ dans l'éthanol). Ainsi, le déplacement hypsochrome de la transition $\pi^* \leftarrow n$ de la molécule adsorbée est interprété comme le résultat d'effets électrostatiques intracavités dans la zéolithe faujasite sodique $Na_{56}FAU$.

IV-3- Simulation de l'adsorption

- la molécule isolée

La molécule de benzophénone est initialement construite d'après les résultats de diffraction des rayons X. La relaxation de la molécule sans contrainte mène à un quasi respect de la symétrie moléculaire C_2 : les angles dièdres entre le plan du cycle benzénique et le fragment carbonyle sont très proches et égaux à $\alpha = 34,5^\circ$ et $\alpha' = 33,9^\circ$ sachant que la valeur expérimentale est de $30,5^\circ$ dans le cristal [51,52] et de 30° à 42° en phase liquide [49,50]. La barrière de rotation est établie sur la base de la contrainte $\alpha = \alpha'$ (figure 54).

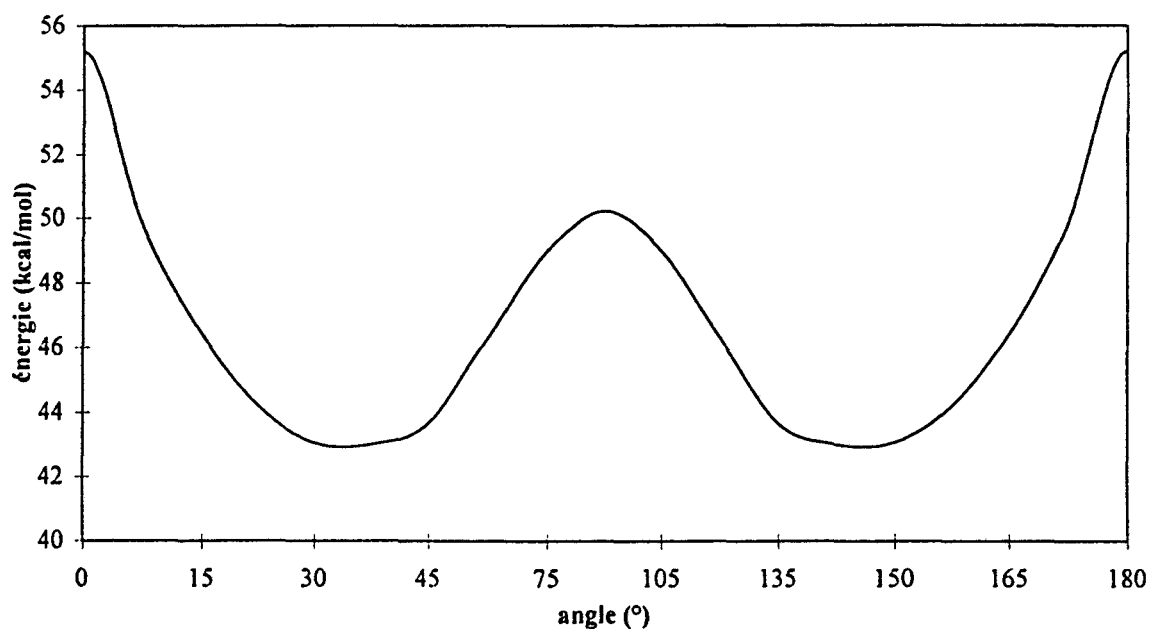


figure 54: énergie potentielle de la benzophénone en fonction de l'angle $\alpha = \alpha'$ en mécanique moléculaire.

La forme de la courbe d'énergie potentielle est analogue à celle obtenue par la méthode de Hückel ou dans le cas de calculs *ab initio*. Une conformation instable est observée dans laquelle les cycles benzéniques sont perpendiculaires au groupement carbonyle ($\alpha = 90^\circ$). Les énergies des barrières de rotation E_{90} et E_0 calculées sont respectivement de $7,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $12,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ par rapport au minimum d'énergie et il faut retenir l'existence d'un puits de potentiel très large sur le domaine $30\text{-}40^\circ$, plage de variation de l'angle dièdre estimée pour la molécule en solution. Dans ces conditions, seule la géométrie optimisée de la molécule est introduite pour la simulation de l'adsorption.

- adsorption dans Na_{48}FAU

La simulation de l'adsorption de la benzophénone dans la structure Na_{48}FAU est, dans un premier temps, effectuée dans le cas de la dilution infinie. La distribution du centre de masse de la molécule sur le domaine $[-29,9; -28,9] \text{ kcal.mol}^{-1}$ est localisée dans le volume de la supercage et correspond à un ensemble de sites énergétiquement équivalents dans lequel l'axe moléculaire d'ordre deux passant par le groupement carbonyle de la molécule reste approximativement orienté vers le cation. L'illustration est donnée figure 55a. Dans la configuration de plus basse énergie, la distance $\text{C(O)}\text{---Na}^+$ mesurée est de $2,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$ (figure 56b). Lors de l'étape de relaxation, l'optimisation de la géométrie de la molécule adsorbée traduit les contraintes stériques et électroniques imposées par la zéolithe puisque $\alpha = 28^\circ$ et $\alpha' = 44^\circ$. L'énergie d'interaction E_{ZM} est de $-29,9 \pm 1,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et consiste pour une part de 91% en énergie de type van der Waals.

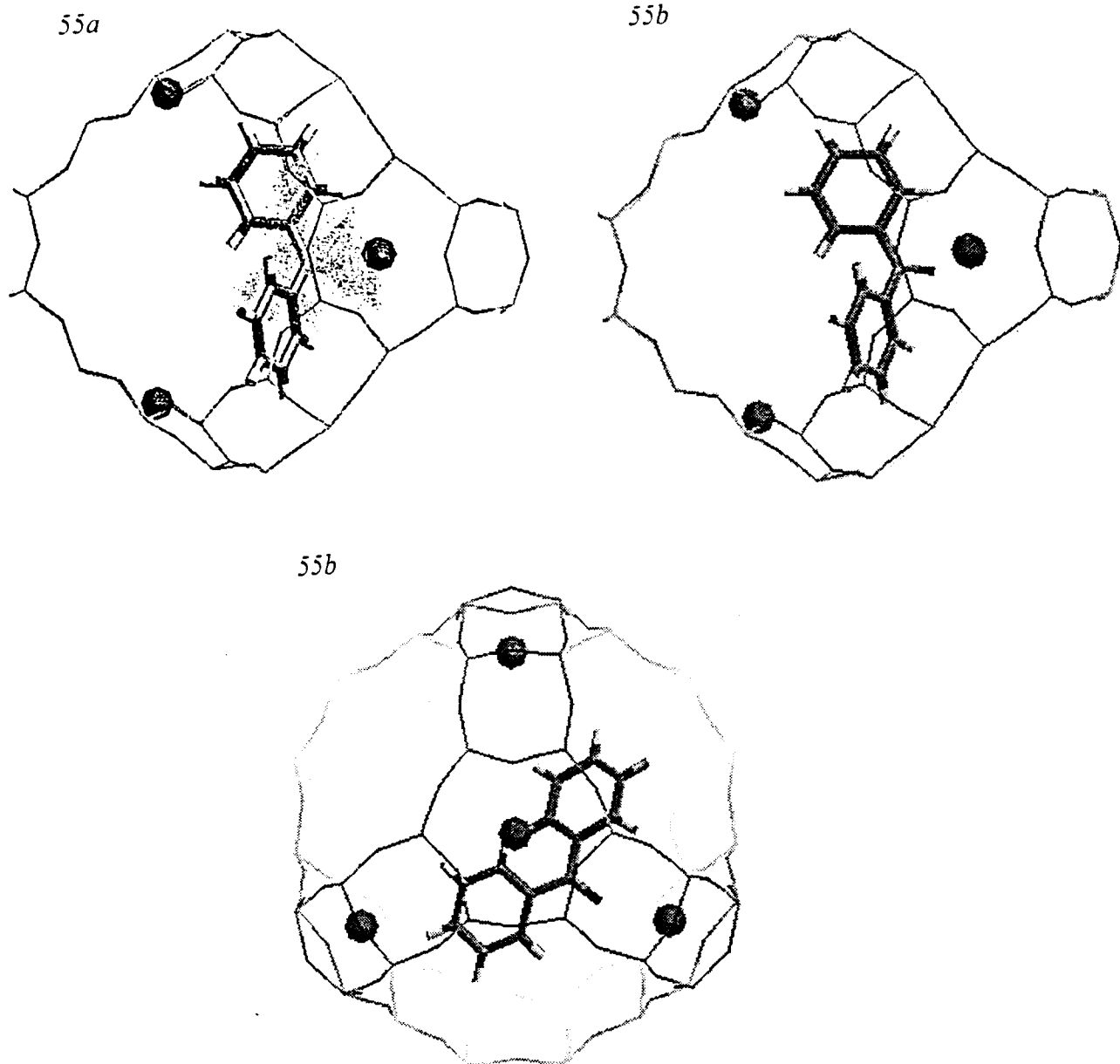


figure 55: adsorption de la benzophénone dans $Na_{48}FAU$ à dilution infinie.

55a: distribution des centres de masse, domaine $[-29,9; -28,9]kcal.mol^{-1}$.

55b: conformation et localisation.

La simulation de l'adsorption à saturation prévoit un taux de chargement maximal de 16 molécules par maille unitaire correspondant à 2 molécules par supercavité (figure 56). L'énergie d'interaction est alors égale à $-38,1 \pm 2,5kcal.mol^{-1}$ ce qui implique une contribution du terme d'énergie intermoléculaire de $8,2kcal.mol^{-1}$. Les deux molécules présentes dans la supercavité occupent des sites géométriquement et énergétiquement

équivalents et non perturbés par leur voisinage mutuel par rapport à l'état de dilution infinie : la distance caractéristique C(O)---Na⁺ est égale à 2,5Å et 2,7Å. D'autre part, la distance entre les fragments carbonyles des deux molécules au sein de la même cage par l'intermédiaire de la distance O---O est de 6,5Å c'est à dire supérieure à la plus courte distance de même nature observée dans la maille cristalline [51,52]. En accord avec les résultats des spectrométries vibrationnelles, le couplage intermoléculaire est donc vraisemblablement négligeable dans l'état adsorbé même pour un taux de chargement maximal.

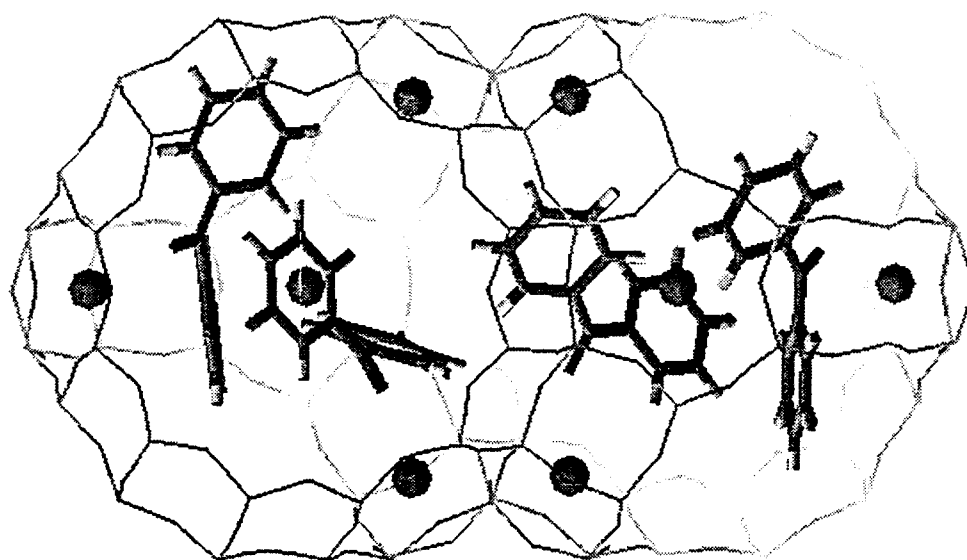
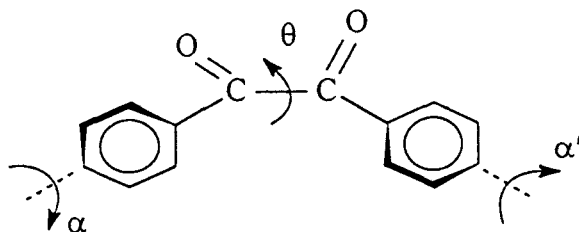


figure 56: conformation et localisation de la benzophénone dans Na₄₈FAU à saturation.

V- Le benzile



L'étude de l'adsorption du benzile est effectuée dans le seul cas de la zéolithe faujasite Na_{56}FAU .

V-1- Spectrométrie vibrationnelle

- la molécule isolée et à l'état solide massique

La molécule de benzile comporte 26 atomes auxquels correspondent $(3N-6) = 72$ modes normaux internes de vibration. La symétrie moléculaire est C_2 en phase gazeuse, liquide et dans le cristal ($\alpha=\alpha'$). Toutes les vibrations normales, soit 37 modes A et 35 modes B, sont donc simultanément actives en Raman et en infrarouge. Les 54 modes associés aux vibrations des cycles benzéniques se réduisent à 27 modes effectivement observables. Par ailleurs, on dénombre 6 modes (3A + 3B) mettant en jeu les liaisons C-C(O) et 12 modes (7A + 5B) provenant du fragment dicarboxylé.

A l'état solide massique, le benzile cristallise dans le système trigonal de groupe d'espace $P3_121$ et la maille contient trois molécules placées sur des sites de symétrie C_2 [55,56]. Sur cette base, la table de corrélation du composé est la suivante :

symétrie moléculaire	symétrie de site	groupe facteur	activité
C_2	C_2	D_3	
37A	37A	37A ₁	R
35B	35B	72E	R,IR
		35A ₂	IR

De nombreuses études vibrationnelles sont disponibles sur le benzile sur monocristal et en solution [57]. N. Locoge-Karbowski propose dans son mémoire de thèse une attribution rigoureuse des spectres vibrationnels par comparaison des spectres du benzile ($H_{10}, ^{16}O_2$), de ces homologues deutériés ($D_{10}, ^{16}O_2$) et ($H_{10}, ^{18}O_2$) et de quelques dérivés substitués méthylés [58]. Son travail affine les résultats précédemment obtenus et constitue la base de l'attribution des spectres Raman effectuée ici.

- la molécule adsorbée dans $Na_{56}FAU$

Les spectres vibrationnels infrarouge et Raman de la molécule en solution dans le chloroforme, à l'état solide microcristallin et adsorbée dans la zéolithe sodique de composition $Na_{56}FAU$ sont présentés sur les figures 57 à 59. Un travail de décomposition spectrale dans la région d'élongation du groupement carbonyle est proposé figures 60a et 60b. Les fréquences et attributions sont regroupées dans le tableau 11.

Pour l'ensemble des spectres, les bandes infrarouge et Raman de forte intensité aux alentours de 1680cm^{-1} sont attribuées sans ambiguïté aux vibrations d'élongation des fonctions carbonyles.

solide Raman	solide IR	solution Raman	solution IR	Na ₅₆ FAU Raman	Na ₅₆ FAU IR	attribution [58]
-	1739	-	-	-	-	
1677	1693(ép)	1685	1683	1686/1674	1688/1676	$\nu(\text{C(O)})_s$
1668	1678	1673	1674	/	/	$\nu(\text{C(O)})_{as}$
-	1660	-	-	1665/1657	1660/1653	+ <i>couplage</i>
-	1634(ép)	-	-	-	1635(ép)	
-	1614(ép)	-	1615	-	1614	
1595	1593	1598	1597	1592	1593	8a
1580(ép)	1579	1582(ép)	1582	1578	1577	8b
-	-	-	-	-	1536	
1492	1490	1493	1492	1492	1489	19a
1453	1450	1452	1450	1453	1451	19b
1327		1327		1332		3+14
1291		1288		1290		$\nu(\text{C-C(O)})_s$
1212		1211		1219		$\nu(\text{C-C(O)})_{as}$
1178(ép)		1177		1176		9a
1165		1162		1167		9b
1073		1073		1072		18b
1049		1051		1050		$\nu(\text{C(O)-C(O)})$
1020		1023		1021		18a
999		1000		997		12
988		989(ép)		986		5+17a
797		789		794		17b+10a+11
725		718		729		$\delta(\text{C(O)})$
701		672		705		1
643		645		645		4+ $\delta(\text{C-C(O)})$
615		616		614		6b

tableau 11: fréquences et attributions des spectres de vibration du benzile. Solide (a), solution dans CHCl₃ (0,09mol.l⁻¹ en FT-Raman, 0,010mol.l⁻¹ en IR) (b), adsorption dans Na₅₆FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

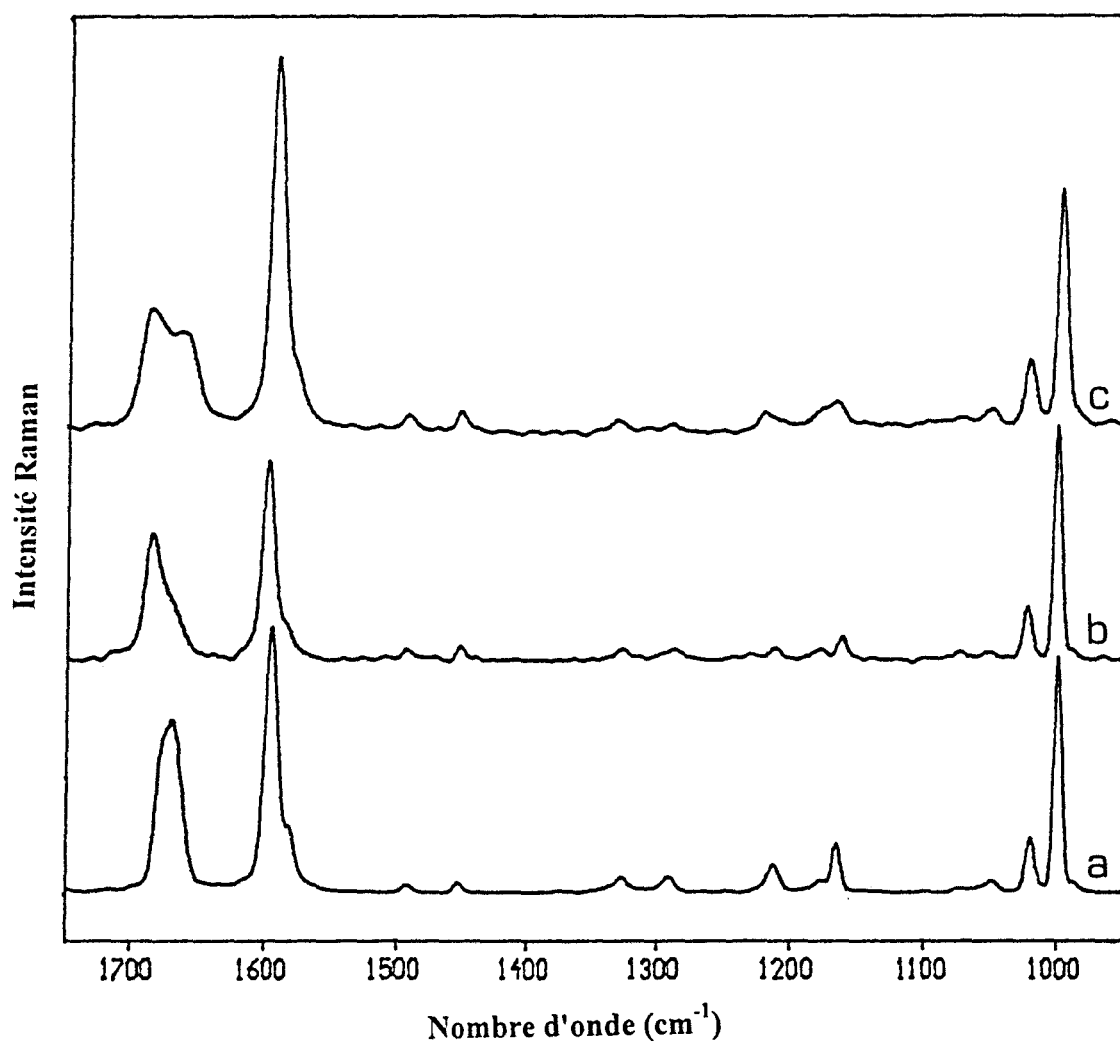


figure 57: spectres FT-Raman du benzène sur le domaine $1750-950\text{cm}^{-1}$. Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 ($0,11\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

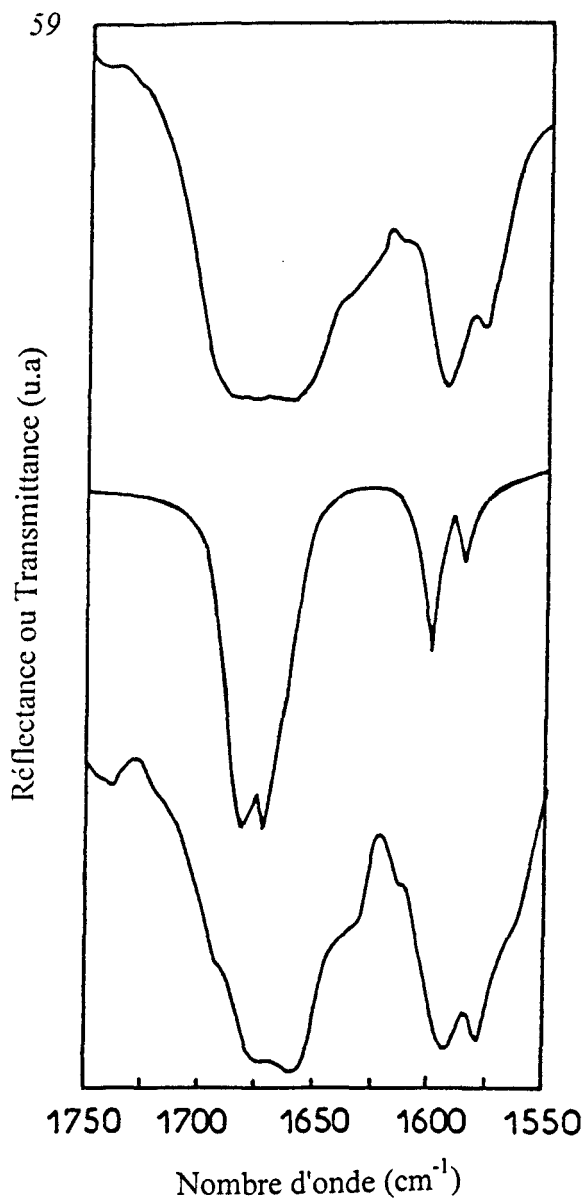
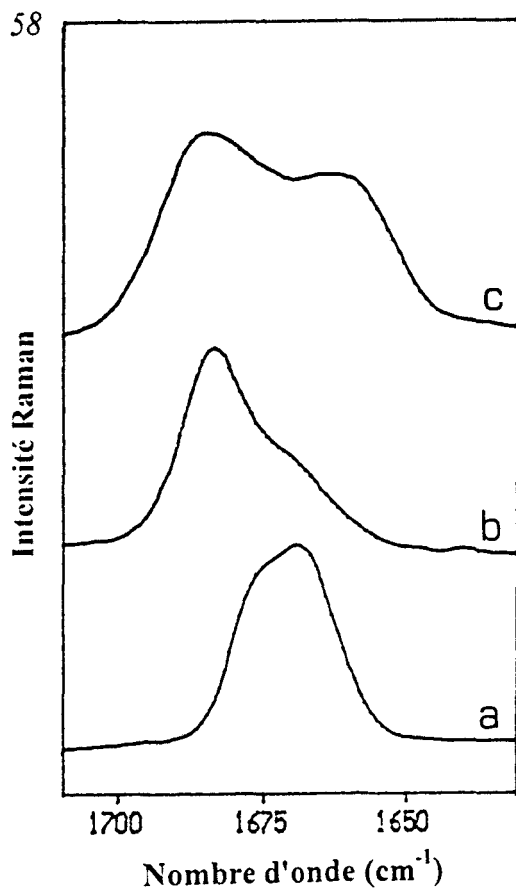


figure 58: spectres FT-Raman du benzile sur le domaine $1710-1630\text{cm}^{-1}$. Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 ($0,11\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

figure 59: spectres DRIFTS (a et c) et spectre en transmission (b) du benzile sur le domaine $1750-1550\text{cm}^{-1}$. Solide dispersé dans Na_{96}A (a), solution dans CHCl_3 ($0,012\text{mol.l}^{-1}$) (b), adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

Pour la molécule en solution, la décomposition spectrale permet de distinguer les vibrations de valence en phase (A) et en opposition de phase (B) qui apparaissent respectivement à 1683cm^{-1} et 1674cm^{-1} en infrarouge et 1685cm^{-1} et 1673cm^{-1} en Raman. L'écart en fréquence entre les composantes symétrique et antisymétrique, 9cm^{-1} en infrarouge et 12cm^{-1} en Raman, est de faible amplitude. Il met en évidence un couplage intramoléculaire peu important, phénomène attendu étant donnée la quasi perpendicularité des deux vibreurs carbonyles.

Dans le solide, à chacun des modes de symétrie A de la molécule isolée correspond deux modes, l'un totalement symétrique A_1 , l'autre doublement dégénéré E pour la molécule à l'état solide. De même, à chaque mode de symétrie B correspond un mode antisymétrique A_2 et un mode doublement dégénéré E (cf table de corrélation). Six modes relatifs à l'élongation $\nu(\text{C(O)})$ sont donc théoriquement attendus, trois en infrarouge et trois en Raman. A l'état solide :

- la littérature mentionne en infrarouge une coïncidence accidentelle des modes A_2 et E [57] ; nous observons deux raies à 1678cm^{-1} (E) et 1660cm^{-1} (A_2 , E),
- trois bandes sont observées en Raman lors d'études à basse température (100K) et en Raman en lumière polarisée à 1677cm^{-1} (E), 1666cm^{-1} (A_1) et 1661cm^{-1} (E) [57] ; nous observons pour notre part deux bandes à 1677cm^{-1} (E) et 1668cm^{-1} (A_1).

L'éclatement en fréquence relatif au couplage intermoléculaire est faible, de l'ordre de 10cm^{-1} .

Concernant la molécule adsorbée, la décomposition du massif attribué aux vibrations $\nu(\text{C(O)})$ permet de séparer 4 bandes à 1686cm^{-1} , 1674cm^{-1} , 1665cm^{-1} et 1657cm^{-1} sur le spectre Raman (figures 60a et 60b) tandis que 4 bandes principales à 1688cm^{-1} , 1676cm^{-1} , 1660cm^{-1} et 1653cm^{-1} sont mises en évidence en infrarouge par la dérivée quatrième.

La coïncidence en fréquence des modes $\nu(\text{C(O)})$ de la molécule adsorbée en infrarouge et en Raman est à relever et indique une symétrie locale au plus C_2 du fragment dicétonique. De plus, les fréquences des modes de vibration du squelette carboné sont indifférentes au passage de la phase liquide à l'état solide et à l'état adsorbé. Nous pouvons ainsi supposer que la géométrie du fragment $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-}$ reste quasiment plane.

Le doublement observé des modes d'élongation du carbonyle peut être attribué :

- à l'existence de deux sites d'adsorption non équivalents dans la supercage,
- à la présence d'un couplage intermoléculaire de deux molécules équivalentes en proximité.

La modélisation moléculaire devrait permettre en principe de traiter des deux hypothèses formulées ci dessus. Toutefois, la présence de quatre modes d'élongation $\nu(\text{C(O)})$ implique la coexistence de deux molécules au sein d'une même cage. En effet, sachant que le taux de chargement expérimental moyen correspond à huit molécules par maille élémentaire, la répartition statistique conduirait à 25% de cages occupées par deux molécules, 50% de cages occupées par une molécule, 25% de cages inoccupées et se manifesterait par la présence de six modes $\nu(\text{C(O)})$. Il faut donc admettre que l'adsorption s'effectue préférentiellement par l'occupation de deux molécules par supercage. Dans l'hypothèse où le couplage intermoléculaire serait inférieur au couplage intramoléculaire, ce dernier peut être estimé à

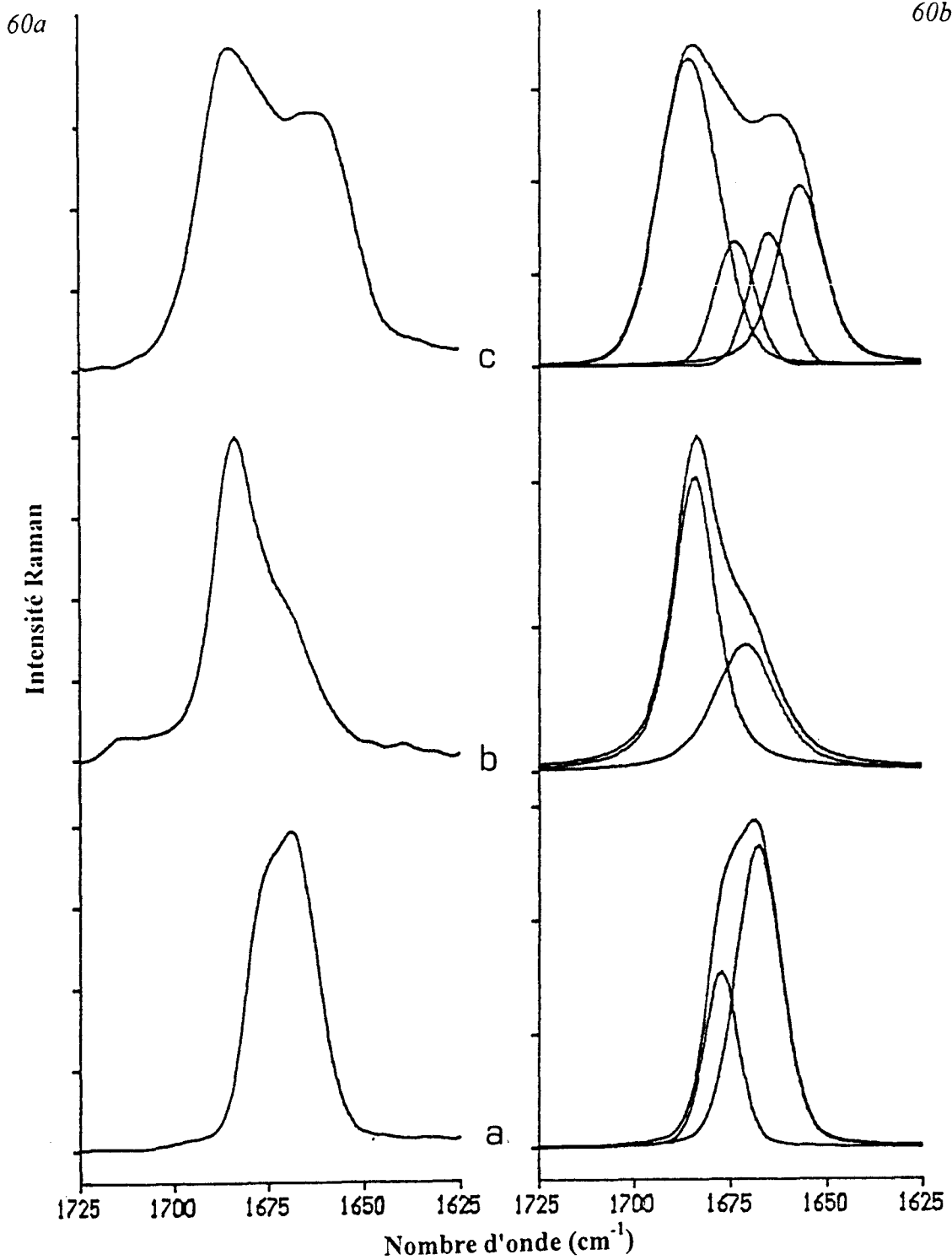


figure 60: Spectres FT-Raman du benzène sur le domaine $1650-1580\text{cm}^{-1}$. Solide microcristallin (a), solution dans CHCl_3 ($0,11\text{mol.l}^{-1}$) (b) et adsorption dans Na_{56}FAU (c) (8 molécules par maille unitaire).

60a: spectre expérimental, 60b: décomposition spectrale.

20cm⁻¹ avec une fréquence calculée pour le vibreur C(O) découplé de 1670cm⁻¹ contre 1679cm⁻¹ pour la molécule isolée. La modification de la constante de couplage intramoléculaire observée survient alors comme la conséquence d'une modification de la conformation au niveau du groupement α -dicarboxylé et permet de déduire que l'adsorption conduit à un angle dièdre intercarbonyle de valeur inférieure. Le couplage intermoléculaire, de l'ordre de 10cm⁻¹, est analogue à celui observé dans le solide massif.

V-2- Absorption électronique UV-visible

La transition électronique S₁ ← S₀ de plus faible énergie du benzile se situe à 397nm dans le méthyl-cyclohexane et à 387nm dans l'éthanol [59,60]. Le déplacement hypsochrome de 10nm en fonction de la polarité du solvant est en accord avec le caractère $\pi^* \leftarrow n$ de la transition. La transition de même nature est observée aux environs de 390nm pour le solide massif et se trouve déplacée de plus de 30nm vers le bleu pour la molécule piégée dans la zéolithe Na₅₆FAU au taux de 8 molécules par maille (figure 61). Le spectre d'absorption électronique du benzile est donc sensiblement perturbé lors de l'adsorption. Cette modification est probablement la conséquence d'interactions électrostatiques et stériques de forte intensité entre une molécule encombrante et la surface interne de la cavité de la faujasite sodique.

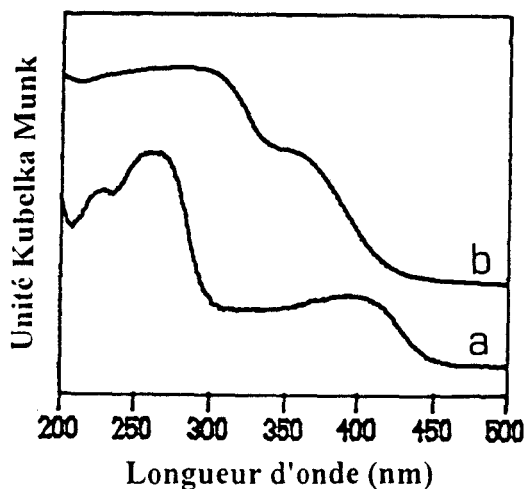


figure 61: spectres d'absorption UV-visible du benzile sur le domaine 200-500nm. Solide dispersé dans $Na_{96}A$ (a) et adsorption dans $Na_{56}FAU$ (b) (8 molécules par maille unitaire).

V-3- Simulation de l'adsorption

- la molécule isolée

La simulation de la géométrie de la molécule libre effectuée par les calculs de mécanique moléculaire s'avère inadaptée puisque la relaxation de la molécule sans contrainte mène à une géométrie aberrante. L'énergie potentielle est évaluée en fonction de l'angle dièdre θ du groupement dicarboxylé avec contrainte sur θ et relaxation de l'ensemble des autres paramètres dont α , angle entre le plan du cycle et le groupement carbonyle adjacent. Le minimum d'énergie observé est obtenu pour $\theta = 180^\circ$ et $\alpha = 45^\circ$, soit une conformation *trans* non plane, en fait attendue en tant que second minimum. Le problème spécifique de la conformation de la molécule de benzile est repris par la méthode quantique semi-empirique utilisant l'hamiltonien MNDO (logiciel MOPAC, version 6.10) : la conformation d'énergie

minimale est cette fois en accord avec les résultats de diffraction électronique en phase gazeuse ($\theta_{\text{MNDO}} = 90^\circ$), même si la valeur de l'angle α correspondant ($\alpha_{\text{MNDO}} \approx 80^\circ$) va à l'encontre de la planéité des fragments benzoyles (figure 62).

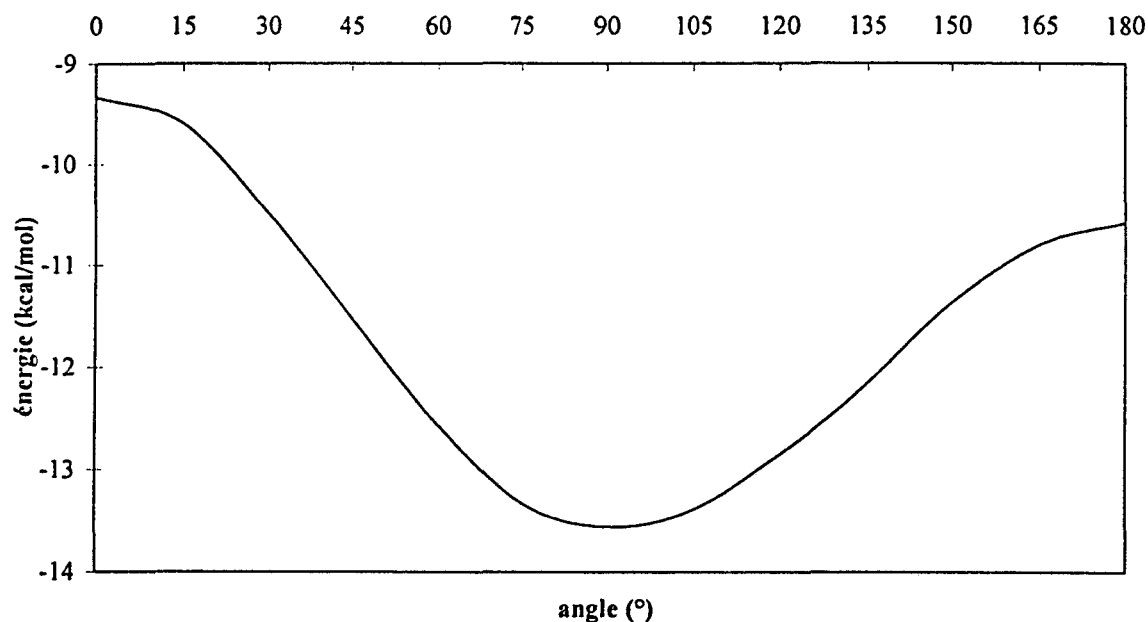


figure 62: énergie potentielle du benzile en fonction de l'angle θ par calcul MNDO.

Ces vérifications mettent en évidence la difficulté à traiter de la conformation du benzile (trois degrés de liberté de rotation) par les méthodes utilisées, mécanique moléculaire ou méthode semi-empirique. Nous avons donc choisi d'effectuer la relaxation de la molécule selon le champ de force Dreiding II à partir de la structure cristallographique et sous contrainte de l'angle dièdre principal θ . La conformation ainsi établie, $\theta = 109^\circ$ et $\alpha = 7^\circ$, est somme toute satisfaisante et retenue pour l'introduction de la molécule rigide lors de la simulation de l'adsorption. Aucune autre conformation de la molécule n'est par contre envisagée et l'étape de relaxation après adsorption est abandonnée par réalisme.

- adsorption dans $Na_{48}FAU$

La modélisation de l'adsorption à dilution infinie dans la zéolithe aluminée $Na_{48}FAU$ conduit à une très forte densité de présence des centres de masse indiquant la localisation d'un puits de potentiel marqué dans la supercage (figure 63a). La molécule dans son site d'adsorption est orientée de façon à ce que ses cycles benzéniques soient placés vers deux fenêtres adjacentes de la cavité, un des deux groupements carbonyles pointant vers un cation de site II à une distance de $2,7\text{\AA}$ (figure 63b). Le système est caractérisé par une énergie d'interaction de $-32,4 \pm 1,0\text{kcal.mol}^{-1}$ dominée à 79% par le terme de van der Waals.

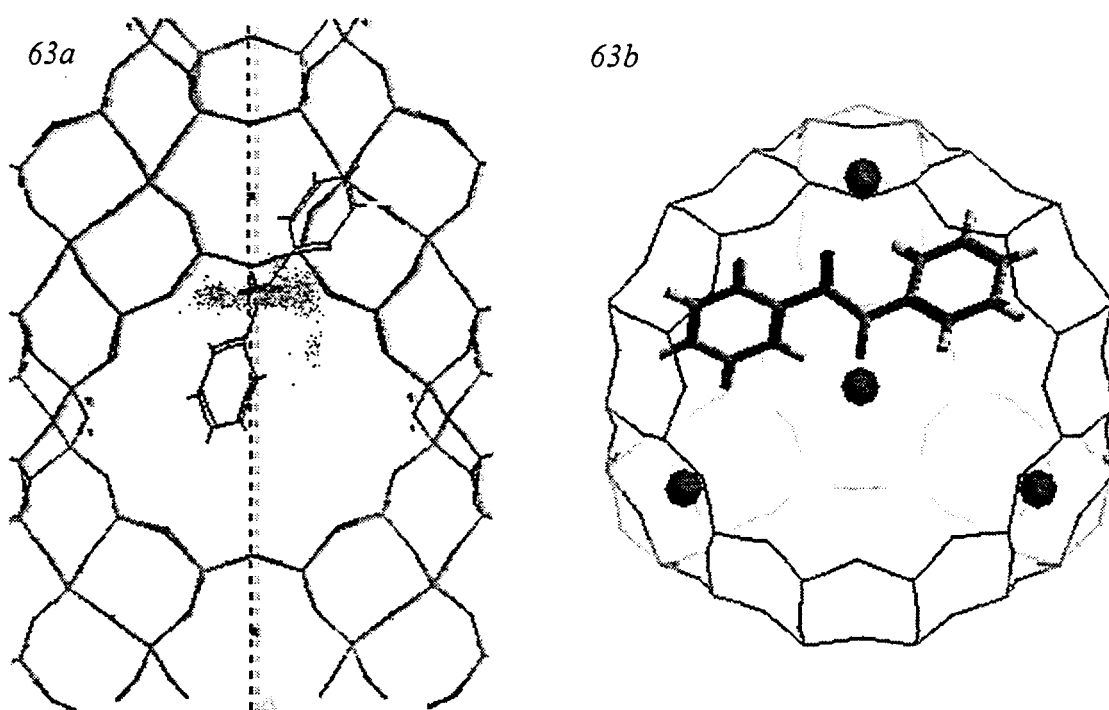


figure 63: adsorption du benzène dans $Na_{48}FAU$ à dilution infinie.

63a: distribution des centres de masse, domaine $[-32,4; -31,4]\text{kcal.mol}^{-1}$.

63b: conformation et localisation.

Dans le cas de l'étude théorique à saturation, l'isotherme d'adsorption est atteinte pour 12 molécules par maille unitaire. Ce taux est équivalent à 1,5 molécules par supercage et dû à l'encombrement particulier de la molécule de benzile et à sa faible disposition géométrique à "l'empilement".

Les figures 64a à 64d présentent les histogrammes des énergies d'interaction pour différents domaines de configurations correspondant à différents taux de chargement (énergies en kcal.mol⁻¹).

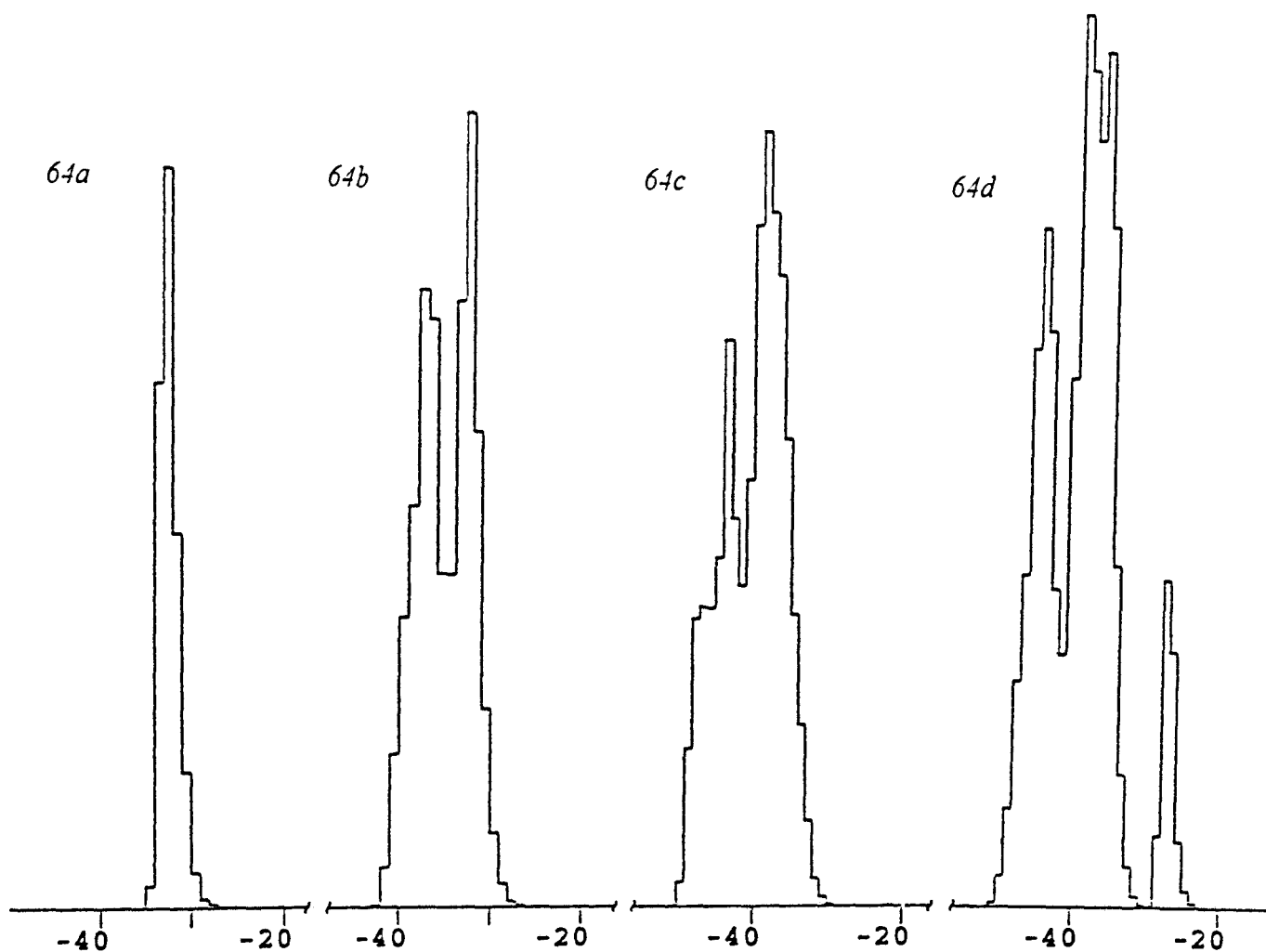


figure 64: histogrammes des énergies d'interaction (en kcal.mol⁻¹) pour différents taux de chargement (en nombre de molécules par maille unitaire).

64a: 1 molécule, 64b: 1-4 molécules, 64c: 1-10 molécules, 64d: 1-12 molécules.

Les configurations correspondant à des énergies proches de -32kcal.mol^{-1} , valeur déterminée dans le cas de la simulation de la dilution infinie, n'apparaissent qu'au tout début de la simulation, entre 0 et 2.10^4 étapes, et pour des taux d'adsorption faibles, inférieurs à 4 molécules par maille (figure 64a, 64b). Pour des taux d'adsorption théoriques compris entre 4 et 10 molécules par unité cellulaire et un large domaine de configurations de 2.10^5 à 1.10^6 , l'histogramme des énergies d'interaction met en évidence une distribution bimodale pour des énergies centrées à -43kcal.mol^{-1} et -37kcal.mol^{-1} (figure 64c). Ainsi, dans le cas du benzile, l'interprétation de l'adsorption en termes de cavités indépendantes trouve sa limite. En effet, l'encombrement stérique de la molécule et la tendance pour les cycles à se présenter dans les fenêtres sont tels que les molécules de deux supercages voisines se trouvent en interaction par l'intermédiaire de leurs groupements phényles (distance intermoléculaire minimale C---C = $3,4\text{\AA}$). Les paramètres structuraux des sites d'adsorption de cages voisines sont identiques à ceux relevés pour la molécule isolée dans le réseau. L'énergie d'interaction de ces molécules est de -37kcal.mol^{-1} et correspond à une contribution d'énergie intermoléculaire entre cages voisines d'environ 5kcal.mol^{-1} . Dès les premières configurations, un second minimum d'énergie apparaît centré à -43kcal.mol^{-1} . Il correspond à des molécules associées par paire dans une même supercage et implique une très forte stabilisation intermoléculaire d'environ 11kcal.mol^{-1} . Ainsi, pour un taux de chargement inférieur à 8 molécules par maille unitaire, la coexistence de deux molécules au sein d'une même cavité est effective sans que la géométrie des sites d'adsorption ne soit sensiblement modifiée (figure 65). La plus courte distance caractéristique C(O)---Na⁺ observée est de $2,7\text{\AA}$ et $2,6\text{\AA} \pm 0,2\text{\AA}$ pour l'un et l'autre site. Les distances entre groupements carbonyles sont quant à elles très inférieures à celles observées dans le cristal, $3,5\text{\AA}$ et $4,6\text{\AA}$ contre $5,7\text{\AA}$ pour la plus courte distance intermoléculaire C(O)---C(O) rencontrée dans le solide massif. Cette constatation géométrique vient confirmer la

possibilité de couplage vibrationnel intermoléculaire par l'intermédiaire des vibrateurs C(O) de deux molécules à proximité immédiate au sein d'une même cage.

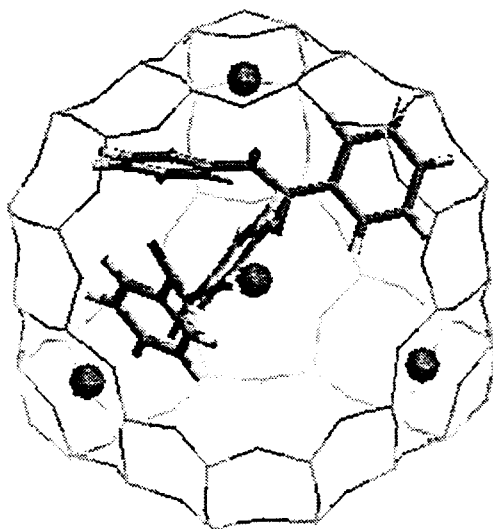


figure 65: localisation du benzile dans $Na_{48}FAU$ au taux de 8 molécules par maille unitaire.

Au cours de la simulation, nous observons que la proportion des configurations centrées à -43kcal.mol^{-1} augmente. Cette tendance indique que l'association bimoléculaire intracage est énergétiquement favorisée. Les paramètres initiaux de la simulation privilégient la création d'espèces adsorbées au détriment de l'organisation et ce dans un souci d'économie en temps de calcul. L'état représentatif de l'expérience est par conséquent obtenu au-delà de 1.10^6 configurations. Néanmoins, la comparaison avec les résultats des spectroscopies infrarouge et Raman montre un accord raisonnable avec la simulation de l'adsorption par la présence d'une majorité de molécules adsorbées par paire au taux effectif moyen de 8 molécules par maille unitaire.

Enfin, pour un nombre de configurations supérieur à $1,2 \cdot 10^6$ et un taux d'adsorption de 12 molécules par maille unitaire, la modélisation fait apparaître un site d'adsorption de moindre stabilité centré à $-27 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ et dans lequel le centre de masse de la molécule est localisé dans la fenêtre (figures 64d et 66). Il n'est pas trouvé de justification expérimentale relative à ce site supplémentaire au taux expérimental utilisé.

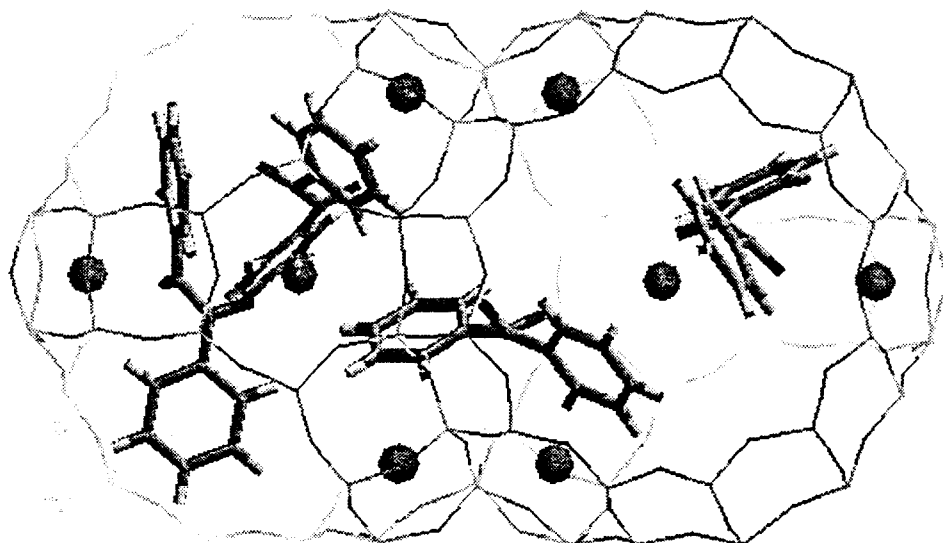


figure 66: localisation du benzène dans Na_{48}FAU au taux de 12 molécules par maille unitaire.

Conclusion

Exception faite de la 2,2'-bipyridine adsorbée dans les faujasites aluminées, la conformation moléculaire de l'espèce piégée dans les différentes zéolithes étudiées est peu perturbée par rapport à celle de la molécule libre et ce, quel que soit le taux d'adsorption. Dans le cas particulier de la 2,2'-bipyridine, nous concluons à la rétention de la conformation *trans* lors de l'adsorption dans la faujasite purement silicique FAU tandis que la molécule adopte la conformation *cis* dans l'espace poreux des zéolithes Na₅₆FAU et Na₈₅FAU. La 2,2'-bipyridine présente de plus une forte tendance aux associations moléculaires à l'état adsorbé dans chacune des structures Na_nFAU (n=0, 56, 85). De façon générale, la simulation de l'adsorption montre que les molécules sont réparties aléatoirement dans le volume poreux de la zéolithe purement silicique alors qu'il existe des sites d'adsorption bien localisés dans les zéolithes aluminées au voisinage des cations extra-réseau. Concernant la coadsorption des 2,2'- et 4,4'-bipyridines avec les photoréducteurs DABCO, TEA et méthanol, les conformations moléculaires et sites d'adsorption privilégiés des bipyridines sont préservés. Toutefois, la modélisation met en évidence un regroupement par espèces dans des surpecages différentes lors de la coadsorption avec les amines dans les zéolithes aluminées. Enfin, l'adsorption des 2,2'- et 4,4'-bipyridines dans la faujasite H₅₆FAU mène à la protonation de l'espèce intrazéolithe.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] Zerbi G., Sandroni S., *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 483
- [2] Zerbi G., Sandroni S., *Spectrochim. Acta*, **1970**, 26A, 1951
- [3] Barret R.M., Steele D., *J. Mol. Struct.*, **1972**, 11, 105
- [4] Eaton V.J., Steele D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1973**, 1601
- [5] Bree A., Pang C.Y., Rabeneck L., *Spectrochim. Acta*, **1971**, 27A, 1293
- [6] Varsanyi G., « Assignments for vibrational spectra of Benzene Derivatives », Land I., Ed. Adam Hilger, London, **1974**, vol. 1
- [7] Zerbi G., Sandroni S., *Spectrochim. Acta*, **1968**, 24A, 511
- [8] Schmid E.D., Brosa B., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1971**, 75, 1334
- [9] Schmid E.D., Schlenker P., Brand R.R.M., *J. Raman Spectrosc.*, **1977**, 6, 314
- [10] Schmid E.D., Brosa B., *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 12, 6267
- [11] Sasaki Y., Hamaguchi H.O., *Spectrochim. Acta*, **1994**, 50A, 8/9, 1475
- [12] Berlman I.B., *J. Chem. Phys.*, **1970**, 52, 5616 et références citées
- [13] Bastiansen O., *Acta Chem. Scand.*, **1949**, 3, 408
- [14] Merrit L.L., Schroeder E.D., *Acta. Crystallogr.*, **1956**, 9, 1981
- [15] Muniz-Miranda M., Castellucci E., Neto N., Sbrana G., *Spectrochim. Acta*, **1983**, 39A(2), 107
- [16] Khan M. A., Tuck D.G., *Acta Crystallogr.*, **1984**, C40, 60
- [17] Bartlett J.R., Cooney R.P., *Spectrochim. Acta*, **1987**, 43A, 1543
- [18] Bariz R., Thèse de doctorat, Lille, **1987**
- [19] Coluccia S., Chiorino A., Guglielminotti E., Morterra C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1979**, 75, 2188
- [20] Bagshaw S.A., Cooney R.P., *J. Mater. Chem.*, **1994**, 4(4), 557
- [21] Linnell R.H., Kaczmarczyk A., *J. Phys. Chem.*, **1961**, 65, 1196
- [22] Krumholz P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 3487
- [23] Agresti A., Bacci M., Castellucci E., Salvi P.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1982**, 89(4), 324
- [24] Hiratsuka H., Sekiguchi K., Tanizaki Y., Hatano Y., Mori Y., *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 1185
- [25] Shida T., « Electronic Absorption Spectra of Radical Ions », Elsevier, Amsterdam, **1988**
- [26] Noble B.C., Peacock R.D., *Spectrochim. Acta*, **1990**, 46A, 407
- [27] Kawashima H., Kato J., Shida T., *J. Raman Spectrosc.*, **1991**, 22, 187
- [28] Harriman A., *J. Photochem.*, **1978**, 8, 205
- [29] Mulazzani Q.G., Emmi S., Fuochi P.G., Venturi M., Hoffman M.Z., Simic M.G., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1582
- [30] Barone V., Lelj F., Cauletti C., Novella Piancastelli M., Russo N., *Mol. Phys.*, **1983**, 49, 3, 599

- [31] Belin C., Rozière J., Potier J., *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1981**, B37, 1306
- [32] Hofmann H.J., Cimiraglia R., Tomasi J., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **1986**, 139, 213
- [33] Topaçlı A., Akyüz S., *Spectrochim. Acta*, **1995**, 51A, 633
- [34] Ould-Moussa L., Poizat O., Castellà-Ventura M., Buntinx G., Kassab E., *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 2072
- [35] Coluccia S., Garrone E., Morterra C., *Z. Physik. Chem. Neue Folge*, **1981**, 124, 201
- [36] Bagshaw S.A., Cooney R.P., *Appl. Spectrosc.*, **1996**, 50, 3, 310
- [37] Lavalley D.K., Fleisher E.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2583
- [38] Lu T., Cotton T. M., Birke R. L., Lombardi J. R., *Langmuir*, **1989**, 5, 406
- [39] Poizat O., Buntinx G., Ventura M., Lautié M.F., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1245
- [40] Poizat O., Castella-Ventura M., Buntinx G., *Spectrosc. Lett.*, **1990**, 23, 701
- [41] Almennigen A., Bastiansen O., *K. Norske. Vidensk. Selsk. Skr.*, **1958**, 4
- [42] Spotswood T.M., Tanzer C.I., *Aust. J. Chem.*, **1967**, 20, 1227
- [43] Emsley J.W., Stephenson D.S., Lindo J.C., Lunazzi L., Pulga S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2*, **1975**, 14, 1541
- [44] Mangutova Y.S., Mal'tseva L.S., Kamaev F.G., Leont'ev B.V., Mikhamedkhanova S., Otroshchenko O.S., Sadykov A.S., *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, **1973**, 7, 1510
- [45] Kolev T.S., Nikolova B., Jordanov B., Juchnovski I., *J. Mol. Struct.*, **1985**, 129, 1
- [46] Tahara T., Hamaguchi H-O., Tasumi M., *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 5875
- [47] Volovsek V., Baranovic G., Colombo L., Durig J. R., *J. Raman Spectrosc.*, **1991**, 22, 35
- [48] Volovsek V., Baranovic G., Colombo L., *Spectro. Acta*, **1993**, 49A, 2071
- [49] Gore P.H., John I.G., Ritchie G.L.D., *Aust. J. Chem.*, **1980**, 33, 2181
- [50] Buchanan G.W., Montaudo G., Finocchiaro, *Can. J. Chem.*, **1973**, 51, 1053
- [51] Vul E.B., Lobanova G.M., *Soviet Phys. Crystallogr.*, **1967**, 12, 355
- [52] Fleischer E.B., Sung N., Hawkinson S., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72(12), 4311
- [53] Perrier-Datin A., Lebas J.M., *Spectrochim. Acta*, **1969**, 25A, 169
- [54] Porter G., Suppan P., *Trans. Faraday Soc.*, **1965**, 61, 1664
- [55] Brown C.J., Sadanaga R., *Acta Crystallogr.*, **1965**, 18, 158
- [56] Gabe E.J., Le Page Y., Lee F.L., Barclay L.R.C., *Acta Crystallogr., sect. B*, **1981**, 37, 197
- [57] Colombo L., Kirin D., Volovsek V., Lindsay N.E., Sullivan J.F., Durig J.R., *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 6290
- [58] N. Locoge-Karbowski, *Thèse de Doctorat, USTL*, **1992**
- [59] Kuboyama A., Yamazuki R., Yabe S., Uehara Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1969**, 42, 10
- [60] Bhattacharyya K., Chowdhury M., *J. Photochem.*, **1986**, 33, 61

CHAPITRE 4

Caractérisation des états excités et espèces transitoires

Introduction

A l'issue de la caractérisation de l'adsorption des molécules à l'état fondamental, nous connaissons la nature précise des espèces adsorbées et leur conformation dans le réseau faujasite. Cependant, les résultats expérimentaux du chapitre précédent ne nous permettent pas toujours de donner une idée précise de l'occupation du volume poreux de la zéolithe et des associations moléculaires. La modélisation moléculaire nous fournit une image structurale probable des localisations et des conformations moléculaires privilégiées pour deux cas limites d'adsorption, la dilution infinie et la saturation. Néanmoins, à des taux de chargement intermédiaires, nous ne pouvons exclure que l'adsorption des molécules puisse se faire préférentiellement par l'intermédiaire d'agrégats plutôt que sous la forme de molécules distribuées de façon homogène ou statistique dans le volume poreux.

Par ailleurs, de nombreux sites d'adsorption sont statistiquement équiprobables dans le réseau zéolithique et la dynamique intracavité des molécules est importante à température ambiante pendant la durée de la perturbation laser (20-30ns). Par contre, des calculs récents selon l'algorithme Monte Carlo Cinétique montrent que, dans le cas du benzène, le temps de résidence moyen des molécules dans la supercavité est grand ($0,67\mu\text{s}$) vis à vis de la durée du pulse laser (20-30ns) [1]. Dans le cas des molécules polycycliques azotées et carbonylées étudiées, nous sommes par conséquent en droit de supposer que les supercages constituent des "nanoréacteurs" indépendants à l'échelle de temps de la perturbation laser.

La plupart des espèces transitoires des molécules étudiées, états excités, intermédiaires réactionnels radicalaires et ioniques, ont été précédemment obtenus par voie chimique, électrochimique ou photochimique en solution. Leurs spectres électroniques sont parfaitement répertoriés. Par conséquent, la nature de l'espèce transitoire intrazéolithe photoinduite peut être déduite de l'analogie de son spectre d'absorption transitoire avec celui de l'espèce obtenue en milieu homogène. Outre l'identification, nous nous attachons à proposer les mécanismes de formation et de désexcitation des différentes espèces créées dans le volume poreux des zéolithes étudiées en présence ou non de coadsorbats.

Le biphényle et les 2,2'- et 4,4'-bipyridines possèdent une absorption résonante de même nature $S_n \leftarrow S_0 \pi\pi^*$ dans le proche ultraviolet et l'impulsion laser de perturbation utilisée (248nm) correspond à cette absorption. Concernant les cétones aromatiques, benzile et benzophénone, l'excitation utilisée (351nm) correspond aux transitions de type $\pi^* \leftarrow n$.

I- Le biphényle

Les spectres d'absorption électronique du biphényle adsorbé dans les zéolithes FAU (Si/Al=1000), Na₅₆FAU (Si/Al=2,43) et Na₈₅FAU (Si/Al=1,26) au taux de 4 molécules par maille unitaire, présentent des coefficients d'absorption analogues pour les transitions S_n ← S₀ à la longueur d'onde du laser d'excitation 248nm. Le nombre de photons absorbés est donc sensiblement identique pour les trois échantillons du biphényle adsorbé compte tenu des propriétés optiques du matériau poreux et du volume de matière illuminé.

Les cinétiques d'absorption transitoire sont généralement enregistrées de 0 à 32μs après excitation laser (248nm, 20-30ns, 4mJ/cm²) pour des longueurs d'onde allant de 300nm à 800nm par pas de 10nm. Les spectres d'absorption transitoire du biphényle adsorbé dans les faujasites Na_nFAU (n=0, 56, 85) sont construits à partir des cinétiques transitoires sur le domaine spectral 300-800nm aux temps t=1,5μs et t=30μs après illumination laser.

Les spectres d'absorption UV-visible du premier état triplet T₁ et des radicaux cation BP^{+•} et anion BP^{•-} de la molécule de biphényle sont connus en milieu homogène. Le tableau 1 propose les maxima d'absorption caractéristiques de ces différentes espèces :

T ₁ [2]	BP ^{+•} [3]	BP ^{•-} [4]
370	380, 690	400, 625

tableau 1: maxima d'absorption des intermédiaires réactionnels du biphényle en solution (nm).

I-1- Le biphényle adsorbé dans FAU

Les signaux d'absorption transitoire du biphényle dans la structure désaluminée FAU sont faibles (absorption inférieure à 3% au maximum d'absorption) et ne permettent pas de construire un spectre d'absorption très significatif. Néanmoins, le maximum d'absorption est situé à 380nm pour des temps allant jusqu'à 32 μ s après illumination laser à 248nm et indique qu'une espèce absorbante unique est détectée dans ce laps de temps. Par comparaison aux études menées en solution, cette espèce transitoire est attribuée au premier état triplet T_1 du biphényle caractérisé, dans le cyclohexane, par une bande d'absorption unique $T_n \leftarrow T_1$ centrée à 370nm [2]. D'après des calculs d'orbitales moléculaires, l'état T_1 résulte principalement de l'excitation $\pi\pi^* \Pi_7$ (LUMO) \leftarrow Π_6 (HOMO) (on se reportera au diagramme des orbitales du biphényle présenté ci-dessous, schéma 1) [5].

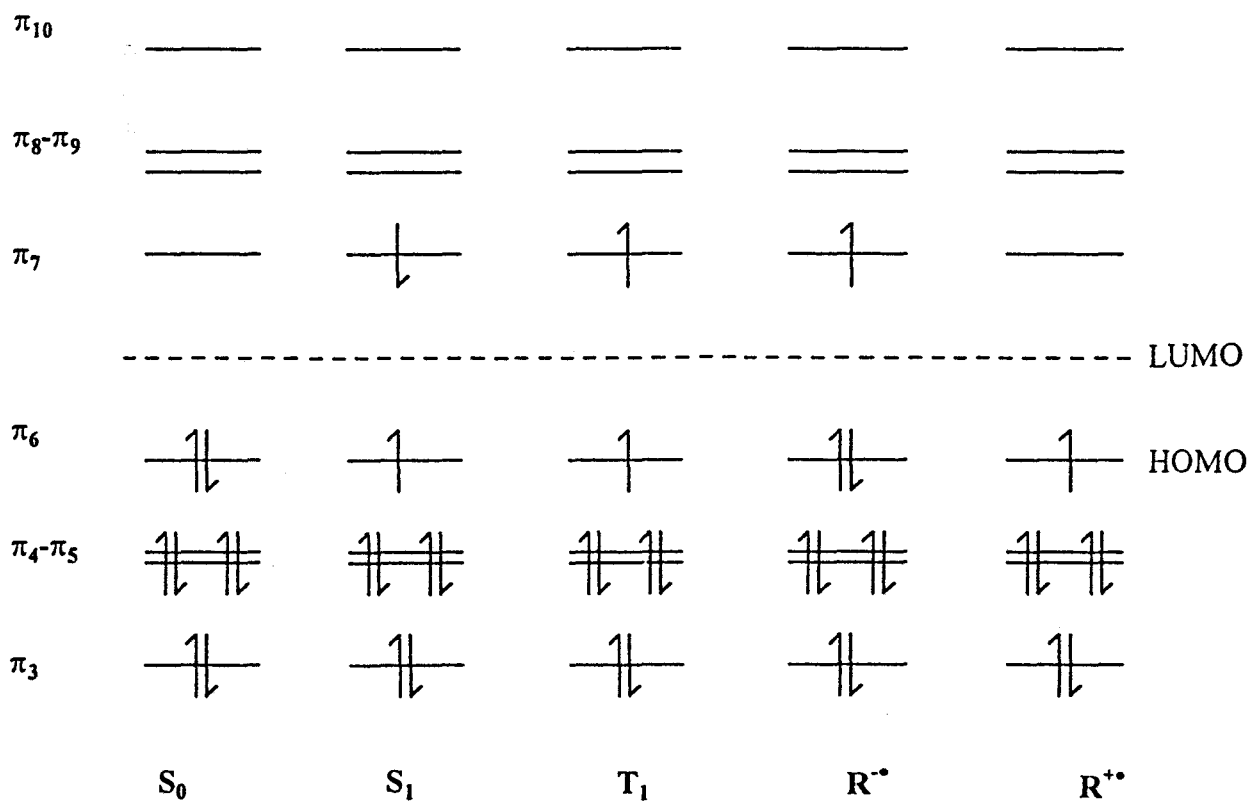


schéma 1: Diagramme des orbitales des isoatomers du biphényle.

L'analyse des cinétiques transitoires permet de donner une estimation de la durée de vie de l'état T_1 du biphényle dans l'espace poreux de la zéolithe FAU, de l'ordre de plusieurs centaines de microsecondes. Pour comparaison, la durée de vie du premier état triplet T_1 ($\pi\pi^*$) en solution est très variable en fonction de la nature du solvant : $3,9\mu\text{s}$ dans le butanol à 80K et $130\mu\text{s}$ dans l'hexane à 300K [6,7] tandis que la durée de vie de l'état S_1 ($\pi\pi^*$) est de 16ns dans l'hexane à température ambiante [8]. Etant donnée la courte durée de vie observée en solution pour l'état précurseur de l'état triplet T_1 , il est évident que cet état S_1 ne peut être observé dans la zéolithe FAU à l'échelle de temps d'investigation de notre étude.

Des études théoriques en termes d'orbitales moléculaires suggèrent que l'état triplet de plus basse énergie possède une configuration plane de symétrie D_{2h} et présente une augmentation significative du caractère π de la liaison intercycle comparativement à l'état S_0 [9,10]. Une structure plane est aussi suggérée pour l'état T_1 par des études RPE et ENDOR, absorption triplet-triplet, absorption singulet-triplet [11,2,12]. Des études vibrationnelles par CARS et par Raman de résonance résolus dans le temps indiquent également que la fréquence d'élongation de la liaison intercycle est déplacée de 80cm^{-1} vers les hautes fréquences par rapport à l'état fondamental et confirment ainsi l'augmentation importante de l'ordre de la liaison centrale et de la distorsion quinoïdale du biphényle à l'état triplet (raccourcissement de la liaison intercycle et des liaisons qui lui sont parallèles) [4,13-15]. Il est vraisemblable que cette structure plane du premier état triplet est effective dans le volume poreux de la zéolithe désaluminée sur la base de l'analogie du maximum d'absorption des spectres correspondant aux transitions $T_n \leftarrow T_1$ dans la zéolithe FAU et dans les milieux homogènes.

Dans les solvants inertes, la conversion inter-système du biphényle $S_1 \rightarrow T_1$ est la voie principale de désactivation à partir de l'état S_1 . Le rendement quantique est estimé à 0,8 dans le cyclohexane [8]. Dans la zéolithe purement silicique, il est probable que la faible absorption transitoire correspondant aux transitions du type $T_n \leftarrow T_1$ soit imputable au faible rendement quantique de la conversion intersystème, l'émission de fluorescence devenant alors la voie principale de désexcitation de l'état S_1 . Nous constatons qu'une émission de fluorescence vient effectivement perturber les signaux transitoires aux temps courts ($t < 1\mu s$) dans le domaine de l'ultraviolet. Il a été montré que le rendement quantique de conversion intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ dans le volume poreux des zéolithes dépend essentiellement de la présence et de la nature des cations extra-réseau. L'influence du couplage spin-orbite des cations sur les durées de vie et rendements quantiques des états photophysiques est par exemple directement invoqué pour expliquer le comportement photophysique du naphthalène adsorbé dans les zéolithes faujasites de type M_nX ($M=Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$) [16].

I-2- Le biphényle adsorbé dans $Na_{56}FAU$

Dans le cas de l'adsorption du biphényle dans la structure aluminée $Na_{56}FAU$, l'analyse des cinétiques transitoires sur l'ensemble du domaine spectral est complexe et met en évidence la présence de plusieurs espèces absorbantes dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. Ce résultat se manifeste par l'évolution des spectres transitoires aux temps $t=1,5\mu s$ et $t=30\mu s$ après illumination à 248nm (figure 1).

En référence aux caractéristiques spectrales des intermédiaires réactionnels du biphényle en milieu homogène, la présence d'une bande d'absorption dans le visible est à relier à la formation du radical cation et/ou anion, deux espèces dont les spectres d'absorption

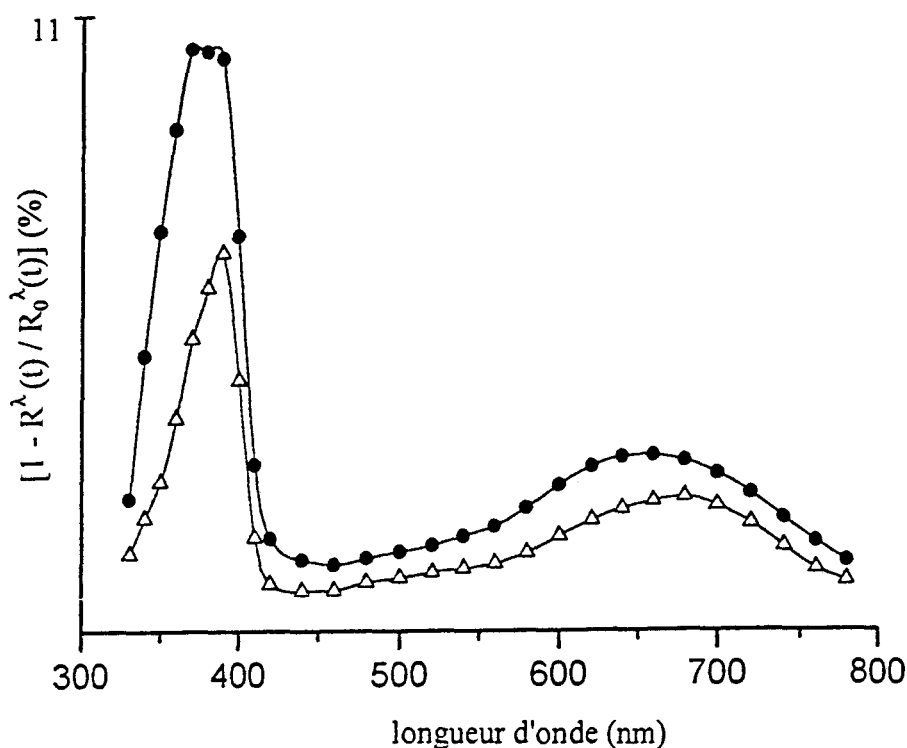


figure 1: Spectres d'absorption transitoire du biphenyle dans $Na_{56}FAU$ (4 BP par maille unitaire) à $1,5\mu s$ (●) et $30\mu s$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, $20-30ns$, $4mJ/cm^2$).

sont très proches. En effet, les différences d'énergie entre les niveaux liants de plus grande énergie ($\Pi_3 - \Pi_6$) sont analogues à celles existant entre les niveaux anti-liants de plus basse énergie ($\Pi_7 - \Pi_{10}$) (cf diagramme des orbitales moléculaires des radicaux cation et anion du biphenyle, schéma 1) [5]. La conséquence de cette corrélation est la similitude des spectres d'absorption électronique, en énergie et en intensité, prédite pour les deux espèces radicalaires. Cette analogie est constatée expérimentalement :

- le radical cation du biphenyle créé par excitation laser présente deux bandes d'absorption électronique vers 380nm et 690nm [3,17],
- le radical anion du biphenyle, formé par réduction par le sodium métallique en solution dans le tétrahydrofurane, présente quant à lui deux maxima d'absorption

intenses à 400nm et 625nm [4] ; une seconde étude par irradiation γ de molécules piégées dans une matrice de polymère sous contrainte fait part de deux bandes à 400nm et 645nm [18].

Dans la zéolithe aluminée, une étude de l'évolution des spectres au cours du temps met en évidence la présence de l'état triplet T_1 ($\lambda_{\max} = 370\text{nm}$), espèce qui décroît rapidement et dont la contribution devient négligeable à $t=30\mu\text{s}$. A $1.5\mu\text{s}$, la bande située dans la région du visible est large et ne peut pas rendre compte de la présence d'une seule espèce. De plus, son évolution au cours du temps montre une diminution de la contribution centrée vers 620nm par rapport à la contribution située vers 680nm. Nous attribuons donc cette bande à un mélange du radical anion $\text{BP}^{\bullet-}$ (620nm) et du radical cation $\text{BP}^{\bullet+}$ (680nm), la contribution du radical cation au spectre transitoire devenant majoritaire à $t=30\mu\text{s}$. A ce temps, le maximum d'absorption observé dans l'ultraviolet ($\lambda_{\max} = 390\text{nm}$) est majoritairement relatif à $\text{BP}^{\bullet+}$. Il est à signaler que la bande d'absorption aux environs de 500-550nm caractéristique d'un électron "solvaté" par le réseau des faujasites sodiques deshydratées n'est pas détectée, hormis une absorption très faible vers 500nm indiquant simplement que l'espèce est minoritaire [19].

En première approximation, la cinétique de décroissance à 690nm est représentative de l'espèce unique $\text{BP}^{\bullet+}$. L'analyse numérique des signaux transitoires à cette longueur d'onde révèle deux comportements cinétiques différents, l'un du premier ordre, majoritaire, l'autre du second ordre (figure 2). Les temps de demi-vie respectifs de ces deux processus peuvent être estimés à partir des paramètres cinétiques calculés. Le second ordre, caractérisé par une demi-vie $t_{1/2}$ de $5\mu\text{s}$ environ, est attribué au processus de recombinaison de charges selon :

$$\text{BP}^{\bullet-} + \text{BP}^{\bullet+} \rightarrow 2 \text{BP}$$

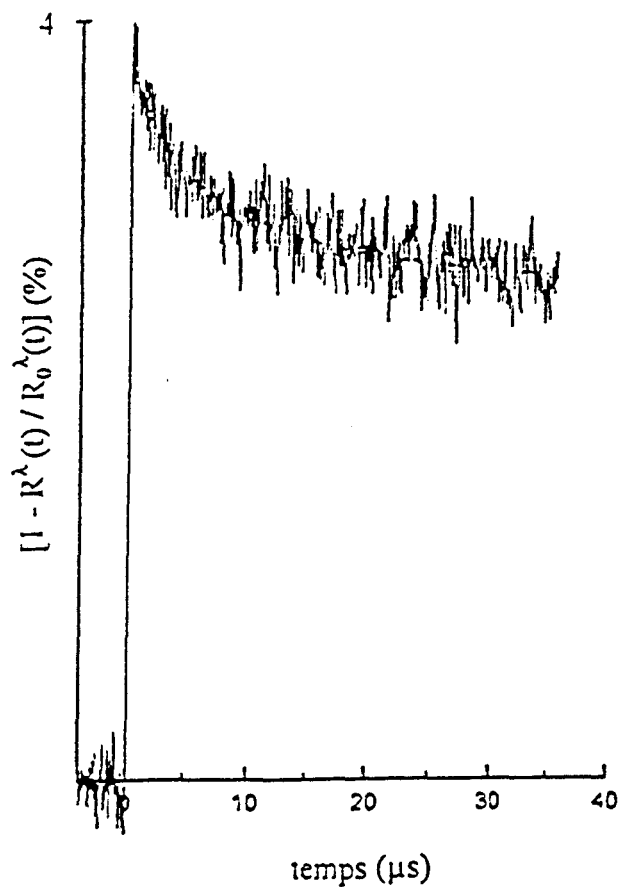


figure 2: Déclin cinétique et courbe calculée d'ordres 1 et 2 du biphenyle dans $Na_{56}FAU$ (4 BP par maille unitaire) à 690nm après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 248nm, 20-30ns, 4mJ/cm^2$).

et met en évidence deux partenaires d'une paire d'ions en contact direct. La désexcitation d'ordre premier, dont la demi-vie est de l'ordre de la milliseconde, correspond à la stabilisation de l'espèce radical cation dans le réseau zéolithique. Il n'est pas possible de déterminer la loi cinétique de décroissance du radical anion car le déclin cinétique à 620nm n'est pas exclusivement spécifique de cette espèce. Toutefois, sa cinétique de disparition est plus rapide que celle du radical cation. Enfin, l'analyse cinétique des signaux transitoires ne peut être envisagée dans le domaine de l'ultraviolet compte tenu de la complexité impliquée par la présence de plusieurs espèces absorbantes dans cette région spectrale ($T_1, BP^{*\cdot}, BP^{+\cdot}$).

En conclusion, les deux ions radicalaires formés sont principalement séparés et stabilisés en des sites différents du réseau zéolithique : le radical cation se localise à proximité des sites basiques constitués par les oxygènes du réseau tandis que le radical anion se localise à proximité des sites acides de Lewis, les cations sodium. Les deux espèces obéissent, par conséquent, à des cinétiques de décroissance indépendantes. L'état triplet T_1 possède également une cinétique propre de désexcitation.

A ce stade de l'étude, il n'est pas possible de fournir un mécanisme de formation des espèces transitoires à partir de l'absorption $S_n \leftarrow S_0$. Tout au plus, pouvons-nous proposer des mécanismes sur la base d'études récentes sur le biphenyle en milieu homogène ou de travaux relatifs à l'adsorption de diverses molécules dans des zéolithes de même nature. Ainsi, en solution, la coexistence du radical cation et du radical anion du biphenyle a été observée dans l'acétonitrile [20]. Dans ce cas, le radical anion est une espèce minoritaire formée par un mécanisme indépendant de celui du radical cation et non à partir d'une paire d'ions géminée transitoire. Dans le réseau zéolithique, la création des deux espèces radicalaires pourrait s'effectuer indépendamment l'une de l'autre en fonction de l'environnement moléculaire immédiat comme cela est proposé dans le cas du pyrène adsorbé dans la faujasite de type Y échangée au Césium [21]. Un tout autre mécanisme peut être proposé. Parallèlement à la formation du triplet, une photoionisation directe du biphenyle est possible menant à la création du radical cation et d'un électron "solvaté" par le réseau zéolithique. Ce processus est probable lorsqu'une seule molécule de biphenyle occupe la supercage. Pour les supercages contenant plus d'une molécule, l'électron photo-éjecté est susceptible d'être capturé par une seconde molécule neutre conduisant ainsi à la formation du radical anion, la séparation des deux radicaux s'effectuant sous l'influence des sites de Lewis (Na^+) et des sites basiques

(oxygènes) de la zéolithe. Ces deux mécanismes ont très récemment été proposés par Hashimoto et al. dans le cas du naphthalène et du biphenyle piégés dans une faujasite NaY hydratée sur la base de résultats d'absorption transitoire en fonction du taux d'adsorption [22]. En effet, à très faible chargement en biphenyle (0,02 BP par supercage), le radical cation et l'électron "solvaté" sont observés tandis que pour un taux de chargement élevé (1,6 BP par supercage), seuls le radical cation et le radical anion sont mis en évidence. Dans notre étude, considérant les ordres 1 et 2 de la cinétique de désexcitation du radical cation d'une part et la quantité relative des espèces formées (radical cation, radical anion, électron "solvaté") d'autre part, nous pouvons conclure que le second mécanisme énoncé est le plus probable et que, par conséquent, les molécules de biphenyle ont tendance à s'agréger au sein des supercages.

I-3- Le biphenyle adsorbé dans Na₈₅FAU

La photochimie du biphenyle adsorbé dans la zéolithe aluminée Na₈₅FAU (Si/Al=1,26) est sensiblement différente de celle développée dans Na₅₆FAU (Si/Al=2,43) pour un même taux de chargement de 4 molécules par maille unitaire. Les spectres transitoires du biphenyle adsorbé dans la zéolithe Na₈₅FAU sont caractéristiques du radical cation BP^{•+} (λ_{\max} =380nm, 670nm) et de l'électron piégé dans le réseau zéolithique sous la forme d'un cluster ionique de type Na_n⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ (n=4,5,6) (λ_{\max} =520-530nm) [19]. L'épaule à 370nm observé à t=1,5 μ s après illumination laser est attribué au premier état triplet du biphenyle tandis que le spectre obtenu à 30 μ s indique la présence majoritaire des espèces électron piégé et radical cation (figure 3). Ceci indique que la zéolithe Na₈₅FAU favorise la capture de l'électron photo-éjecté qui n'est alors plus disponible pour former le radical anion.

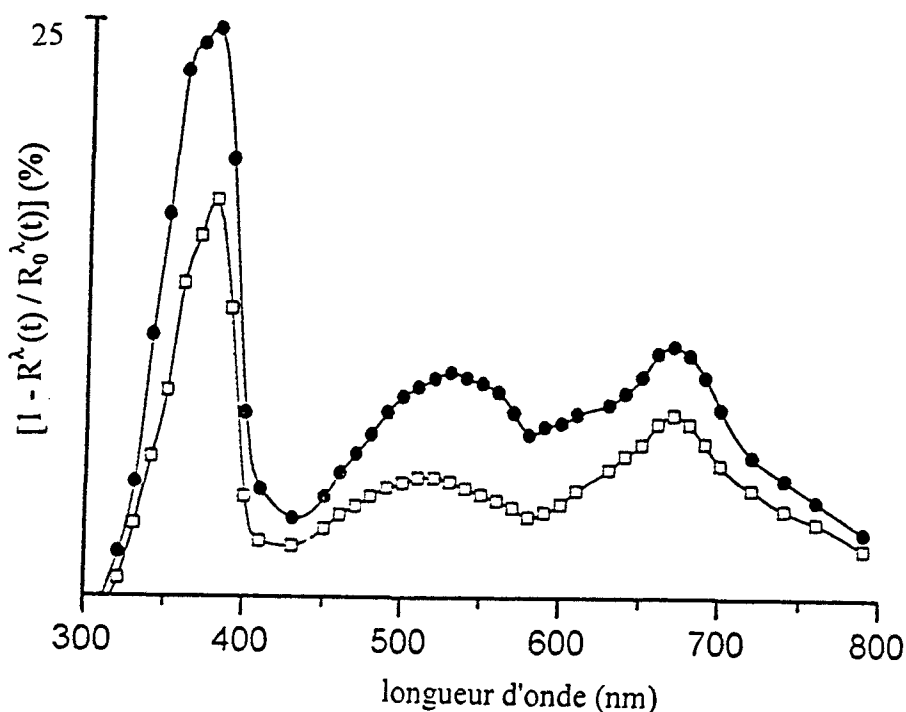


figure 3: Spectres d'absorption transitoire du biphényle dans $Na_{85}FAU$ (4 BP par maille unitaire) à $1,5 \mu s$ (●) et $30 \mu s$ (□) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, $20-30ns$, $4mJ/cm^2$).

Les signaux transitoires à 530nm et 670nm sont respectivement représentatifs de l'électron piégé et du radical cation. Les cinétiques de déclin à ces deux longueurs d'onde étant différentes, nous en déduisons qu'il n'y a pas recombinaison directe des espèces $BP^{+\bullet}$ et électron mais que ceux-ci sont stabilisés indépendamment au sein du volume poreux (figure 4). Les déclins transitoires peuvent être reproduits par une combinaison de premier et de second ordre. Toutefois, les caractéristiques cinétiques de la composante d'ordre 2 sont différentes pour le radical cation et pour l'électron piégé ce qui révèle l'existence d'un processus de recombinaison complexe. L'électron solvaté possède une vitesse de disparition plus rapide que celle du radical cation et sa durée de demi-vie globale est de $30\mu s$ environ tandis que celle du radical cation est de l'ordre de la milliseconde.

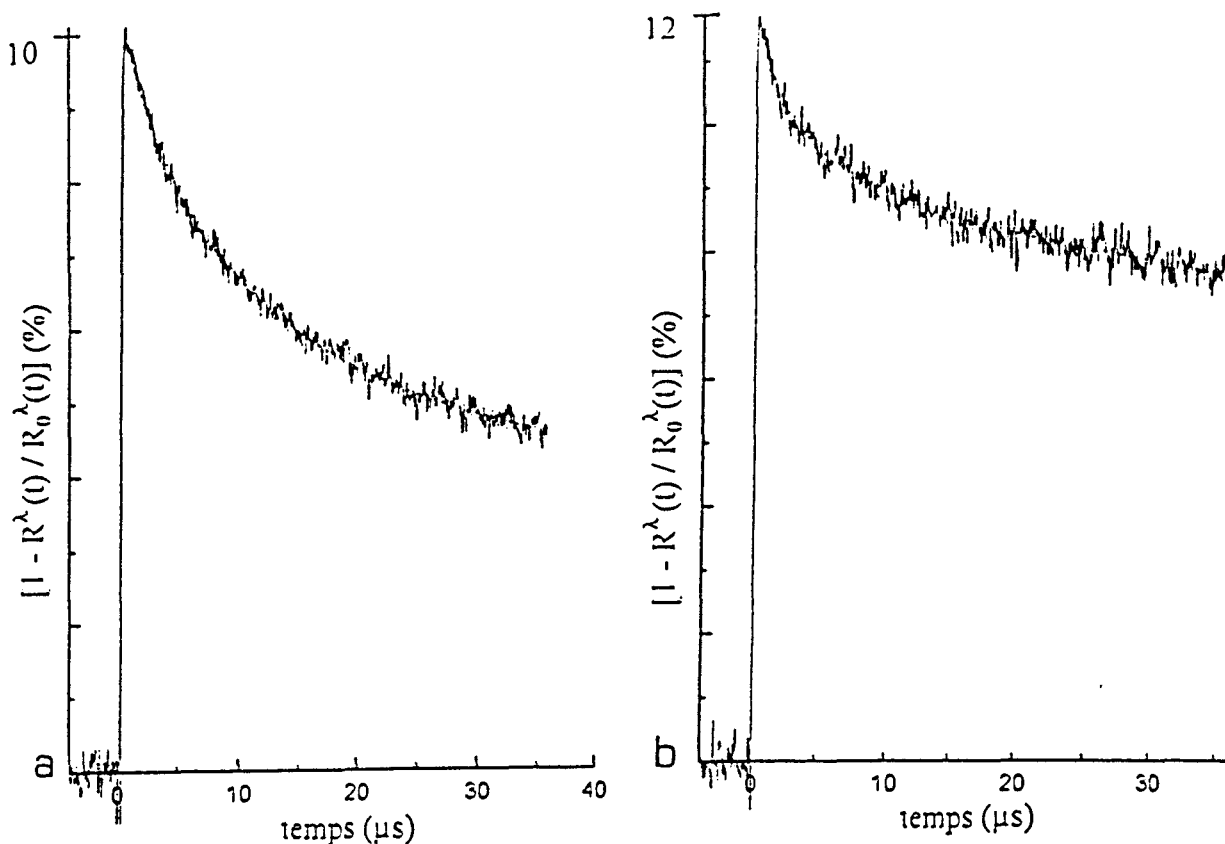


figure 4: Déclins cinétiques et courbes calculées d'ordres 1 et 2 du biphenyle dans Na_{85}FAU (4 BP par maille unitaire) à 530nm (a) et 670nm (b) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Des résultats analogues sont obtenus lors de l'étude par réflexion diffuse transitoire d'une part du pyrène et de l'anthracène adsorbés dans des faujasites déshydratées de type X et Y, d'autre part du naphthalène et du biphenyle dans les zéolithes hydratées de même type : quelle que soit la nature de la molécule piégée à faible taux de chargement, le premier état triplet, le radical cation et l'électron capturé par les cations sodium extra-réseau sont systématiquement observés sous irradiation laser [22,23]. Toutefois, le maximum d'absorption de l'électron "solvaté" est détecté vers 750-800nm dans la faujasite hydratée et correspond aux espèces Na_3^{2+} et Na_2^+ , contre 550nm dans la faujasite deshydratée sous la forme Na_4^{3+} . Le radical cation du biphenyle est également créé par irradiation UV ou γ sur gel de silice, alumine- γ , laponite sodique et zéolithe H-ZSM-5 (Si/Al = 280) [24-27]. Dans ces

matériaux, le transfert d'électron a lieu de la molécule organique vers les sites acides de Lewis de la surface.

I-4- Le biphenyle coadsorbé avec THF ou CH₃CN dans Na₅₆FAU

Nous choisissons de coadsorber des molécules spectatrices dans le volume poreux de la faujasite Na₅₆FAU dans le but de moduler la valeur des potentiels d'oxydoréduction du biphenyle et de modifier son environnement moléculaire (perturbation des interactions de type biphenyle-biphenyle et biphenyle-réseau). Ainsi, le tétrahydrofurane (THF) ou l'acétonitrile (CH₃CN) sont introduits à raison de 32 molécules par maille unitaire soit un rapport de 8 molécules pour une molécule de biphenyle. Les effets de l'introduction de THF et CH₃CN sur la photochimie du biphenyle adsorbé dans la faujasite Na₅₆FAU sont étudiés par absorption électronique transitoire dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les spectres d'absorption obtenus sont présentés en figure 5 (spectres normalisés).

Tout d'abord, nous assistons à une exaltation du signal transitoire. En effet, à $t=1,5\mu\text{s}$, les signaux transitoires au maximum d'absorption dans l'ultraviolet sont respectivement de 30% et 40% environ en présence de CH₃CN et de THF et correspondent à la multiplication de l'absorption par un facteur 3 et 4 par rapport à la zéolithe "sèche". Les propriétés optiques du matériau sont vraisemblablement modifiées par l'adsorption de solvant et permettent une plus grande pénétration de la lumière dans le matériau pulvérulent.

Dans le cas de l'acétonitrile, l'analyse des cinétiques transitoires sur l'ensemble du domaine spectral étudié met en évidence la présence de trois espèces absorbantes. Les spectres obtenus aux temps $t=1,5\mu\text{s}$ et $t=30\mu\text{s}$ après excitation laser sont caractéristiques du radical cation ($\lambda_{\text{max}}=380\text{nm}$, 670nm) ainsi que de l'électron piégé par les cations Na⁺

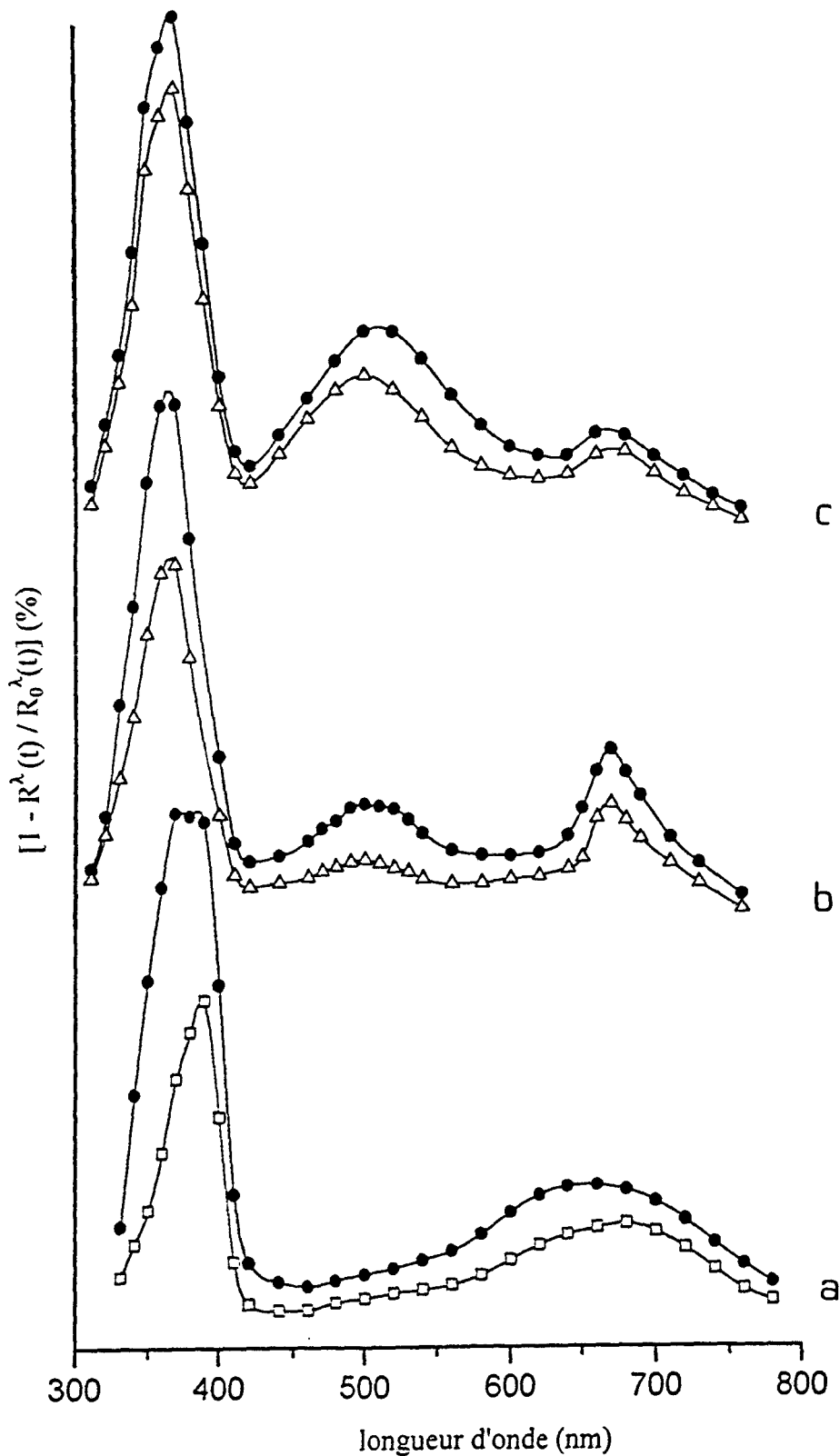


figure 5: Spectres d'absorption transitoire du biphényle dans $Na_{56}FAU$. Adsorbé seul (4 BP par maille unitaire) (a), coadsorbé avec CH_3CN (4 BP-32 CH_3CN par maille unitaire) (b) et THF (4 BP-32 THF par maille unitaire) (c) à 1,5 μ s (●) et 30 μ s (Δ) ou (□) après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 248nm$, 20-30ns, 4mJ/cm²).

($\lambda_{\max}=500-510\text{nm}$) (figure 5b). Le premier état triplet ($\lambda_{\max}=370\text{nm}$) apporte également une forte contribution dans l'ultraviolet. L'introduction d'un solvant de nature différente, le THF, conduit qualitativement à des résultats identiques même si les contributions relatives des trois espèces créées diffèrent (figure 5c). Ainsi, la stabilisation de l'électron solvaté, non observée dans la zéolithe "sèche", indique que l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane interfèrent dans la recombinaison des espèces et modulent le rendement de création de l'électron solvaté sous la forme du cluster $\text{Na}_n^{(n-1)+}$.

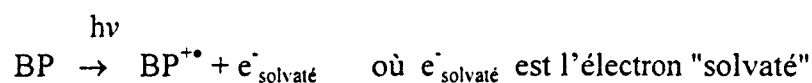
I-5- Conclusion

Les processus photophysiques et photochimiques du biphenyle adsorbé dans les faujasites dépendent de la composition de la zéolithe, de la présence de cations extra-réseau et de molécules spectatrices dans le volume poreux.

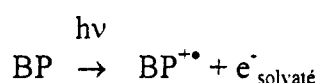
De manière générale, le comportement photoinduit du biphenyle adsorbé dans les faujasites désaluminée et aluminées présente une forte analogie avec la photoréactivité de la molécule placée respectivement dans un solvant apolaire et polaire :

- la photolyse à 248nm du biphenyle en solution dans le cyclohexane ou le n-hexane conduit à la formation du premier état triplet T_1 [2] ; dans la zéolithe purement silicique FAU, l'état T_1 est également seul observé, probablement avec une diminution appréciable du rendement quantique de conversion intersystème par rapport à la solution,

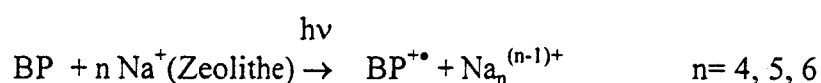
- en solution dans l'acétonitrile, on assiste parallèlement à la formation de l'état T_1 et à la photo-ionisation de la molécule selon un processus monophotonique ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$) [15] :



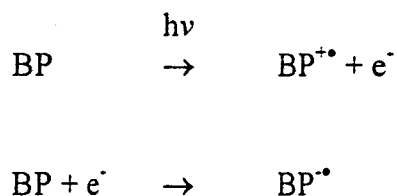
Le rôle du solvant est d'abaisser le potentiel d'ionisation du biphenyle, de 8,34eV en phase gazeuse [28] à 5eV dans l'acétonitrile. Dans les zéolithes Na₅₆FAU et Na₈₅FAU, les phénomènes de photoionisation sont également prépondérants. Des processus multiphotoniques sont possibles pour expliquer la formation du radical cation mais une photoionisation monophotonique est également possible par abaissement du potentiel d'ionisation du biphenyle dans le réseau des faujasites aluminées. Les zéolithes sont en effet bien connues pour moduler les potentiels d'oxydoréduction des espèces piégées [29]. Ces observations permettent de penser que le radical cation du biphenyle est créé dans la faujasite Na₈₅FAU selon :



ou plus précisément :



Pour un même taux d'adsorption (4 molécules de biphenyle par maille unitaire), nous observons que la tendance du réseau de la faujasite Na₅₆FAU à la capture de l'électron photo-éjecté est inférieure à celle de la zéolithe Na₈₅FAU. Ainsi, l'électron créé dans la faujasite Na₅₆FAU reste disponible pour former le radical anion selon :



La molécule de biphényle adsorbée est soumise à un champ électrostatique intracavité variable en fonction du rapport Si/Al de la faujasite. Ces situations distinctes peuvent expliquer les comportements photochimiques limites du biphényle : formation du seul état triplet T_1 de la molécule dans la zéolithe purement silicique, formation de l'état T_1 et photo-ionisation majoritaire ($BP^{+\bullet}$) dans les structures aluminées. Lors de la photo-ionisation, l'électron photo-éjecté est capturé par une molécule neutre de biphényle dans la faujasite $Na_{56}FAU$ pour mener à la formation du radical anion ($BP^{\bullet-}$) tandis qu'il est "solvaté" par le réseau zéolithique dans la structure $Na_{85}FAU$.

Enfin, l'addition de molécules telles que l'acétonitrile ou le tétrahydrofurane perturbent le comportement du biphényle dans la structure $Na_{56}FAU$ en participant à la stabilisation et à la séparation des espèces radical cation et électron solvaté.

II- La 2,2'-bipyridine

Le tableau 2 regroupe les maxima d'absorption électronique caractéristiques des états excités et intermédiaires réactionnels de la 2,2'-bipyridine en solution :

T_1	22BPY ^{**}	22BPY ^{**}	22BPYH [*]	22BPYH ₂ ⁺⁺
355 [30]	390, 540+580 [31]	375,740 [32]	365, 460-480 [31]	375, 410-430 [33,34]

tableau 2: maxima d'absorption des intermédiaires réactionnels de la 2,2'-bipyridine en solution (nm).

II-1- La 2,2'-bipyridine adsorbée dans Na_nFAU (n=0, 56, 85)

La 2,2'-bipyridine est adsorbée dans les faujasites Na_nFAU (n=0, 56, 85) au taux de 4 molécules par maille unitaire. La figure 6 présente les spectres transitoires d'absorption électronique sur le domaine spectral 300-760nm à 1µs après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, 4mJ/cm²). La normalisation de l'ensemble des spectres est effectuée par rapport au maximum d'absorption transitoire respectivement observé à 350nm, 355nm et 365nm dans les structures FAU, Na₅₆FAU et Na₈₅FAU.

Chaque spectre transitoire obéit à une décroissance homothétique dans le temps sur l'ensemble du domaine spectral ce qui est significatif de la présence d'une espèce absorbante unique ou très majoritaire. Ainsi, quel que soit le rapport Si/Al de la structure hôte, l'allure générale du spectre est analogue et caractéristique du premier état triplet T_1 de la 2,2'-bipyridine. Ce résultat est en accord avec l'étude du comportement de la molécule en solution dans un solvant inerte. En effet, l'état singulet S_1 est caractérisé par une durée de vie extrêmement courte, de 50ps à 80ps en fonction de la nature du solvant, et par un rendement de conversion $S_1 (n\pi^*) \rightarrow T_1 (\pi\pi^*)$ supérieur à 0,83 [35]. A l'échelle de la nanoseconde,

l'état T_1 est seul observé lors de la photolyse laser à 248nm de la molécule dans le cyclohexane et l'absorption $T_n \leftarrow T_1$ apparaît sous la forme d'une bande symétrique présentant un maximum principal à 355nm [30].

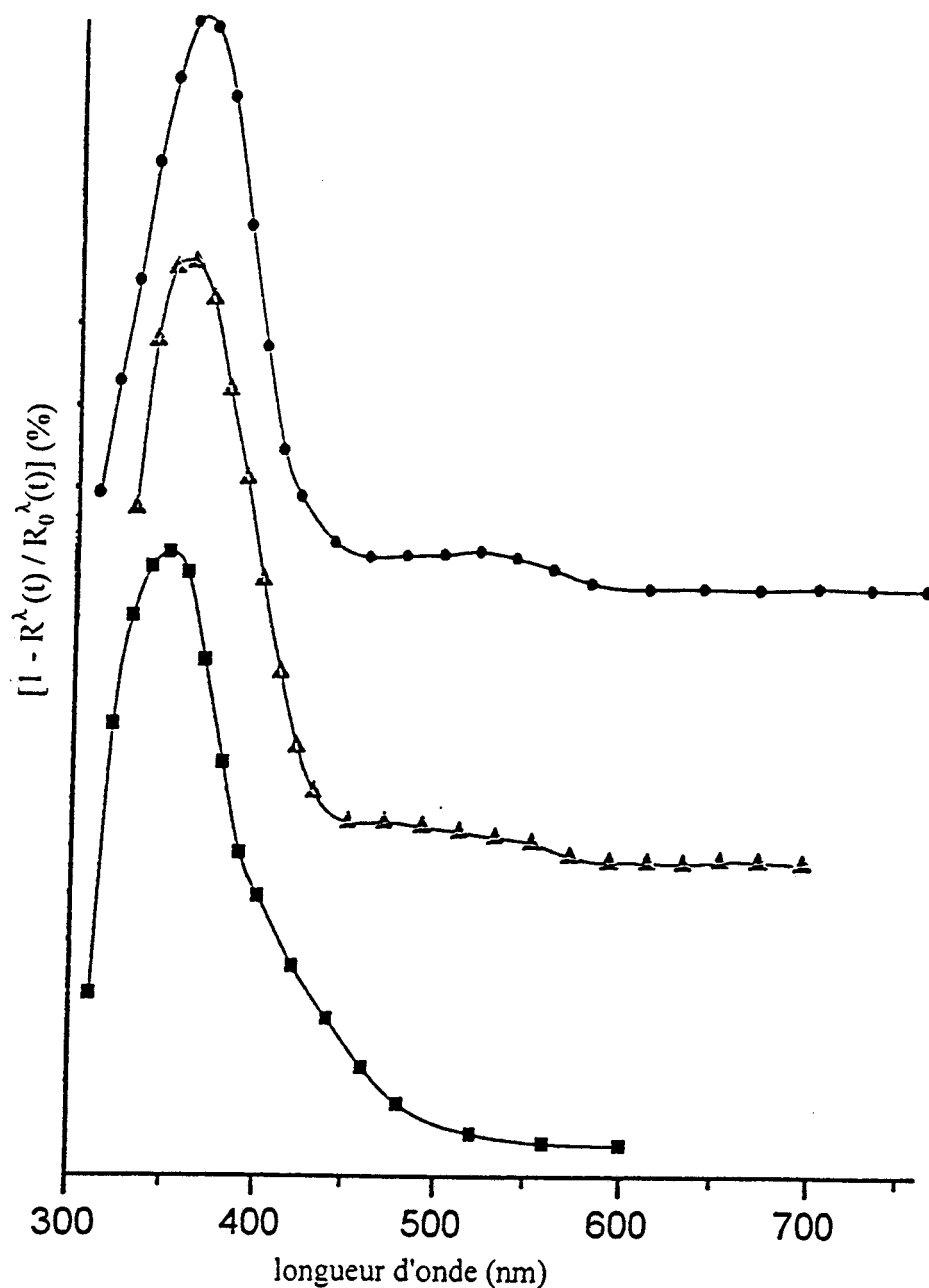


figure 6: Spectres d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine dans FAU (■), Na₅₆FAU (▲) et Na₈₅FAU (●) (4 molécules par maille unitaire) à 1µs après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 248nm, 20-30ns, 4mJ/cm^2$).

Une bande d'absorption de faible intensité est observée vers 500nm sur les spectres transitoires de la 2,2'-bipyridine adsorbée dans les faujasites aluminées. En référence aux caractéristiques spectrales des différents intermédiaires réactionnels de la molécule placée en solution, cette absorption peut être attribuée à la formation d'une espèce minoritaire, radical neutre ou radical anion.

Le maximum d'absorption du spectre $T_n \leftarrow T_1$ de la molécule adsorbée est déplacé en fonction de la composition du réseau. Or, d'après les résultats du chapitre précédent, la 2,2'-bipyridine présente dans son état fondamental S_0 une conformation *trans*-plane dans la zéolithe purement silicique et une conformation *cis* dans les faujasites aluminées. Le déplacement du maximum d'absorption de l'état T_1 peut donc être interprété comme la conséquence :

- soit de la modification de la polarité de l'environnement de la molécule en fonction du rapport Si/Al de la zéolithe,
- soit de la modification de conformation *trans* ou *cis* de la molécule à l'état T_1 .

Dans le cas de la molécule isolée, des calculs *ab initio* [36] et semi-empiriques [37] prédisent une structure *trans*-plane pour le premier état triplet 3B_u ($\pi\pi^*$). La nature et la structure de cet état sont confirmées par de nombreuses investigations expérimentales par absorption transitoire, luminescence, RPE et ODMR dans les solvants inertes [30,38-42]. Le spectre d'absorption électronique du premier état triplet 3B_2 ($\pi\pi^*$) de conformation *cis* n'est pas connu mais l'on peut supposer que les spectres d'absorption Triplet-Triplet à partir des formes *trans* et *cis* soient significativement différents. Etant donné que nous observons un déplacement continu du maximum d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ plutôt qu'une différence marquée

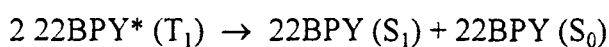
entre structure désaluminée et structures aluminées (tableau 3), la première interprétation semble la plus probable. Selon cette hypothèse, nous devons admettre que l'isomérisation *cis* → *trans* a lieu au sein des structures aluminées durant le temps d'investigation et que les spectres transitoires observés sont ceux du premier état triplet T_1 de conformation *trans* quelle que soit la faujasite hôte. D'après des études théoriques, l'absorption $T_n \leftarrow T_1$ résulte principalement de la transition $\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$ (on se reportera au schéma 1, le diagramme et l'appellation des orbitales moléculaires de type π de la 2,2'-bipyridine étant similaires à ceux du biphenyle) [43].

	$\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$
cyclohexane [31]	355
FAU	350
Na ₅₆ FAU	355
Na ₈₅ FAU	365

tableau 3: maximum d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ de la 2,2'-bipyridine en solution et adsorbée dans Na_nFAU ($n=0, 56, 85$) (nm).

Par ailleurs, les spectres d'absorption UV-visible de l'état fondamental indiquent que les coefficients d'absorption $S_n \leftarrow S_0$ à 248nm de la 2,2'-bipyridine adsorbée sont analogues dans chacune des trois faujasites étudiées. Le rendement quantique de conversion intersystème vers l'état triplet est quant à lui fonction de la composition de la zéolithe. En effet, à $t=1\mu s$, le pourcentage d'absorption au maximum du spectre $T_n \leftarrow T_1$ est de 4%, 15% et 20% respectivement dans les faujasites FAU, Na₅₆FAU et Na₈₅FAU. Ainsi, d'après les estimations basées sur l'intensité du signal d'absorption transitoire, le rendement est sensiblement égal pour les deux structures aluminées et supérieur à celui observé dans la structure purement silicique. Ce phénomène est analogue à celui relevé dans le cas de l'adsorption du biphenyle et s'explique par la présence de cations extra-réseau [16].

Des informations sur le mécanisme de désexcitation sont issues de la cinétique de déclin de l'état T_1 . Au taux de 4 molécules par maille unitaire, et quelle que soit la structure faujasite envisagée, la décroissance du signal d'absorption de l'espèce obéit parfaitement à une cinétique de second ordre caractéristique d'un phénomène d'annihilation triplet-triplet. L'étude du spectre transitoire et de la cinétique de décroissance de l'état T_1 est étendue dans la structure $Na_{56}FAU$ aux taux de 0,8, 4 et 16 molécules par maille unitaire, c'est-à-dire aux taux moyens de 0,1, 0,5 et 2 molécules par supercage (figures 7 et 8, signaux normalisés). Quel que soit le taux de chargement, la figure 8 est l'illustration du parfait accord entre les points expérimentaux du signal transitoire et la courbe théorique pour une cinétique d'ordre deux. Dans le cas du fort taux de chargement (2 molécules par supercage) ou de l'auto-association de molécules, l'ordre deux s'explique par la désexcitation bi-moléculaire directe selon :



Or, dans le cas d'une distribution homogène des espèces au sein du volume poreux, le taux de chargement de 0,8 molécule par maille unitaire est tel qu'une supercage occupée par une molécule est entourée de quatre supercages voisines inoccupées. De plus, l'émission de fluorescence ne met pas en évidence la formation d'agrégats à ce taux d'adsorption dans la structure $Na_{56}FAU$ (cf paragraphe II-3 du chapitre 3). Par conséquent, la désexcitation de l'état triplet peut s'effectuer par transfert d'énergie de molécule à molécule par l'intermédiaire du réseau zéolithique. En effet, dans un travail récent, il est démontré que le transfert d'énergie du triplet de la xanthone au 1-méthyl-naphtalène dans une zéolithe faujasite peut s'effectuer entre cages voisines, mais pas au delà, sans qu'il soit nécessaire aux espèces de migrer dans une même supercage [44]. Un second mécanisme de désexcitation peut être proposé : d'après des études de Monte Carlo cinétique sur la diffusion du benzène dans la zéolithe $Na_{56}FAU$, nous pouvons supposer que le temps de résidence de la 2,2'-bipyridine dans la supercavité soit

de l'ordre de quelques microsecondes, ce qui rend possible des migrations intercages pendant la durée de la cinétique de déclin [1]. Dans tous les cas, le processus de second ordre est à l'origine de la disparition rapide du premier état triplet de la molécule adsorbée : quel que soit le taux de chargement, la demi-vie est équivalente dans chacune des zéolithes, de l'ordre de $3\mu\text{s}$, tandis que la demi-vie naturelle en solution est approximativement de $70\mu\text{s}$, selon une décroissance quasi-monoexponentielle [31].

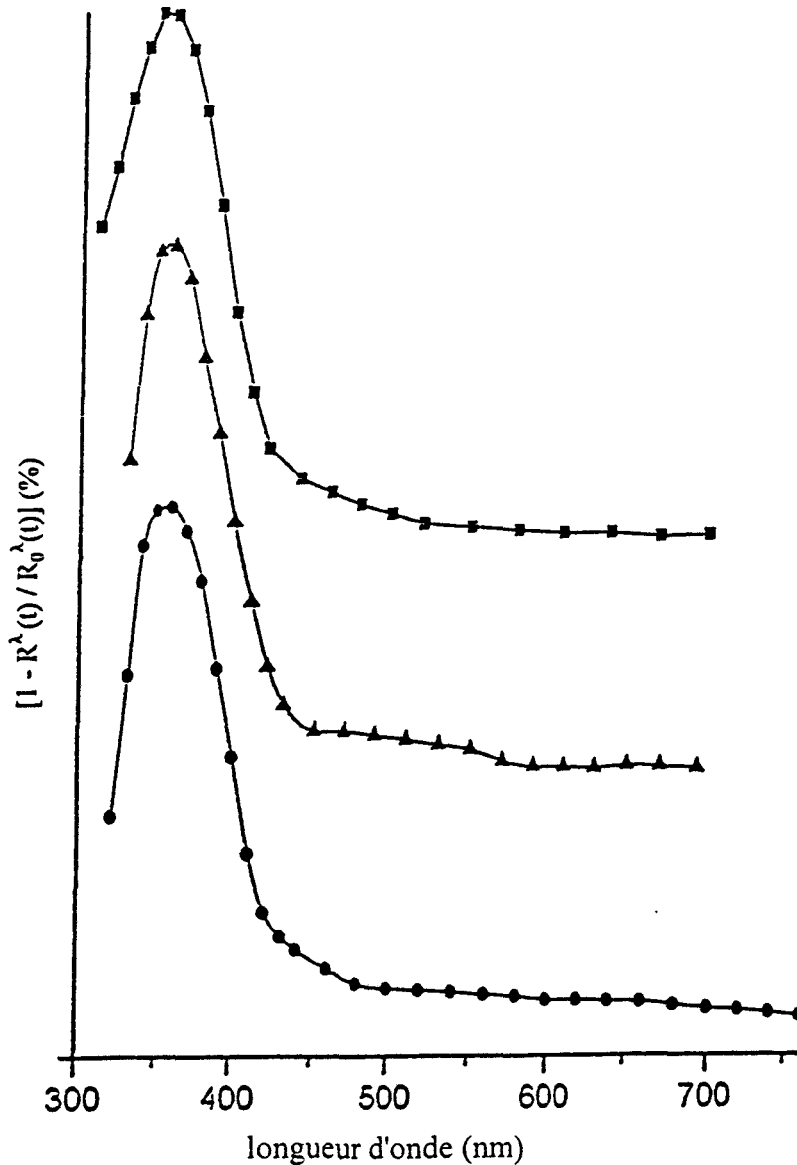


figure 7: Spectres d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine dans Na_{56}FAU aux taux de 0,8 (■), 4 (▲) et 16 (●) molécule(s) par maille unitaire à $1\mu\text{s}$ après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}} = 248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

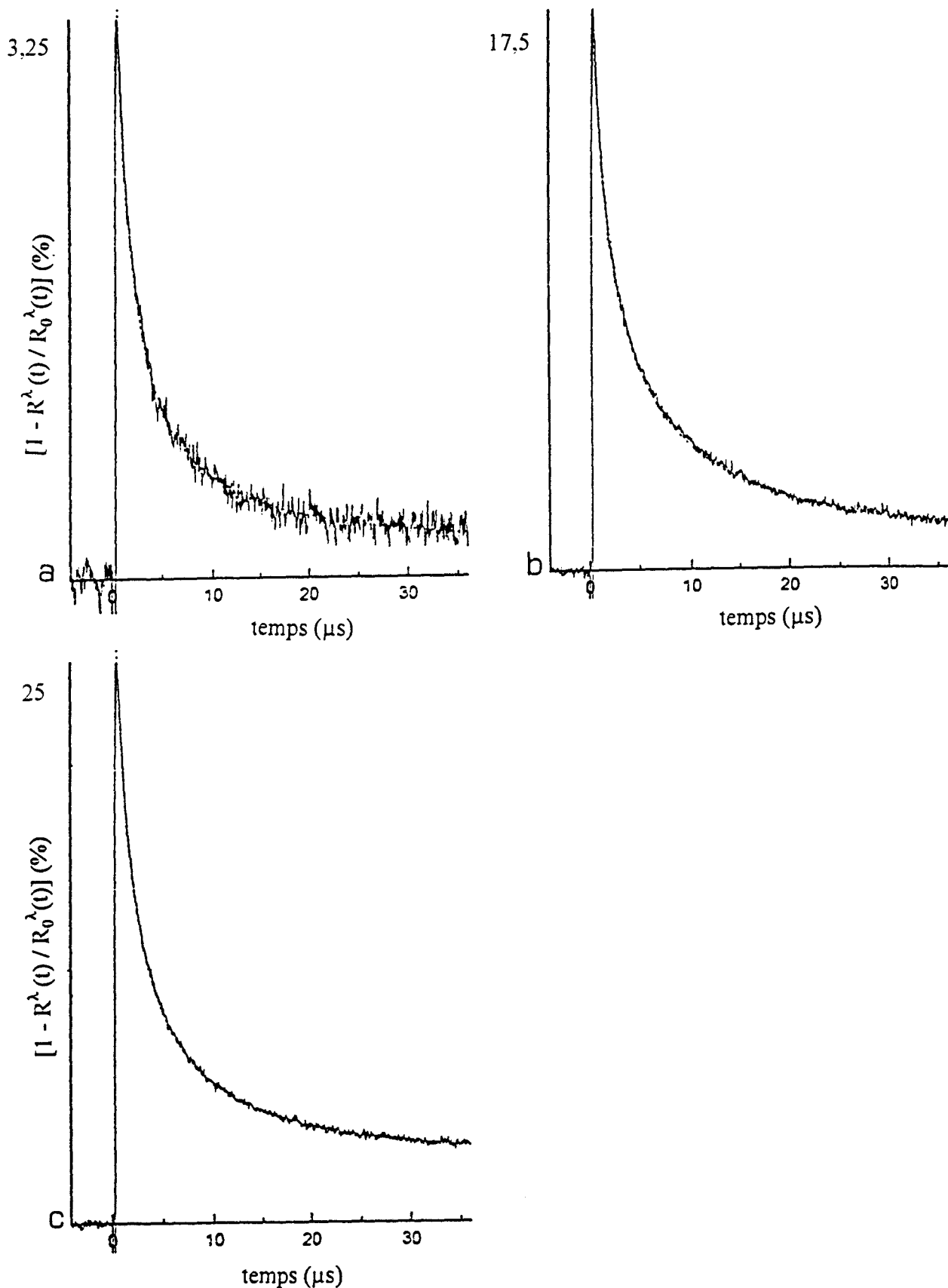
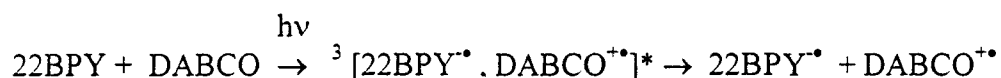


figure 8: Déclins cinétiques de T_1 à 350nm et courbes calculées d'ordre 2 de la 2,2'-bipyridine dans Na₅₆FAU aux taux de 0,8 (a), 4(b) et 16(c) molécule(s) par maille unitaire après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}} = 248\text{nm}$, 20-30ns, 4mJ/cm²).

II-2- La 2,2'-bipyridine coadsorbée avec les amines dans Na₅₆FAU

- coadsorption avec DABCO dans Na₅₆FAU

Le 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, noté DABCO, est un donneur d'électron communément employé pour l'étude des processus de photoréduction des bipyridines en solution. En particulier, la photolyse à 248nm de la 2,2'-bipyridine dans le cyclohexane en présence de DABCO conduit au radical anion 22BPY^{•-} ($\lambda_{\text{max}} = 390\text{nm}$, épaulement 360-370nm, 540nm et 580nm) par transfert d'électron de l'amine vers la bipyridine [31] :



Le radical cation de l'amine, noté DABCO^{•+}, ne se prête pas à un don de proton et son absorption n'est généralement pas détectée sur le domaine spectral étudié 300-800nm.

La stoechiométrie de la réaction en solution est d'une molécule d'amine pour une molécule de bipyridine. Cependant, au vu des résultats de la simulation selon la méthode Monte Carlo, la coadsorption est menée dans un premier temps avec un excès d'amine afin de s'assurer de la présence simultanée d'une molécule de DABCO et d'une molécule de bipyridine au sein d'une même supercavité. Nous utilisons un rapport de 4 pour 1 correspondant au chargement de 16 molécules de DABCO et 4 molécules de 2,2'-bipyridine par maille unitaire dans la faujasite Na₅₆FAU.

Il est à noter que nous ne détectons pas sur le spectre d'absorption UV-visible de l'état fondamental, la présence d'une bande d'absorption supplémentaire caractéristique d'un complexe de transfert de charge entre le DABCO et la 2,2'-bipyridine dans le réseau zéolithique. De plus, une expérience préliminaire d'absorption transitoire est menée pour le

DABCO adsorbé seul dans la faujasite Na_{56}FAU au taux de 16 molécules par maille unitaire. Dans nos conditions d'excitation ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$), elle démontre qu'aucun transfert d'électron n'est constaté du DABCO vers la zéolithe en raison de l'absence de la bande d'absorption relative à l'électron piégé au sein du cluster ionique $\text{Na}_n^{(n-1)+}$. [19].

La figure 9 présente le spectre transitoire d'absorption électronique de la 2,2'-bipyridine coadsorbée avec le DABCO dans la zéolithe Na_{56}FAU à $t=1\mu\text{s}$ après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$, domaine spectral 300-760nm).

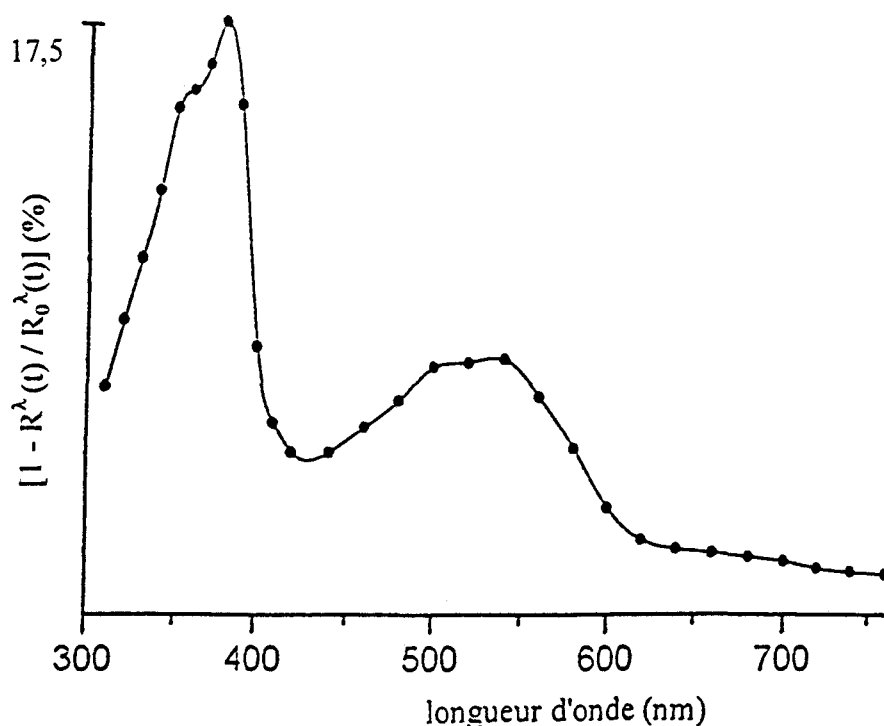
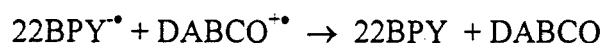


figure 9: Spectre d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine dans Na_{56}FAU en présence de DABCO (4 22BPY-16 DABCO par maille unitaire) (●) à $1\mu\text{s}$ après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Le spectre obtenu comporte une première bande d'absorption de forte intensité dans l'ultraviolet ($\lambda_{\max}=380\text{nm}$, épaulement à 350nm) ainsi qu'une seconde bande large de plus faible intensité dans la région 430-620nm possédant deux maxima à 500nm et 540nm. La décroissance homothétique dans le temps du spectre sur l'ensemble du domaine spectral nous assure de la présence d'une espèce transitoire unique. Ainsi, en accord avec la réactivité observée pour la molécule en présence de DABCO dans les solvants aprotiques, la forme caractéristique du spectre obtenu permet d'identifier sans ambiguïté le radical anion de la 2,2'-bipyridine. Les transitions dans les domaines de l'ultraviolet et du visible de l'espèce $22\text{BPY}^{\bullet-}$ sont respectivement attribuées aux transitions $\pi\pi^* \Pi_7 \leftarrow \Pi_6$ et $\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$ (cf diagramme des orbitales, schéma 1) [45]. L'état triplet T_1 de la 2,2'-bipyridine n'est pas détecté sur le spectre transitoire tandis que cet état excité est le précurseur du processus de photoréduction en solution [31].

Le déclin cinétique du radical anion peut être décrit par la combinaison de deux processus, l'un du premier ordre, l'autre du second ordre, de poids relatifs 40% et 60% (figure 10). La cinétique d'ordre 2 est caractéristique d'un processus de recombinaison de charge de deux partenaires à proximité immédiate :



La cinétique de premier ordre est représentative de la désexcitation du radical anion dans le cas où les deux partenaires de la paire d'ions sont stabilisés au sein du volume poreux par l'intermédiaire du réseau zéolithique et déclinent indépendamment l'un de l'autre. La durée des demi-vies est déduite des paramètres cinétiques calculés reproduisant les déclins expérimentaux : la demi-vie du radical anion estimée à partir de la composante de second ordre est de $6\mu\text{s}$ environ, celle de la composante de premier ordre est approximativement de $200\mu\text{s}$.

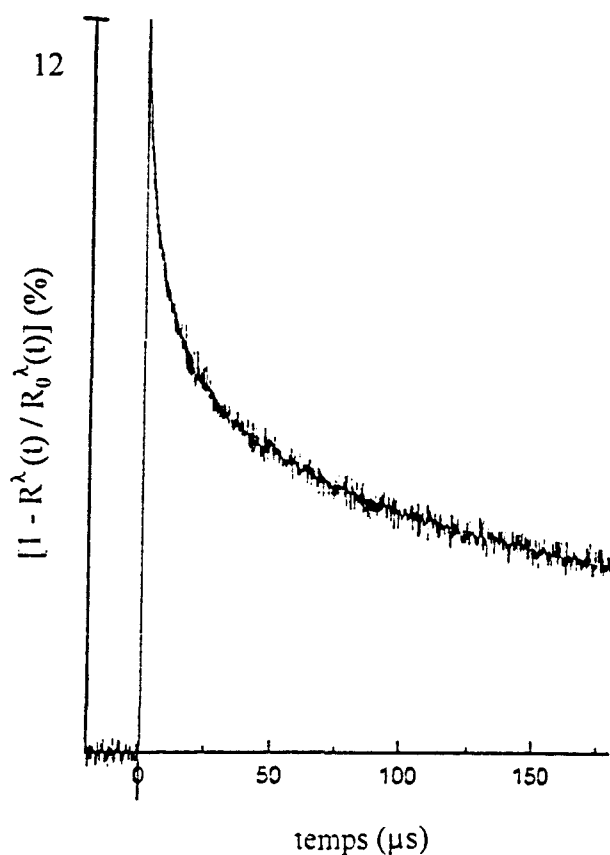


figure 10: Déclin cinétique à 380nm et courbe calculée d'ordres 1 et 2 de la 2,2'-bipyridine en présence de DABCO dans $Na_{56}FAU$ (4 22BPY-16 DABCO par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

Les spectres électroniques des conformères *trans*-plan et *cis*-plan du radical anion de la 2,2'-bipyridine sont connus et les maxima d'absorption sont regroupés dans le tableau 4 pour comparaison. Le *trans*-radical anion est produit par irradiation gamma de la 2,2'-bipyridine dans un film de polymère étiré ou dans une matrice amorphe de méthyl-tétrahydrofurane à basse température [46,47], le *cis*-radical anion est obtenu par réduction chimique par un métal alcalin [43,45,47,48]. Les maxima d'absorption du radical anion

intrazéolithe observés dans la région du visible nous permettent de conclure à la rétention de la conformation *cis* de la molécule lors du processus de photoréduction. L'expérience d'absorption transitoire avec le système de coadsorption 2,2'-bipyridine-DABCO dans la zéolithe désaluminée FAU pourrait confirmer cette observation.

transition	$\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$	$\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$
22BPY ^{•-} (<i>trans</i>) [46]	384	546 + 588
22BPY ^{•-} (<i>cis</i>) [45]	384, ép ¹ 374	514 + 544
22BPY ^{•-} - Na ₅₆ FAU	380, ép ¹ 360	500 + 540

tableau 4: maxima d'absorption * 22BPY^{•-} ← 22BPY^{•-} du radical anion de la 2,2'-bipyridine (nm).

Le phototransfert d'électron est étudié dans le cas de plusieurs stoechiométries du système de coadsorption. Les chargements en amine retenus sont de 16 et 0,8 molécule(s) de DABCO par maille unitaire pour un nombre fixé à 4 molécules de bipyridine. Les résultats observés sont les suivants :

- dans le cas d'un fort excès en amine (4/1) (cas présenté dans l'étude générale ci-dessus), seul le radical anion est mis en évidence ; sa cinétique de décroissance s'effectue selon deux processus, l'un du premier ordre, l'autre du second ordre,

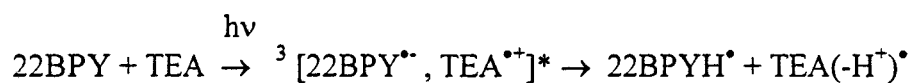
- dans le cas d'un défaut en amine réductrice (1/4), le premier état triplet est l'unique espèce formée ; sa décroissance obéit à une cinétique d'ordre 2.

En conclusion, la photolyse laser conduit à l'observation du premier état triplet de la 2,2'-bipyridine lorsque la molécule réside seule dans une supercage tandis que le radical anion est formé lorsque la molécule de bipyridine cohabite avec une molécule de DABCO au sein d'une même cavité. Cependant, pour un plus faible taux de chargement en amine, le nombre de supercages "cohabités" diminue rapidement et le rendement de la photoréduction chute.

Ainsi, le comportement photochimique de la bipyridine adsorbée en présence de DABCO met en évidence une certaine loi d'association par espèce, phénomène relevé lors de la simulation de la coadsorption par la méthode Monte Carlo. Il est probable que le temps de migration intercavité des molécules soit supérieur à la durée de vie de l'état précurseur du radical anion 22BPY^{•-} et que les supercages puissent être considérées comme des "nanoréacteurs" indépendants.

- coadsorption avec TEA dans Na₅₆FAU

La triéthylamine, notée TEA, est également couramment utilisée en solution en tant que donneur d'électron. A la différence du DABCO, un transfert de proton de la part du radical cation de l'amine peut succéder au transfert d'électron. Dans le cas de la 2,2'-bipyridine, on observe la formation du radical neutre N-hydro de la bipyridine, noté 22BPYH[•] ($\lambda_{\max} = 365-370\text{nm}, 460-480\text{nm}$) [31] :



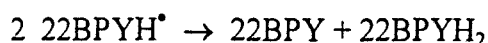
Le pKa du couple (22BPY^{•-}/ 22BPYH[•]) est supérieur à 14 [49]. Le radical anion de la 2,2'-bipyridine n'est pas observé en tant qu'espèce intermédiaire lors des expériences d'absorption transitoire ou de Raman de résonance en solution, même pour de très courts délais entre les impulsions de perturbation et de sonde (10ns) et pour une forte concentration en TEA (1M) [31]. Cette observation est l'indication d'un processus de protonation extrêmement rapide en solution vis à vis de l'échelle de temps d'observation.

La 2,2'-bipyridine et la triéthylamine sont coadsorbées dans la zéolithe Na₅₆FAU aux taux respectifs de 4 et 8 molécules par maille unitaire. Nous ne mettons pas en évidence

de bande d'absorption de transfert de charge d'une part entre l'amine et la bipyridine dans l'état fondamental, d'autre part entre l'amine adsorbée seule et le réseau zéolithique sous illumination laser dans nos conditions d'excitation ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Le spectre d'absorption transitoire du système de coadsorption 22BPY-TEA- Na_{56}FAU est caractéristique de l'espèce absorbante unique 22BPYH^\bullet ($\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, épaulement à 345nm, 500nm), produit final de la photoréduction de la 2,2'-bipyridine par la triéthylamine en solution, tandis que le radical anion $22\text{BPY}^{\bullet-}$ n'est pas mis en évidence (figure 11). En solution, la présence d'un point isobestique à 425nm indique que la formation de l'espèce 22BPYH^\bullet dans l'acétonitrile en présence de TEA découle de la désactivation de premier état triplet. Pour des concentrations 10^{-4}M en 2,2'-bipyridine et $2,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$ en TEA, l'état T_1 est complètement désactivé dès $14\mu\text{s}$ [31]. Dans la structure zéolithique Na_{56}FAU , l'état triplet précurseur n'est pas observé dès le plus court temps d'investigation (légèrement inférieur à la microseconde).

La cinétique de déclin du radical neutre 22BPYH^\bullet s'effectue selon deux processus, l'un d'ordre 2 (50%), l'autre d'ordre 1 (50%), dont les temps de demi-vie respectifs sont estimés à $8\mu\text{s}$ et $300\mu\text{s}$ (figure 12). La désexcitation de second ordre est probablement relative au processus de dismutation :



Par ailleurs, il n'est pas possible de proposer une conformation *cis* ou *trans* pour le radical 22BPYH^\bullet formé dans la faujasite Na_{56}FAU puisqu'il n'existe pas à notre connaissance dans la bibliographie d'éléments de comparaison en solution.

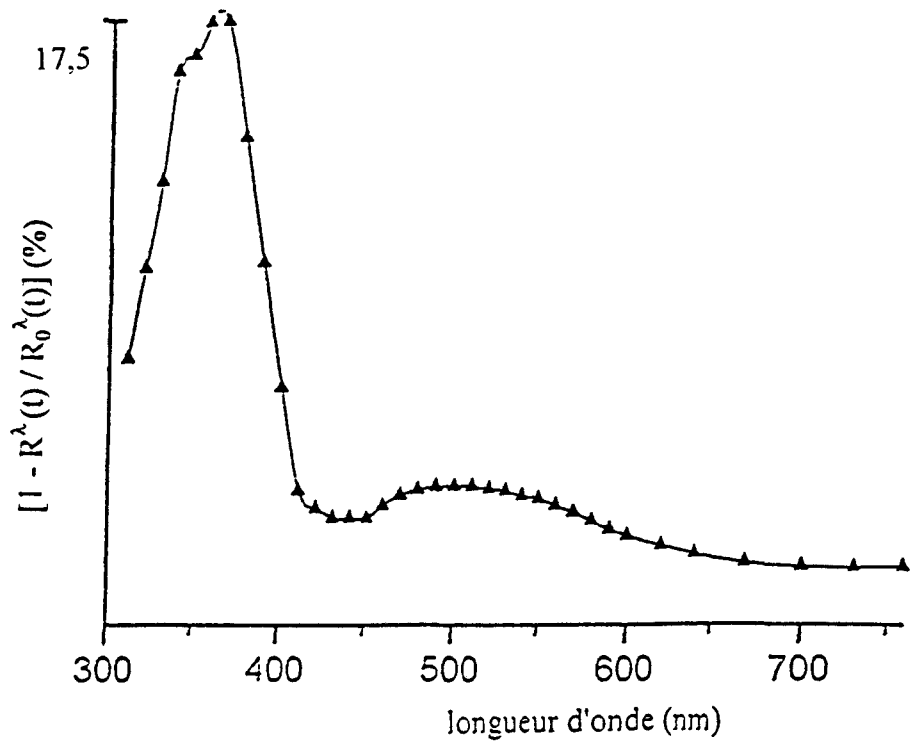


figure 11: Spectre d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine en présence de TEA dans $Na_{56}FAU$ (4 22BPY-8 TEA par maille unitaire) (\blacktriangle) à $1\mu s$ après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

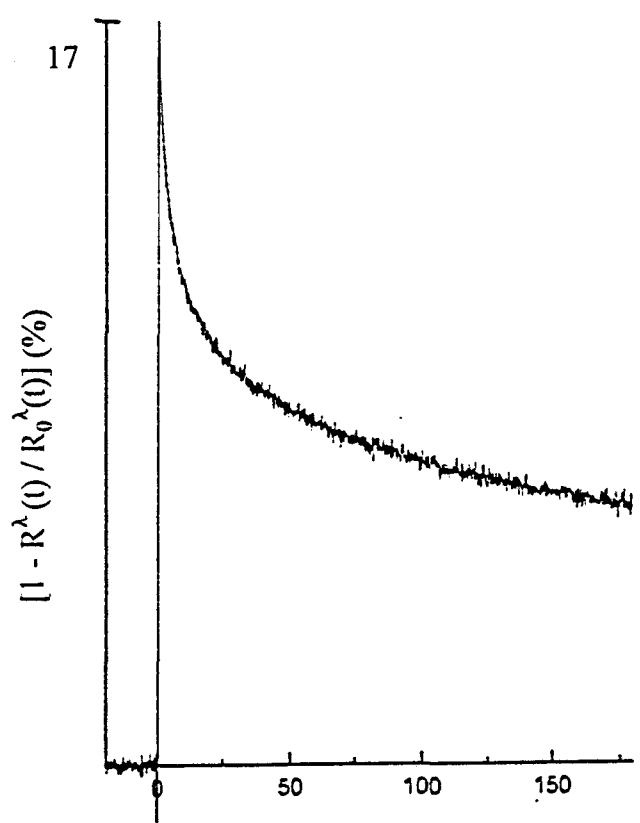


figure 12: Déclin cinétique à 370nm et courbe calculée d'ordres 1 et 2 de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{56}FAU$ en présence de TEA (4 22BPY-8 TEA par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

II-3- La 2,2'-bipyridine coadsorbée avec les alcools dans Na₅₆FAU

L'étude de la photoréduction de la 2,2'-bipyridine dans la faujasite Na₅₆FAU est effectuée par excitation laser à 248nm (20-30ns, 4mJ/cm²) en présence d'un donneur d'atome d'hydrogène, le méthanol. Le taux de coadsorption est de 32 molécules d'alcool pour 4 molécules de bipyridine par maille unitaire. Les spectres d'absorption transitoire obtenus aux temps $t=1\mu\text{s}$ et $t=30\mu\text{s}$ après illumination laser sont présentés sur la figure 13. L'analyse des cinétiques à différentes longueurs d'onde indique que les signaux transitoires observés résultent de la contribution de plusieurs espèces. Le premier état triplet T₁ de la 2,2'-bipyridine ($\lambda_{\text{max}}=355\text{nm}$) est l'espèce très majoritairement formée. Le radical neutre N-hydro 22BPYH^{*} (en solution : $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$, 460-480nm) [31] et sa forme protonée, le radical N,N'-hydro 22BPYH₂⁺⁺ (en solution : $\lambda_{\text{max}}=375\text{nm}$, 410-430nm) [33,34], sont des espèces minoritaires dans le volume poreux. La coadsorption avec un meilleur donneur d'atome d'hydrogène, l'isopropanol, mène à des résultats similaires.

Par ailleurs, à $t=1\mu\text{s}$, les signaux transitoires au maximum d'absorption sont respectivement de 15% et 60% en l'absence et en la présence de l'alcool pour un même taux de chargement en 2,2'-bipyridine dans Na₅₆FAU. Comme cela est proposé dans le cas du biphenyle, ce phénomène d'exaltation spectaculaire des signaux transitoires est attribué à la modification des propriétés optiques du matériau pulvérulent par addition de solvant dans le volume poreux. De plus, nous assistons à l'augmentation considérable de la durée de vie du premier état triplet qui s'explique par la stabilisation de cet état excité en présence de molécules spectatrices du fait probablement de l'inhibition du processus d'annihilation Triplet-Triplet (figure 14).

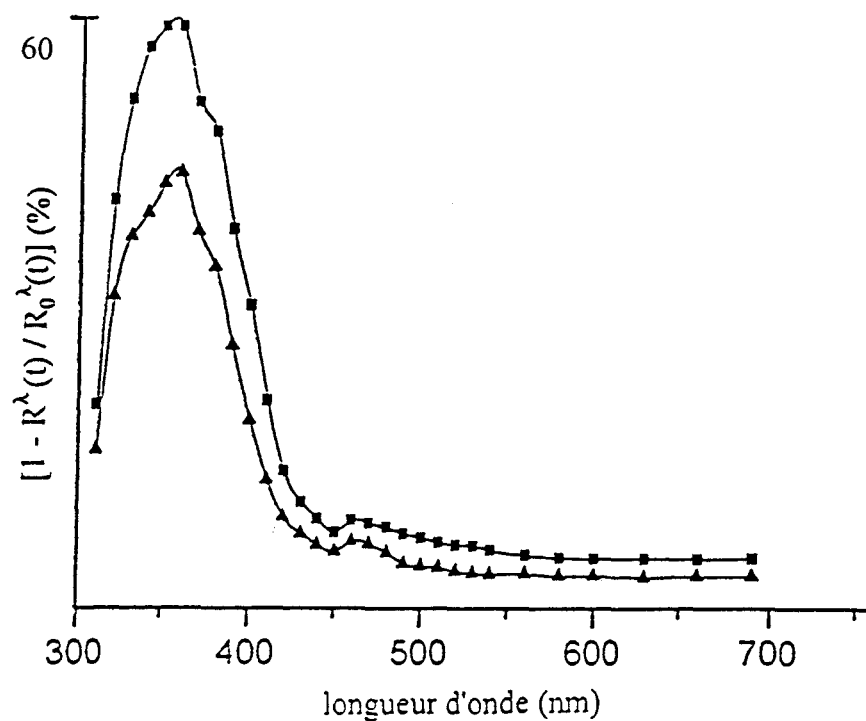


figure 13: Spectre d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{56}FAU$ en présence de MeOH (4 22BPY-32 MeOH par maille unitaire) à $1\mu s$ (■) et $30\mu s$ (▲) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

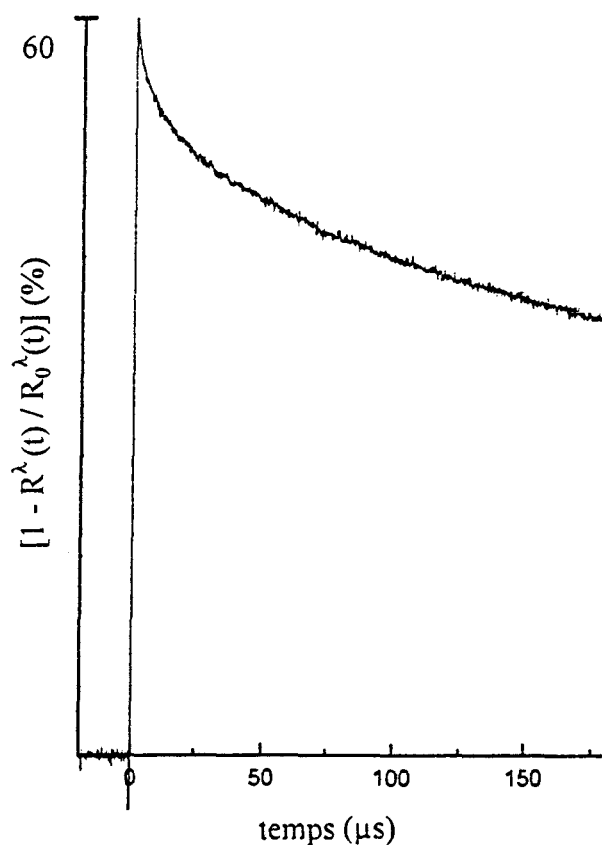


figure 14: Déclin cinétique à 370nm de la 2,2'-bipyridine dans $Na_{56}FAU$ en présence de MeOH (4 22BPY-32 MeOH par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

II-4- La 2,2'-bipyridine adsorbée dans H₅₆FAU

Lors de l'adsorption de la 2,2'-bipyridine dans la zéolithe H₅₆FAU (8 molécules par maille unitaire), l'analyse vibrationnelle dans l'état fondamental nous indique la formation des composés mono et dicationique respectivement notés 22BPYH⁺ et 22BPYH₂²⁺.

Les spectres transitoires obtenus à t=1μs et t=30μs après excitation à 248nm (20-30ns, 4mJ/cm²) sont caractérisés par un maximum à 380nm et deux épaulements aux environs de 430-450nm et 500nm (figure 15). L'analyse des déclinés cinétiques à différentes longueurs d'onde caractéristiques met en évidence la présence d'une espèce absorbante majoritaire dont l'identification s'effectue par comparaison aux spectres d'absorption des espèces observées en solution aqueuse.

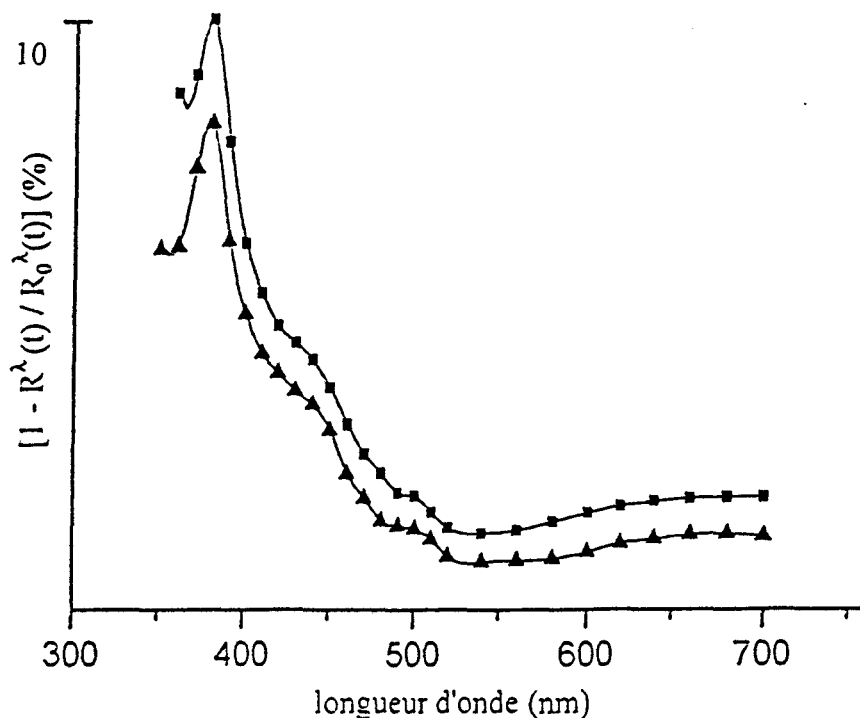


figure 15: Spectre d'absorption transitoire de la 2,2'-bipyridine dans H₅₆FAU (8 molécules par maille unitaire) à 1μs (■) et 30μs (▲) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm, 20-30ns, 4mJ/cm^2$).

En solution, les espèces radicalaires 22BPYH^\bullet et $22\text{BPYH}_2^{+\bullet}$ sont générées par voie chimique [50], réduction électrochimique [51] ou réduction photochimique à partir du cation bipyridinium en milieu acide [52,53]. Leur spectre d'absorption électronique est précisément connu : le radical neutre N-monohydro présente une forte bande à 365nm ($\epsilon_{365} = 30000\text{M.cm}^{-1}$) et une de très faible intensité vers 460-480nm tandis que le radical cation N,N'-dihydro possède une forte bande à 375nm ($\epsilon_{375} = 45000\text{M.cm}^{-1}$) et un faible épaulement dans la région 410-430nm. Les pKa des couples ($22\text{BPYH}_2^{2+}/22\text{BPYH}^+$) et ($22\text{BPYH}_2^{+\bullet}/22\text{BPYH}^\bullet$) sont respectivement estimés à -0,2 et 5,6 en solution.

Sur cette base, le radical cation N,N'-dihydro $22\text{BPYH}_2^{+\bullet}$ apparaît donc comme l'espèce transitoire majoritaire dans le réseau de la faujasite échangée au proton et la photoréduction observée est vraisemblablement assurée par les centres basiques de la zéolithe.

II-5- Conclusion

Le comportement photophysique de la 2,2'-bipyridine adsorbée dans les faujasites Na_nFAU ($n=0, 56, 85$) est identique quelle que soit la composition de la zéolithe. La photolyse laser à 248nm mène à la formation du premier état triplet T_1 , en accord avec le comportement de la 2,2'-bipyridine en solution dans un solvant inerte (schéma 2) :

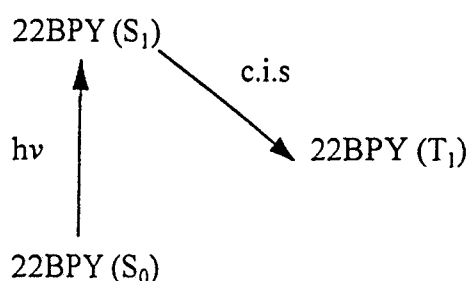


schéma 2: photophysique de la 2,2'-bipyridine dans Na_nFAU ($n=0, 56, 85$).

L'étude de la photoréduction de la 2,2'-bipyridine coadsorbée dans la zéolithe Na₅₆FAU avec les amines DABCO et TEA conduit à la même réactivité que celle observée en solution : le radical anion 22BPY^{•-} est obtenu avec le DABCO, le radical neutre 22BPYH[•] est formé en présence de TEA. En solution, la production d'une paire géminée transitoire d'ions radicalaires est bien admise [54]. Les processus de photoréduction par les amines dans la faujasite impliquent aussi probablement la formation d'une paire d'ions géminée, la surface interne du réseau zéolithique permettant de séparer les deux partenaires de la paire d'ions et de ralentir ainsi la recombinaison directe intrapaire. Cette situation est illustrée dans le schéma 3 présenté ci-dessous :

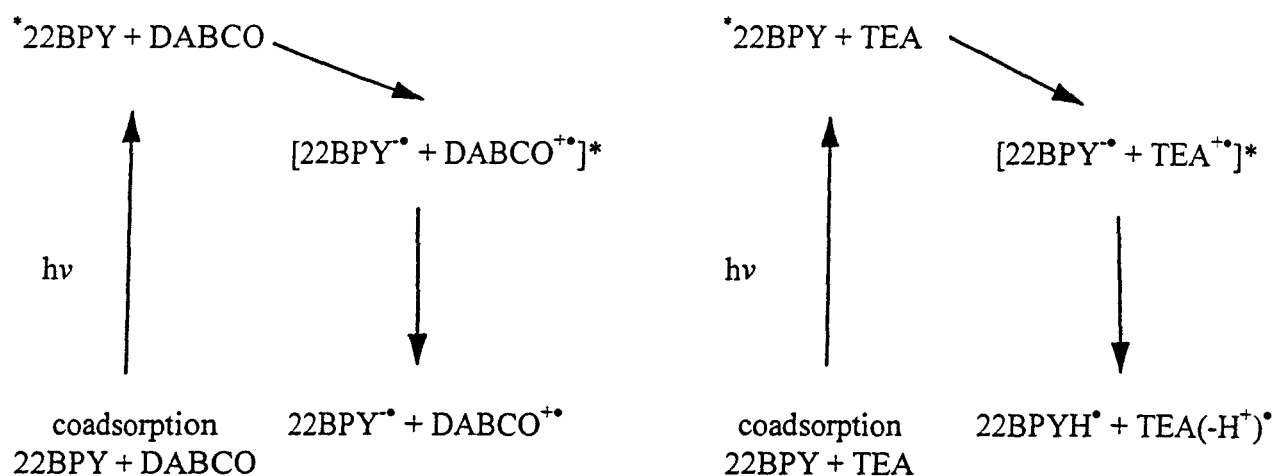


schéma 3: diagramme d'énergie du transfert électronique photoinduit DABCO-2,2'-bipyridine et TEA-2,2'-bipyridine.

Lors de la coadsorption de la 2,2'-bipyridine avec le méthanol ou l'isopropanol dans la faujasite Na₅₆FAU, le premier état triplet T₁ est l'espèce majoritairement formée tandis que le radical neutre 22BPYH[•] et sa forme protonée 22BPYH₂^{•+} sont des espèces minoritaires

dans le volume poreux. Par conséquent, la photoréduction de la 2,2'-bipyridine par les alcools semble peu efficace dans la faujasite aluminée dans nos conditions expérimentales.

Enfin, dans le cas de l'adsorption de la 2,2'-bipyridine dans la faujasite échangée au proton $H_{56}FAU$, nous assistons à la formation majoritaire du radical cation $22BPYH_2^{+\bullet}$. C'est la zéolithe elle-même qui joue le rôle de photoréducteur.

III- La 4,4'-bipyridine

Les maxima d'absorption électronique des états excités et des intermédiaires radicalaires connus de la 4,4'-bipyridine en solution sont rassemblés dans le tableau 5 :

T_1	44BPY ^{••}	44BPY ^{*•}	44BPYH [•]	44BPYH ₂ ^{••}
340 [55]	385, 570 [56]	?	365,530 [57]	375,580 [58]

tableau 5: maxima d'absorption des intermédiaires réactionnels de la 4,4'-bipyridine en solution (nm).

III-1- La 4,4'-bipyridine adsorbée dans Na_nFAU (n=0, 56, 85) et K₅₆FAU

Les figures 16 et 18 présentent les spectres d'absorption transitoire sur le domaine 300-700nm de la 4,4'-bipyridine adsorbée dans les zéolithes Na_nFAU (n=0, 56, 85) et K₅₆FAU (8 molécules par maille unitaire) aux temps t=1μs et t=16μs après excitation laser (248nm, 20-30ns, 4mJ/cm²).

- La 4,4'-bipyridine adsorbée dans FAU

Dans le cas de l'adsorption de la molécule dans la zéolithe purement silicique, l'analyse des cinétiques transitoires révèle la présence de plusieurs espèces absorbantes dans les domaines de l'ultraviolet et du visible. Cette observation est illustrée par l'évolution des spectres transitoires aux temps t=1μs et t=16μs après excitation laser et met en évidence la formation de trois espèces distinctes (figures 16 et 17).

Le maximum d'absorption à 350nm observé sur le spectre transitoire à t=1μs est attribué au premier état triplet de la 4,4'-bipyridine. En effet, dans l'acétonitrile, l'espèce T₁ formée par photolyse à 248nm présente une absorption ππ* T_n ← T₁ centrée à 340nm et une

durée de vie naturelle de $70\mu\text{s}$ [35]. Dans la zéolithe FAU, la désactivation du premier état triplet est pratiquement totale au temps $t=16\mu\text{s}$ tandis que l'état singulet S_1 précurseur de l'état T_1 n'est pas observé dans nos conditions d'excitation. Ce résultat s'explique par la courte durée de vie de S_1 , typiquement de $10\mu\text{s}$ à 70ps en solution en fonction de la nature du solvant [35].

Les bandes d'absorption centrées aux environs de 380nm et 540nm sont attribuées à une même espèce absorbante, le radical anion $44\text{BPY}^{\bullet-}$. Ce dernier est en effet caractérisé en solution par des maxima à 385nm et 570nm (réduction par le potassium métallique dans le tétrahydrofurane) tandis que le maximum d'absorption dans la région du visible est déplacé à 520nm en phase solide (adsorption sur le potassium métallique) [56].

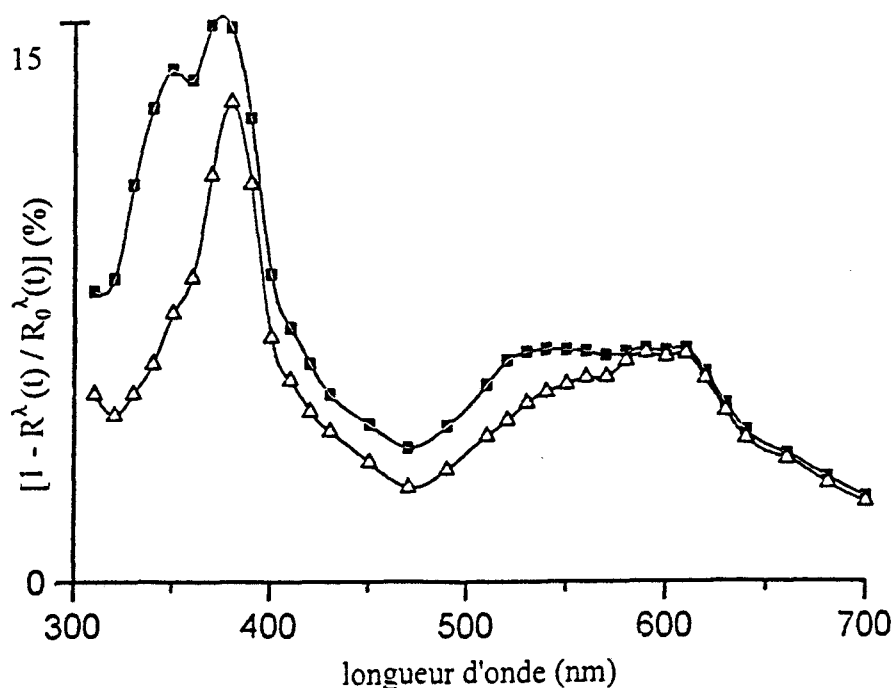


figure 16: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine dans FAU (8 molécules par maille unitaire) à $t=1\mu\text{s}$ (■) et $t=16\mu\text{s}$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, $20\text{-}30\text{ns}$, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Enfin, une seconde contribution est observée dans la région du visible aux environs de 600nm. Il s'agit d'une espèce très fortement stabilisée au sein du volume poreux (cf déclin cinétique à 590nm, figure 17d) apportant vraisemblablement une contribution constante dans le temps dans l'ultraviolet. Cette espèce peut être attribuée :

- hypothèse (a) : à un radical anion possédant un environnement moléculaire autre de celui du radical anion responsable de l'absorption à plus courte longueur d'onde dans le visible ; cet environnement différent dans le volume poreux est probablement à relier à des sites d'adsorption distincts susceptibles de donner lieu à une stabilisation différente des espèces dans le réseau zéolithique,

- hypothèse (b) : à un radical cation de la 4,4'-bipyridine. A notre connaissance, le spectre électronique du radical cation de la 4,4'-bipyridine n'est pas connu en milieu homogène ; cependant, par analogie avec les radicaux cation et anion du biphenyle, il est attendu que le spectre du radical cation soit très proche de celui du radical anion tant du point de vue des maxima d'absorption que des intensités dans les domaines du visible et de l'ultraviolet [6].

Le déclin cinétique du radical anion à 540nm ne comporte pas de contribution d'ordre 2 qui correspondrait à la recombinaison directe radical anion/trou positif dans l'hypothèse (a) ou radical anion/radical cation dans l'hypothèse (b). Par contre, ce déclin peut être reproduit par deux processus de premier ordre de contributions relatives 20% et 80% et de demi-vies respectives $t_{1/2}=80\mu\text{s}$ et $t_{1/2}=120\mu\text{s}$. Ce résultat est caractéristique de la recombinaison indirecte par l'intermédiaire de la zéolithe et met en évidence la présence de deux sites d'adsorption distincts (figure 17c).

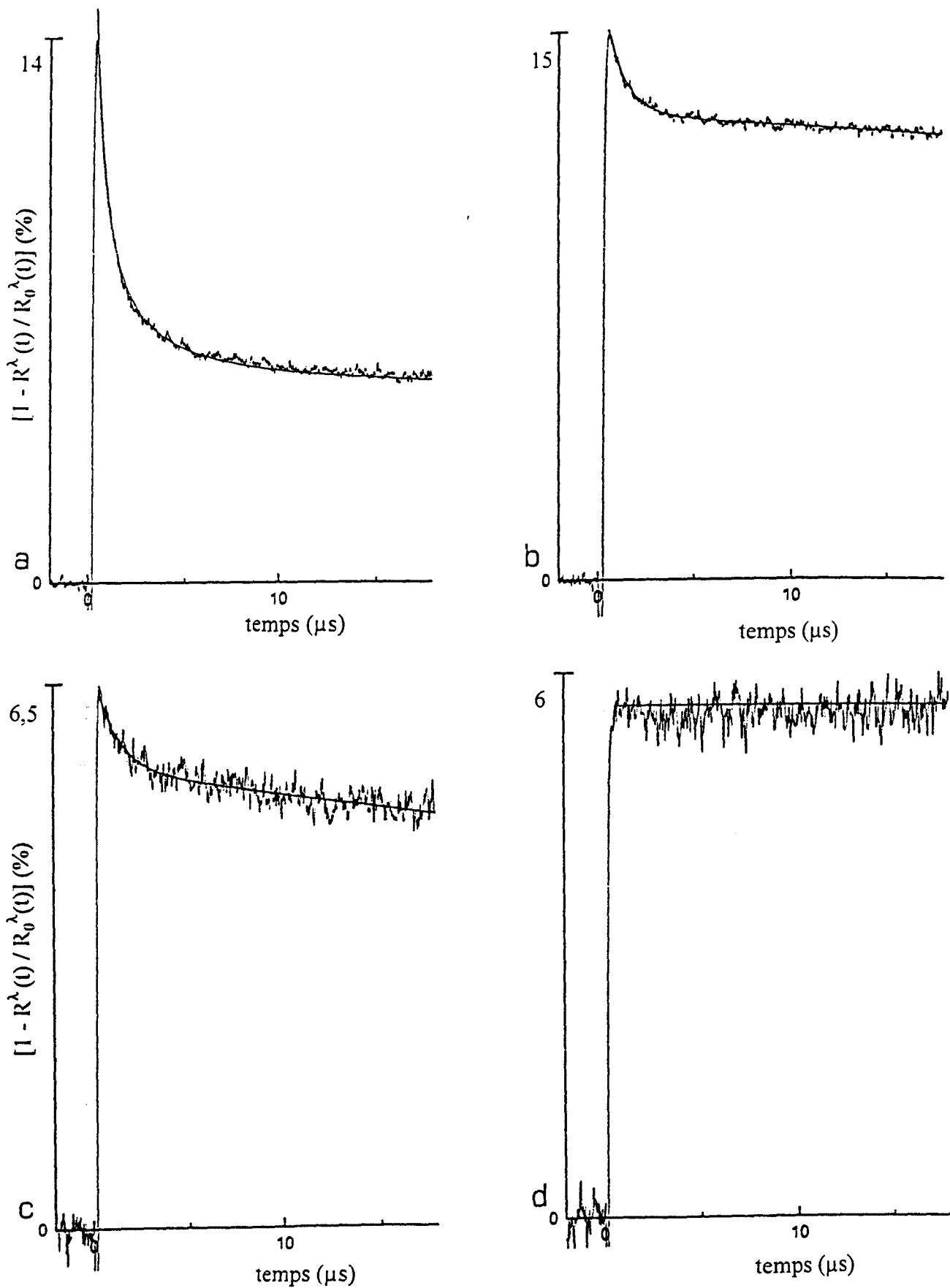


figure 17: Déclins cinétiques à 350nm (a), 380nm (b), 540nm (c) et 590nm (d) et courbes calculées de la 4,4'-bipyridine dans FAU (8 molécules par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

En référence aux études théoriques, les transitions dans les domaines de l'ultraviolet et du visible de l'espèce $44BPY^{\bullet-}$ sont respectivement attribuées aux transitions $\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$ et $\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$ (cf diagramme des orbitales, schéma 1, applicable à la 4,4'-bipyridine) [56, 57].

- La 4,4'-bipyridine adsorbée dans $Na_{56}FAU$, $K_{56}FAU$ et $Na_{85}FAU$

Pour la 4,4'-bipyridine adsorbée dans les faujasites aluminées $Na_{56}FAU$, $K_{56}FAU$ et $Na_{85}FAU$, et contrairement à l'observation faite dans le cas de la faujasite FAU , le spectre d'absorption transitoire décroît homothétiquement dans le temps sur l'ensemble de la région du visible et met en évidence la présence d'une espèce absorbante unique dans cette région spectrale (figure 18). La similitude des déclin transitoires à 540nm et 590nm dans la structure $Na_{56}FAU$ illustre cette affirmation (figure 19b et 19c). Ainsi, par comparaison aux caractéristiques spectrales en solution, les absorptions centrées à 375nm et à 550nm sont attribuées à une espèce absorbante unique, le radical anion $44BPY^{\bullet-}$, tandis que le premier état triplet T_1 est responsable de l'absorption décelée à 350nm.

Les cinétiques de déclin du radical anion à 540nm et 590nm peuvent être reproduites par une combinaison de premier et de second ordre (poids respectifs 60% et 40%) caractérisés par des temps de demi-vie approximativement estimés à 0,5ms et 2 μ s. Le mécanisme de désexcitation d'ordre 2 correspond à la recombinaison directe des charges radical anion/trou positif à proximité immédiate dans le réseau zéolithique, l'ordre 1 correspond à la recombinaison indirecte de ces deux espèces par l'intermédiaire du réseau zéolithique.

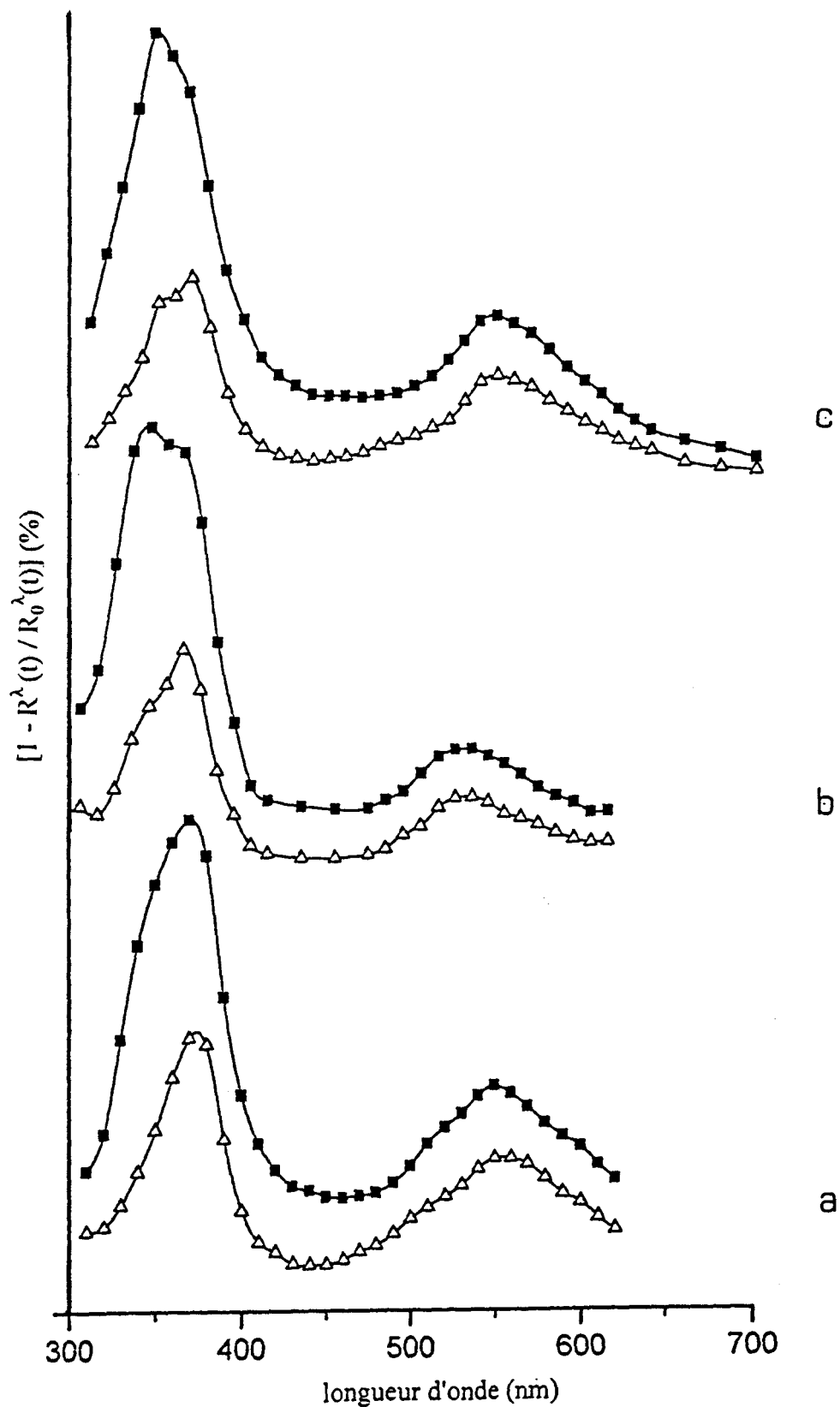


figure 18: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine dans $Na_{56}FAU$ (a), $K_{56}FAU$ (b) et $Na_{83}FAU$ (c) (8 molécules par maille unitaire) à $t=1\mu s$ (■) et $t=16\mu s$ (Δ) après excitation à 248 nm ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

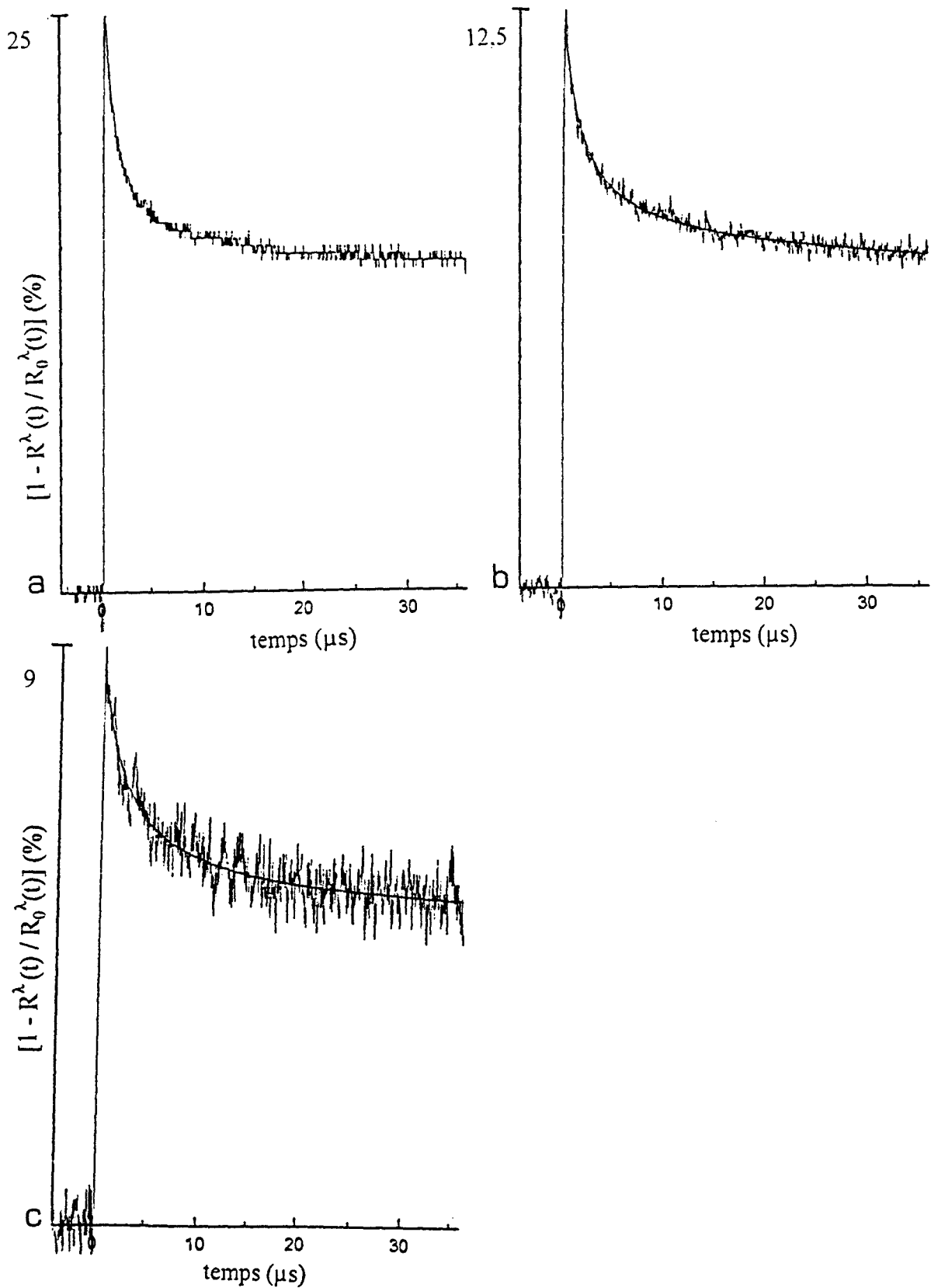


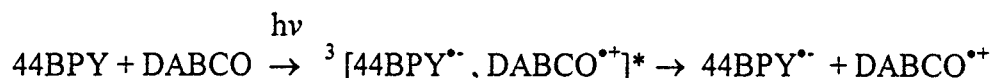
figure 19: Déclins cinétiques à 380nm (a), 540nm (b) et 590nm (c) et courbes calculées d'ordre 1 et 2 de la 4,4'-bipyridine dans Na_{56}FAU (8 molécules par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Le spectre électronique transitoire et le comportement cinétique obtenus par excitation laser à 248nm sont similaires pour la 4,4'-bipyridine dans les trois faujasites aluminées Na₅₆FAU, K₅₆FAU et Na₈₅FAU (figure 18). Il faut cependant noter que la transition de type $\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$ dans le domaine du visible est sensible à la nature du cation extra-réseau : le maximum d'absorption correspondant est situé à 535nm dans la structure au potassium et à 550nm dans les faujasites sodiques Na₅₆FAU et Na₈₅FAU. La formation du premier état triplet est systématiquement observée à 350nm dans chacune des zéolithes aluminées étudiées même si la proportion relative de l'état T₁ par rapport au radical anion varie en fonction de la composition de la zéolithe.

II-2- La 4,4'-bipyridine coadsorbée avec les amines dans Na₅₆FAU et FAU

Dans l'acétonitrile, l'étude de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine par les amines est basée sur l'analyse conjointe de résultats obtenus par absorption transitoire et diffusion Raman résolue dans l'échelle de la nanoseconde [57] :

- en présence de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane (DABCO), l'état triplet T₁ de la 4,4'-bipyridine formé par excitation à 248nm est désactivé par transfert d'électron pour former le radical anion 44BPY^{•-} (385nm, 550-590nm) :



- en présence de triéthylamine (TEA), l'état triplet de la 4,4'-bipyridine est également désactivé pour conduire à la forme protonée du radical anion, le radical neutre N-hydro 44BPYH[•] ($\lambda_{max}=365nm, 530nm$) ($pKa(44BPY^{\bullet-}/44BPYH^{\bullet})>14$ [59]). La réaction résulte d'un transfert d'électron initial suivi de la protonation par le radical cation TEA^{•+} de l'amine :



Ces mécanismes de photoréduction sont similaires à ceux établis dans le cas de la photoréduction des cétones aromatiques par les amines (cf chapitre 1, paragraphe II-3).

Pour l'étude de la photoréduction de la 4,4'-bipyridine adsorbée dans les zéolithes étudiées, quelques remarques préliminaires s'imposent. D'après le spectre d'absorption UV-visible de l'état fondamental, il n'y a pas formation apparente d'un complexe de transfert de charge entre l'amine et la 4,4'-bipyridine dans le réseau zéolithique. De plus, nous n'assistons pas au transfert d'un électron du DABCO ou le TEA vers la zéolithe sous excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, 4mJ/cm^2) dans le cas d'un échantillon où seule l'amine est adsorbée.

- coadsorption 44BPY-DABCO dans FAU

La bipyridine et l'amine sont coadsorbées dans la zéolithe purement silicique FAU au taux de 4 molécules de 4,4'-bipyridine et 16 molécules de DABCO par maille unitaire. Le spectre d'absorption transitoire de ce système obtenu par excitation à 248nm est présenté en figure 20. Il est caractéristique d'une espèce transitoire unique présentant deux maxima d'absorption à 370nm et 530nm. Cette espèce est attribuée au radical anion $44\text{BPY}^{\bullet-}$, espèce attendue à l'issue du mécanisme de photoréduction de la 4,4'-bipyridine par le DABCO. Cependant, les intensités relatives des bandes de l'ultraviolet et du visible sont différentes de celles observées pour le radical anion en solution mais aucune explication à cette observation ne peut être proposée, hormis la différence de milieu.

Les signaux transitoires aux maxima caractéristiques du radical anion intrazéolithe sont présentés en figure 21 et obéissent à une combinaison de second et de premier ordre. La contribution d'ordre 2 est très majoritaire (80%, $t_2=1\mu\text{s}$) et correspond au processus de recombinaison directe des espèces $44\text{BPY}^{\bullet-}$ et $\text{DABCO}^{\bullet+}$ à proximité immédiate dans le volume poreux. L'ordre 1 (20%, $t_1=120\mu\text{s}$) est relatif à un processus de recombinaison indirect de ces deux espèces par l'intermédiaire du réseau zéolithique.

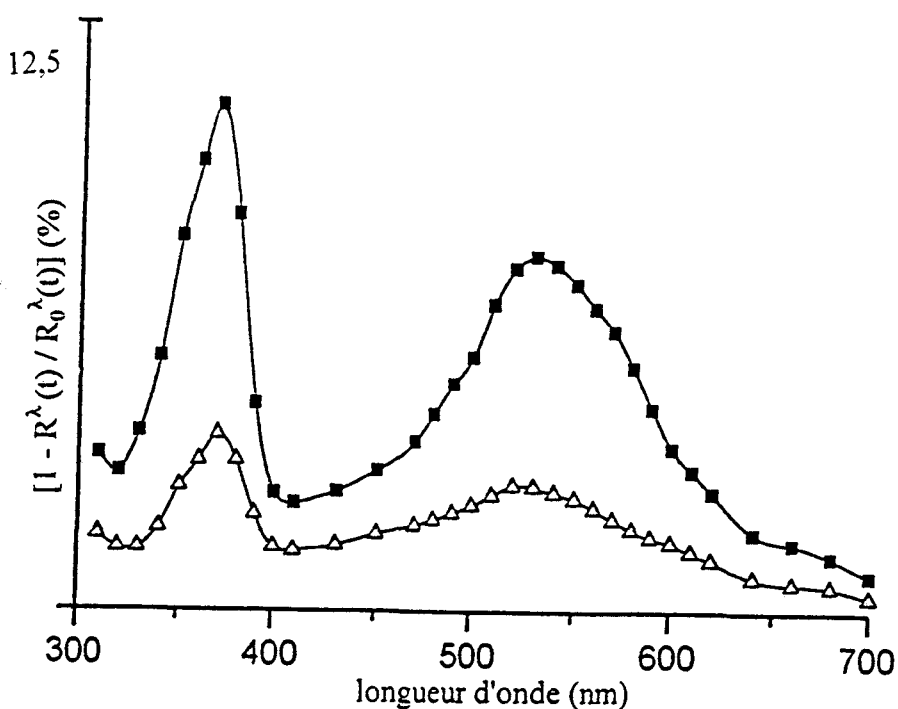


figure 20: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec le DABCO dans FAU (4 44BPY- 16 DABCO par maille unitaire) à $t=1\mu\text{s}$ (■) et $t=16\mu\text{s}$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

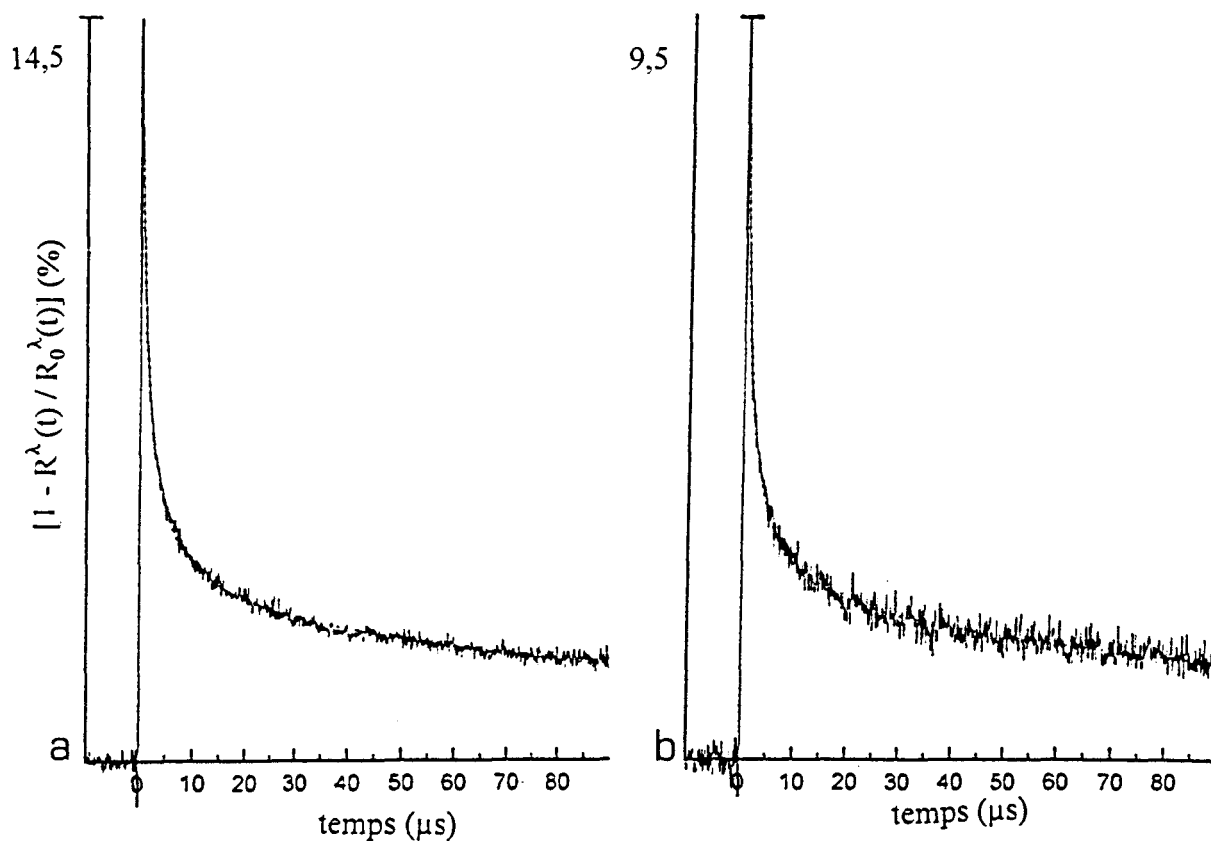


figure 21: Déclins cinétiques à 370nm (a) et 530nm (b) et courbes calculées d'ordres 1 et 2 de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec le DABCO dans FAU (4 44BPY-16 DABCO par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

- coadsorption 44BPY-DABCO dans Na₅₆FAU

La coadsorption de la 4,4'-bipyridine avec le DABCO dans la faujasite aluminée Na₅₆FAU est menée avec une composition identique au système précédent soit 4 molécules de bipyridine et 16 molécules d'amine par maille unitaire. La figure 22 présente les spectres d'absorption transitoire aux temps $t=1\mu s$ et $t=16\mu s$ après irradiation laser à 248nm.

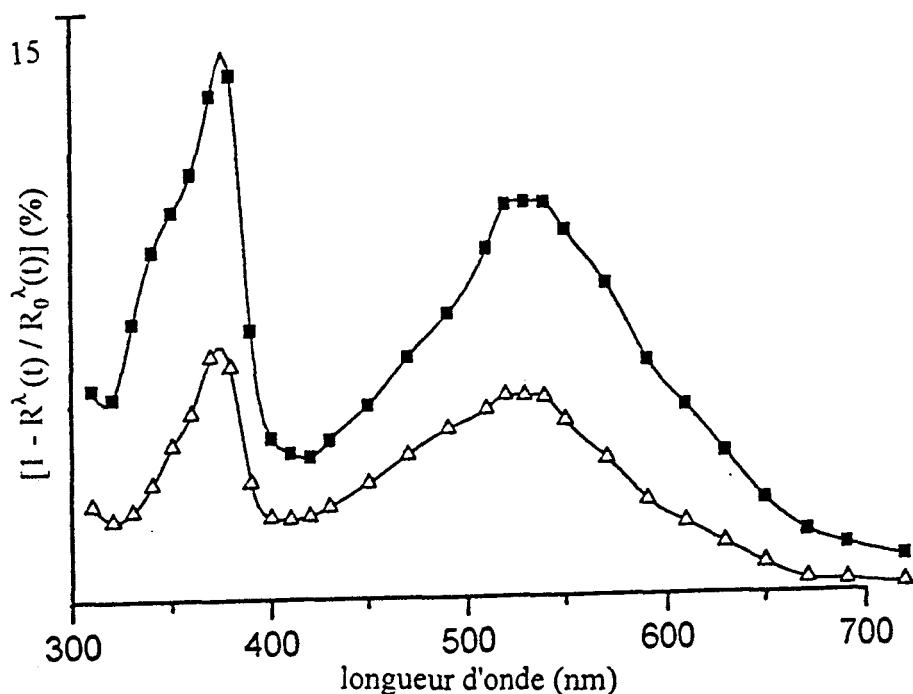


figure 22: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec le DABCO dans $Na_{56}FAU$ (4 44BPY- 16 DABCO par maille unitaire) à $t=1\mu s$ (■) et $t=16\mu s$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, 4mJ/cm²).

L'analyse cinétique indique la présence d'une espèce transitoire majoritaire dans le domaine du visible, espèce attribuée au radical anion ($\lambda_{max}=375nm$, 530nm), tandis qu'une contribution observée à temps court ($t=1\mu s$) est attribuée au premier état T_1 ($\lambda_{max}=350nm$). Cependant, l'intensité relative de la bande d'absorption $\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$ (530nm) du radical anion intrazéolithe est considérablement augmentée par rapport à celle de la transition $\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$ (375nm), phénomène déjà constaté pour le radical anion obtenu par photoréduction par le DABCO dans la zéolithe FAU.

Dans le cas de la coadsorption de 8 molécules de 4,4'-bipyridine et de 8 molécules de DABCO par maille unitaire dans la structure Na_{56}FAU , le spectre d'absorption transitoire observé est similaire à celui obtenu pour la 4,4'-bipyridine adsorbée dans la zéolithe de même nature en l'absence de l'amine coadsorbée (spectre non présenté). Cette observation est faite sur la base des intensités relatives des absorptions $\Pi_7 \leftarrow \Pi_6$ et $\Pi_{10} \leftarrow \Pi_7$ et implique que le mécanisme de photoréduction par transfert d'électron de la part de l'amine est inefficace dans le cas de la composition moyenne 1/1 par supercage. Ce résultat vérifie la tendance pour les molécules de même nature à s'associer dans une même supercage, tendance mise en évidence lors de la simulation par la méthode Monte Carlo dans l'état fondamental.

- coadsorption 44BPY-TEA dans Na_{56}FAU

Le système de coadsorption de la 4,4'-bipyridine avec la triéthylamine dans Na_{56}FAU est de 4 molécules de bipyridine et 8 molécules de TEA par maille unitaire. Le spectre d'absorption transitoire obtenu à $t=16\mu\text{s}$ après irradiation laser à 248nm présente deux maxima d'absorption à 365nm et 530nm dont les intensités relatives sont différentes de celles observées dans le cas de la formation du radical anion $44\text{BPY}^{\bullet-}$ en présence de DABCO dans la zéolithe de même nature (figure 23). Ce spectre transitoire est attribué au radical neutre 44BPYH^{\bullet} , espèce légitimement attendue en présence de TEA d'après le processus de photoréduction mis en évidence en solution [57]. La contribution du premier état triplet est observée à $t=1\mu\text{s}$ sous la forme d'un épaulement dans l'ultraviolet vers 350nm.

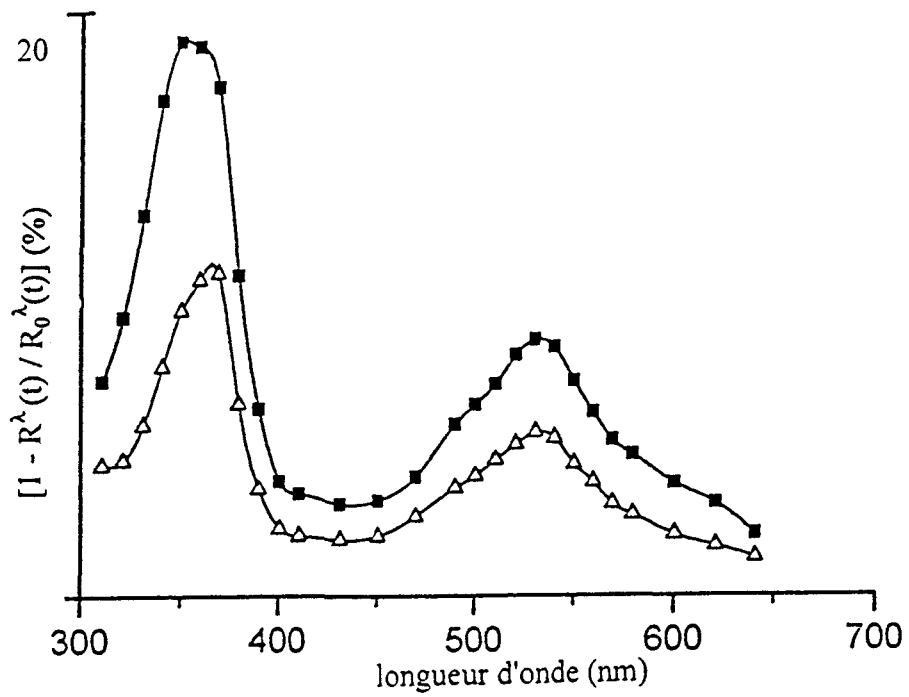


figure 23: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec TEA dans $Na_{56}FAU$ (4 44BPY-8 TEA par maille unitaire) à $t=1\mu s$ (■) et $t=16\mu s$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

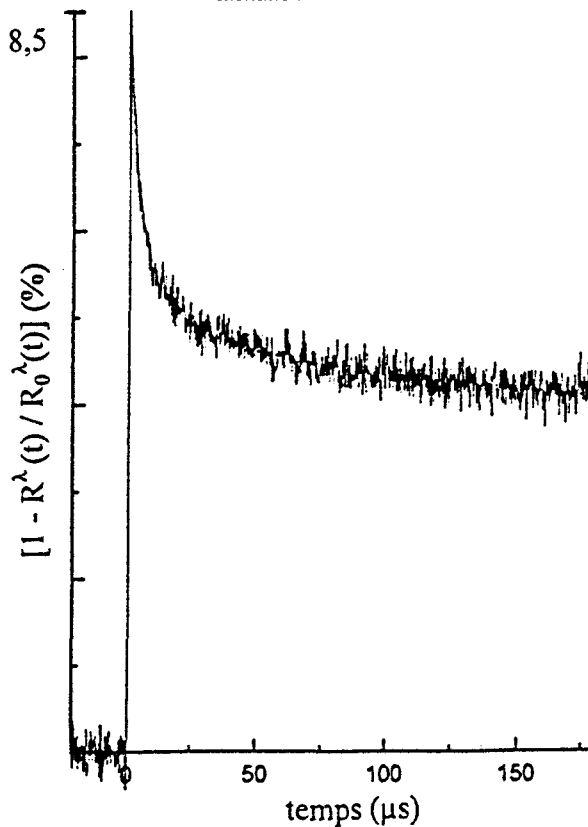
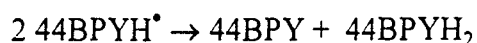


figure 24: Déclin cinétique à 530nm et courbe calculée d'ordres 1 et 2 de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec TEA dans $Na_{56}FAU$ (4 44BPY-8 TEA par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation}=248nm$, 20-30ns, $4mJ/cm^2$).

Le signal transitoire à 530nm représentatif de l'espèce radicalaire 44BPYH[•] est reproduit par une combinaison de second et de premier ordre en proportion équivalente dont les demi-vies respectives sont estimées à 4μs et une milliseconde environ (figure 24). La cinétique d'ordre 2 est probablement relative au processus de dismutation :



II-3- La 4,4'-bipyridine coadsorbée avec les alcools

En solution alcoolique, la photolyse de la 4,4'-bipyridine mène à la formation du radical neutre 44BPYH[•] ($\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}, 530\text{nm}$) par transfert direct d'un atome d'hydrogène du solvant vers les premiers états excités singulet et triplet de la bipyridine. L'espèce 44BPYH₂^{+•} résulte du transfert de proton de la part d'une seconde molécule d'alcool vers le radical neutre 44BPYH[•], ce mécanisme étant gouverné par l'équilibre acido-basique entre les espèces 44BPYH[•] et 44BPYH₂^{+•} [57,60].

La coadsorption du méthanol et de la 4,4'-bipyridine dans la faujasite Na₅₆FAU est effectuée à raison de 4 molécules de bipyridine pour 32 molécules d'alcool. Les spectres d'absorption transitoire obtenus sous irradiation laser (248nm, 20-30ns, 4mJ/cm²) mettent en évidence la présence du premier état triplet T₁ ($\lambda_{\text{max}} = 340\text{nm}$) et du radical neutre 44BPYH[•] ($\lambda_{\text{max}} = 370\text{nm}, 540\text{nm}$) (figure 25). Ce dernier disparaît selon deux processus, l'un du premier ordre, majoritaire, l'autre du second ordre, respectivement caractérisés par des temps de demi-vie de 400μs et 9μs (figure 26). Contrairement au mécanisme de photoréduction observé en solution en présence de méthanol, la formation de l'espèce 44BPYH₂^{+•} n'est pas constatée dans la faujasite aluminée. Cette observation peut s'expliquer :

- soit par une perturbation des propriétés acido-basiques du couple $44\text{BPYH}^{\bullet}/44\text{BPYH}_2^{+\bullet}$ due au réseau zéolithique,
- soit par un nombre insuffisant de molécules de méthanol au voisinage de 44BPYH^{\bullet} .

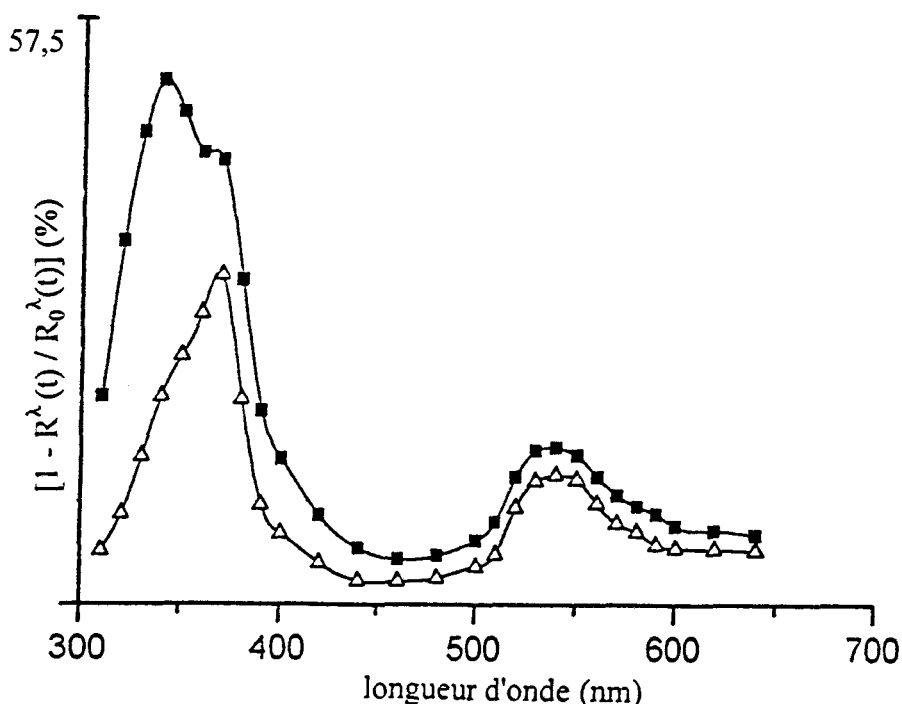


figure 25: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine coadsorbée avec le MeOH dans la structure Na_{56}FAU à $1\mu\text{s}$ (■) et $16\mu\text{s}$ (Δ) (4 44BPY-32 MeOH par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

De manière analogue aux études précédentes, l'introduction d'un solvant dans le volume poreux de la zéolithe conduit à une exaltation du signal transitoire. A $t=1\mu\text{s}$, celui-ci est respectivement égal à 20% et 60% environ en l'absence et en la présence de l'alcool pour un même taux d'adsorption en 4,4'-bipyridine.

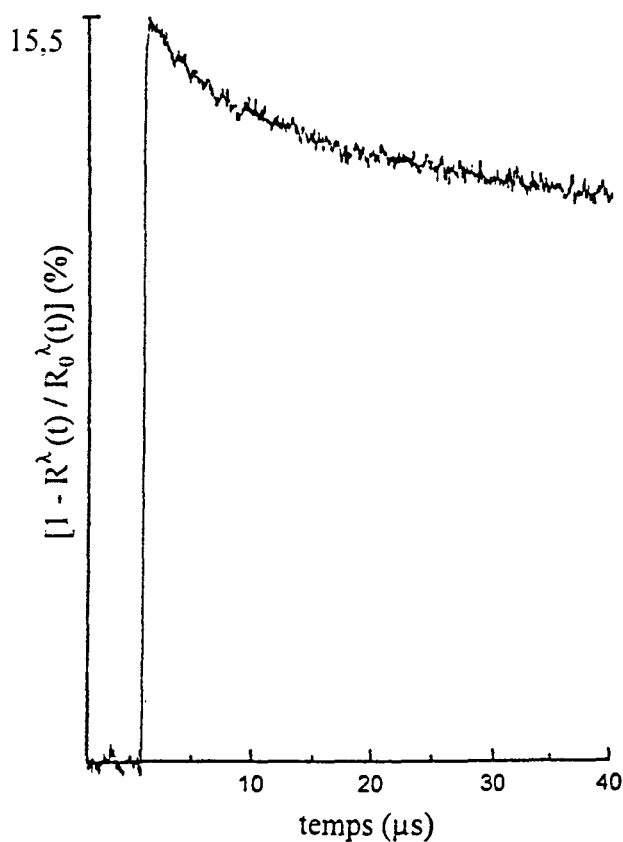


figure 26: Déclin cinétique à 540nm et courbe calculée d'ordres 1 et 2 de la 4,4'-bipyridine coadsorbée dans Na_{56}FAU en présence de MeOH (4 44BPY-32 MeOH par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

II-4- La 4,4'-bipyridine adsorbée dans H_{56}FAU

Lors de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans la zéolithe échangée au proton H_{56}FAU , les résultats de spectroscopie vibrationnelle dans l'état fondamental nous indiquent la formation majoritaire de l'espèce N-monohydrogène notée 44BPYH^+ . En solution, le pKa du couple ($44\text{BPYH}_2^{2+}/44\text{BPYH}^+$) est estimé à 3,2 [61].

Les spectres transitoires obtenus par excitation à 248nm du système 4,4'-bipyridine- H_{56}FAU (8 molécules par maille unitaire) sont présentés en figure 27. La

décroissance du spectre est homothétique dans le temps sur l'ensemble du domaine spectral étudié et nous permet de conclure à la présence d'une espèce transitoire unique. Celle-ci est caractérisée par une première bande d'absorption dans l'ultraviolet ($\lambda_{\text{max}}=380\text{nm}$, épaulement à 360nm) et par une seconde bande large dans la région du visible ($\lambda_{\text{max}}=550\text{nm}$ et 590nm , épaulement à 640nm). L'identification du radical $44\text{BPYH}_2^{+\bullet}$ est sans ambiguïté étant donnée l'analogie avec le spectre de cette même espèce obtenue en solution [58] (pKa ($44\text{BPYH}_2^{+\bullet}/44\text{BPYH}^{\bullet}$)= $10,5$) [62]. Les déclins cinétiques des différentes longueurs d'onde caractéristiques de l'espèce intrazéolithe sont reproduits par deux mécanismes de désexcitation, l'un de premier ordre, l'autre de second ordre (figure 28).

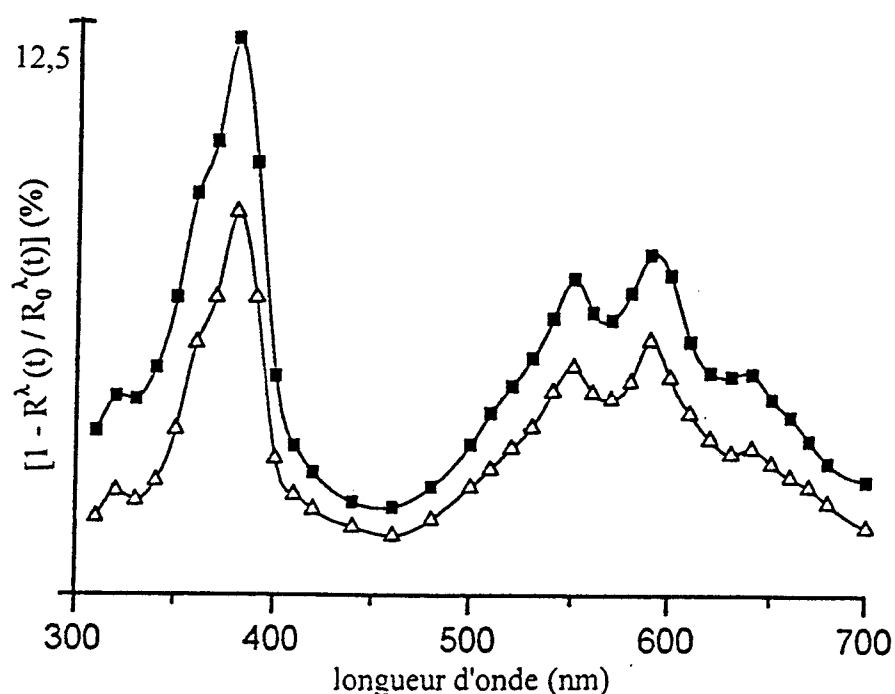


figure 27: Spectres d'absorption transitoire de la 4,4'-bipyridine dans $H_{56}\text{FAU}$ (8 molécules par maille unitaire) à $t=1\mu\text{s}$ (■) et $t=16\mu\text{s}$ (Δ) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, $20\text{-}30\text{ns}$, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

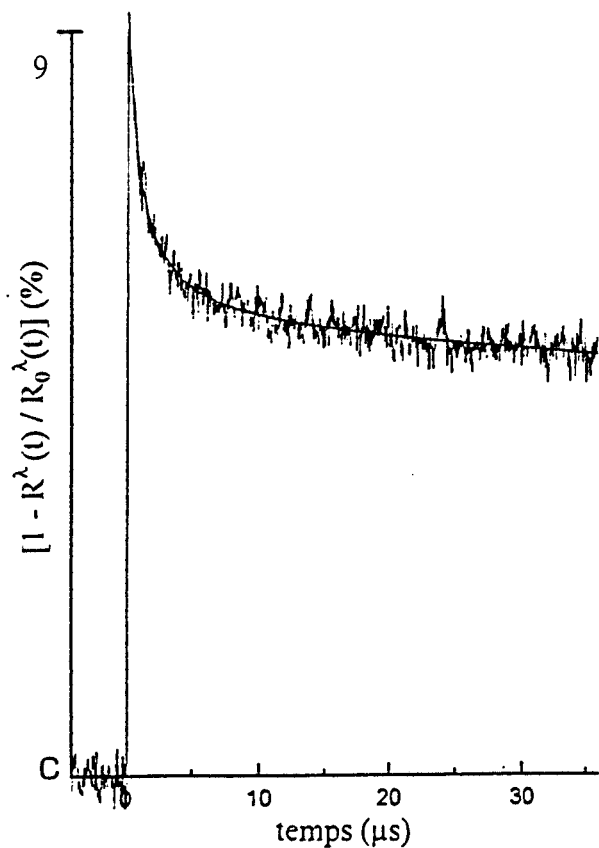
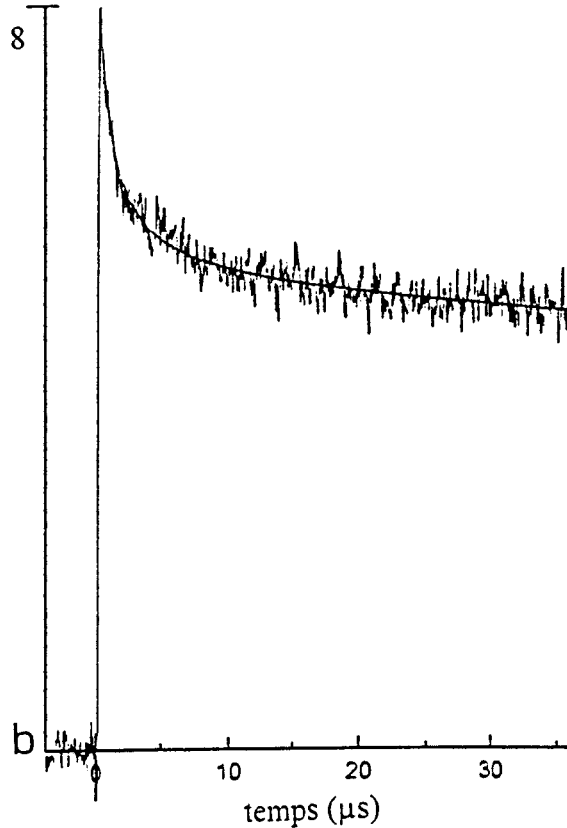
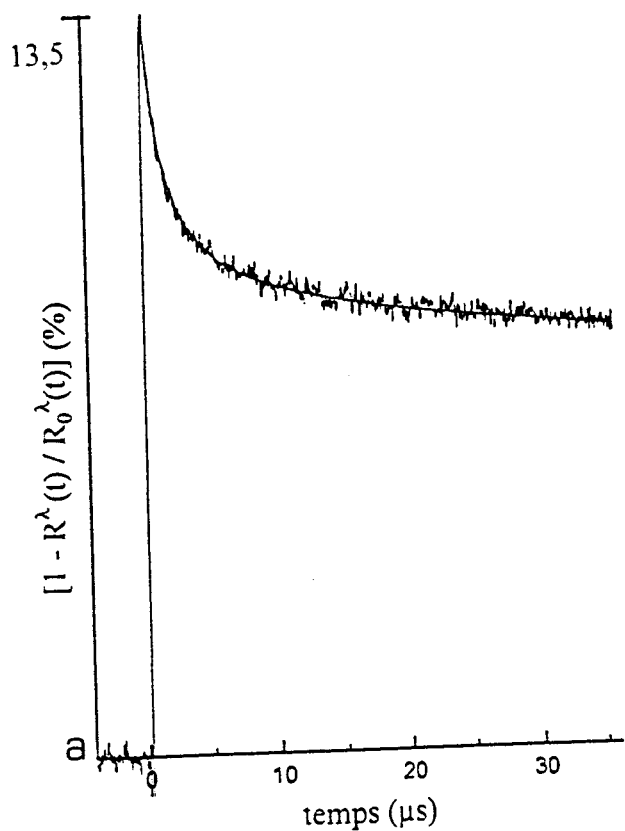
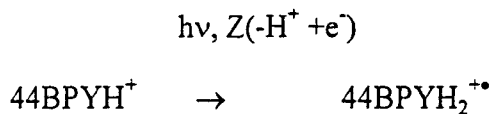


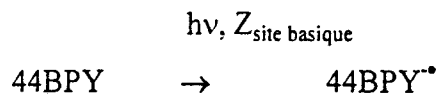
figure 28: Déclins cinétiques à 380nm (a), 550nm (b) et 590nm (c) et courbes calculées d'ordres 1 et 2 de la 4,4'-bipyridine adsorbée dans $H_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire) après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 248\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Le mécanisme de photoréduction observé consiste globalement au transfert d'un atome d'hydrogène et correspond vraisemblablement à un don de proton et d'électron de la part de la zéolithe H₅₆FAU :

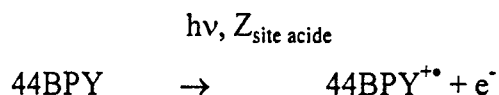


II-5- Conclusion

Quelle que soit la composition de la faujasite étudiée Na_nFAU (n=0, 56, 85) et K₅₆FAU, la photolyse laser à 248nm (20-30ns, 4mJ/cm²) conduit à la formation du radical anion 44BPY^{•-} et montre le comportement photoréducteur général du matériau zéolithique :



Dans le cas particulier de la faujasite purement silicique, le comportement mixte donneur/accepteur d'électron de la faujasite serait mis en évidence par la formation des espèces radical anion et radical cation de la 4,4'-bipyridine. Ce dernier résulterait de la photoionisation de la molécule selon :



Le premier état triplet formé par conversion inter-système S₁ → T₁ est quant à lui systématiquement observé.

En présence des amines DABCO et TEA, les espèces transitoires formées dans le volume poreux sont identiques aux produits de photoréduction de la 4,4'-bipyridine obtenus

en solution. Le mécanisme de photoréduction proposé implique la formation d'une paire d'ions géminée transitoire et peut être schématisée selon :

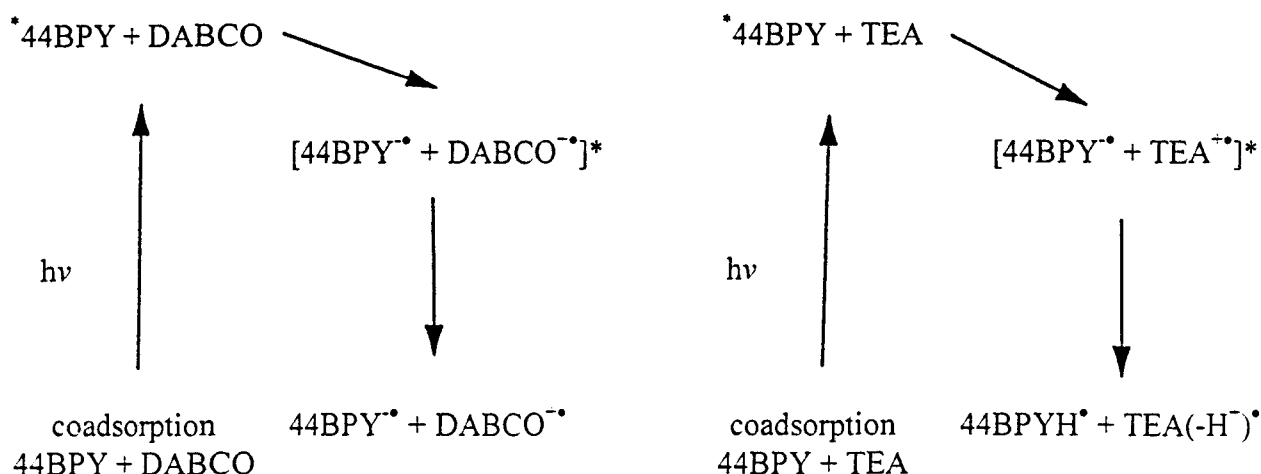


schéma 4: diagramme d'énergie du transfert électronique photoinduit DABCO-4,4'-bipyridine et TEA-4,4'-bipyridine.

Dans le cas de la coadsorption avec le méthanol, le processus de photoréduction s'arrête au stade de la formation du radical neutre 44BPYH^{\bullet} dans la structure zéolithique tandis que la forme diprotonée $44\text{BPYH}_2^{\bullet+}$ est observée en solution méthanolique.

Enfin, la structure faujasite échangée au proton H_{56}FAU intervient en tant que photoréducteur (don global d'atome d'hydrogène, $\text{H}^+ + \text{e}^-$) dans le processus de formation de l'espèce $44\text{BPYH}_2^{\bullet+}$ à partir de l'espèce 44BPYH^{\bullet} . Le mécanisme proposé en solution est tout à fait différent puisqu'il implique un transfert d'électron de la part du contre-ion à partir du dication 44BPYH_2^{2+} .

IV- La benzophénone

La benzophénone a fait l'objet de nombreuses études quant à son comportement photochimique en solution. Plus récemment, des études par absorption transitoire en réflexion diffuse concernent la molécule à l'état solide massique [63] et adsorbée sur la silice [64,65].

Dans nos conditions d'excitation ($\lambda_{\text{excitation}}=351\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$), l'irradiation laser de la benzophénone à l'état solide massique polycristallin conduit à la formation d'une espèce unique caractérisée par un maximum d'absorption à 530nm (figure 29). Celle-ci est attribuée au premier état triplet T_1 ($n\pi^*$) par analogie avec le spectre d'absorption $T_n \leftarrow T_1$ de la benzophénone en solution ($\lambda_{\text{max}}=317\text{nm}$, 526nm dans le trichloro trifluoro éthane) [66].

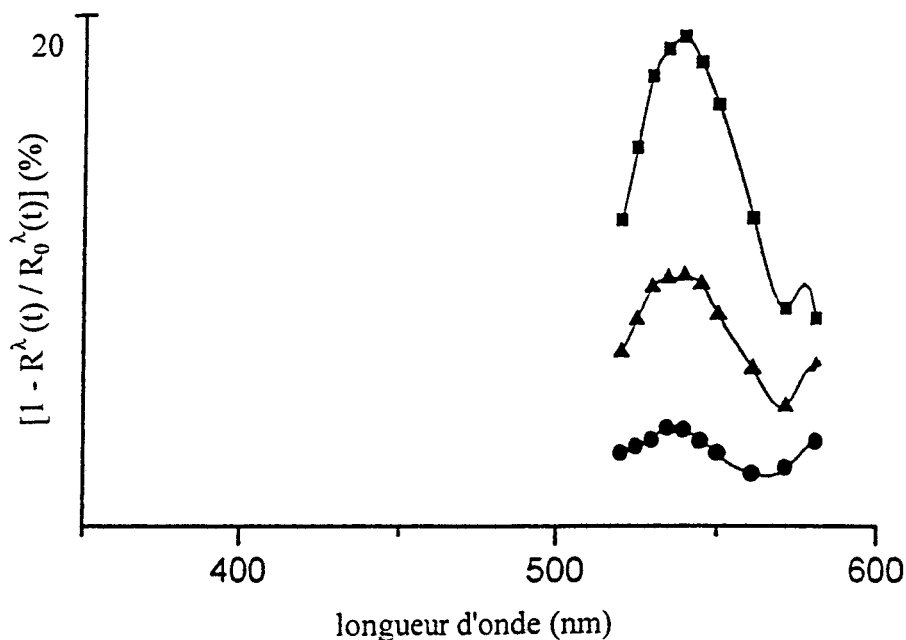


figure 29: Spectres d'absorption transitoire de la benzophénone solide microcristalline à 0,5μs (■), 1,5μs (▲) et 5μs (●) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=351\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Ces résultats sont en accord avec l'étude effectuée sur monocristal en mode transmission ($\lambda_{\max}^{T_n \leftarrow T_1} = 540\text{nm}$) [67] et les travaux de Wilkinson et al. menés sur solide microcristallin en réflexion diffuse ($\lambda_{\max}^{T_n \leftarrow T_1} = 540\text{nm}$) ($\lambda_{\text{excitation}} = 354\text{nm}$, 20ns, 40mJ/pulse) [63]. Dans notre expérience, la disparition de l'état T_1 peut être reproduite par une décroissance de second ordre, indication d'un processus d'annihilation triplet-triplet dont la demi-vie est estimée à 1 μs (figure 30).

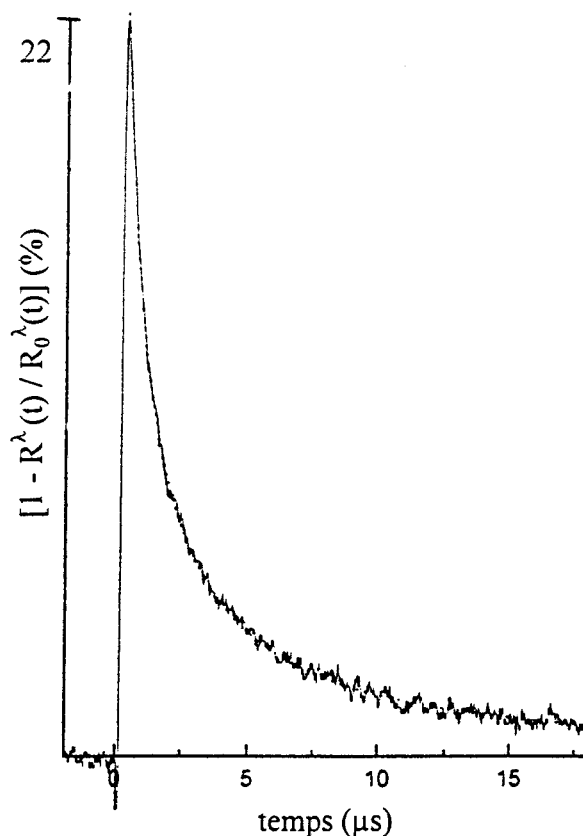


figure 30: Déclin cinétique à 530nm et courbe théorique d'ordre 2 de la benzophénone solide microcristallin après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}} = 351\text{nm}$, 20-30ns, 4mJ/cm²).

La photolyse de la benzophénone adsorbée dans la faujasite aluminée Na₅₆FAU (8 molécules par maille unitaire) est menée dans les mêmes conditions d'excitation que le solide microcristallin. Les spectres d'absorption transitoire aux temps $t=0,3\mu\text{s}$, $0,45\mu\text{s}$, $0,7\mu\text{s}$ et $3\mu\text{s}$ après irradiation laser sont présentés sur la figure 31.

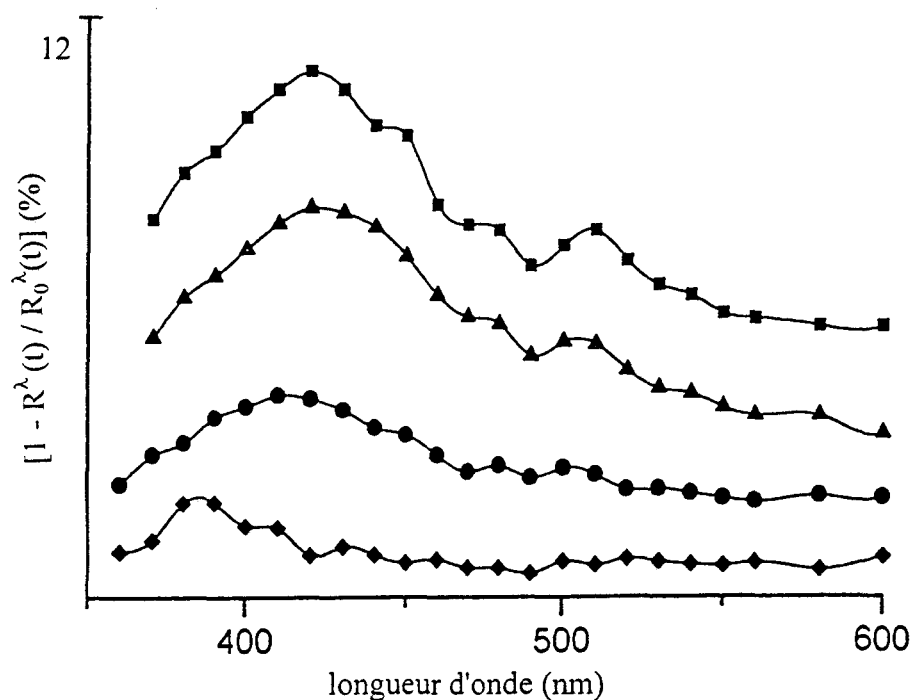
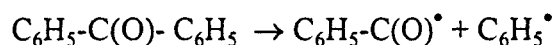


figure 31: Spectres d'absorption transitoire de la benzophénone adsorbée dans $Na_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire) à $0,3\mu s$ (\blacksquare), $0,45\mu s$ (\blacktriangle), $0,7\mu s$ (\bullet) et $3\mu s$ (\blacklozenge) après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 351nm$, $20-30ns$, $4mJ/cm^2$).

L'analyse de l'évolution temporelle des spectres transitoires met en évidence la présence de trois espèces absorbantes sur le domaine spectral 350-600nm. L'absorption vers 500-510nm est attribuée au premier état triplet T_1 . Celui-ci est rapidement désactivé ($t_{2,2} = 0,5\mu s$). Une contribution spectrale à 420nm est observée sur les spectres d'absorption transitoire aux temps courts. Au vu des caractéristiques spectrales des intermédiaires réactionnels de la benzophénone en solution, l'espèce responsable de cette absorption ne peut être identifiée. Enfin, à temps longs ($t \geq 3\mu s$), un maximum d'absorption est observé à

380-390nm. Il pourrait être attribué au radical benzoyle $C_6H_5-C(O)^\bullet$ [68], espèce provenant de la coupure homolytique de la benzophénone selon :



Cette attribution semble peu probable. En effet, le photoclivage de la benzophénone n'est pas observé en solution du fait de la force de la liaison cycle-carbonyle. De plus, la coupure homolytique du benzile adsorbé dans la même faujasite sous les mêmes conditions d'irradiation laser n'est pas mise en évidence (cf paragraphe suivant) tandis que le mécanisme est constaté en solution. Néanmoins, s'il a lieu dans la structure zéolithique, le photoclivage résulte vraisemblablement d'un processus multiphotonique.

V- Le benzyle

La figure 32 présente les spectres d'absorption transitoire du benzyle microcristallin obtenus aux temps $t=1\mu\text{s}$, $4\mu\text{s}$ et $32\mu\text{s}$ après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=351\text{nm}$, $20\text{-}30\text{ns}$, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$) sur le domaine $430\text{-}650\text{nm}$. La décroissance homothétique dans le temps nous assure de la présence d'une espèce transitoire unique caractérisée par un maximum d'absorption principal vers $490\text{-}500\text{nm}$ et une seconde absorption à $610\text{-}620\text{nm}$. Ces caractéristiques spectrales sont spécifiques de l'état T_1 ($n\pi^*$) du fait de l'analogie présentée avec l'absorption $T_n \leftarrow T_1$ du benzyle observée en solution ($\lambda_{\text{max}}^{T_n \leftarrow T_1} = 480\text{nm}$ dans l'acétonitrile [69], 470nm dans le benzène [70]) et en accord avec les études d'absorption transitoire à l'état solide ($\lambda_{\text{max}}^{T_n \leftarrow T_1} = 510\text{nm}$) [67,71].

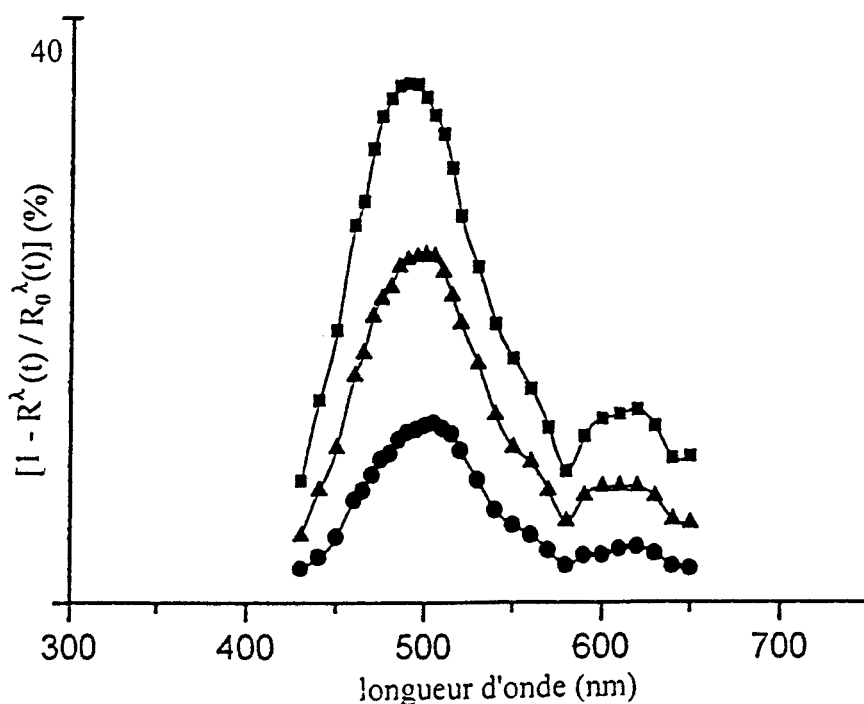


figure 32: Spectres d'absorption transitoire du benzyle solide microcristallin à $1\mu\text{s}$ (■), $4\mu\text{s}$ (▲) et $16\mu\text{s}$ (●) après excitation laser ($\lambda_{\text{excitation}}=351\text{nm}$, $20\text{-}30\text{ns}$, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Le déclin cinétique transitoire à 500nm caractéristique de l'état T_1 peut être reproduit par une combinaison d'ordres 1+2 (second ordre 35%, $t_{1/2,2}=10\mu\text{s}$, premier ordre 65%, $t_{1/2,1}=30\mu\text{s}$) (figure 33). Pour comparaison, la durée de vie du premier état triplet T_1 est de l'ordre de la microseconde à température ambiante dans un solvant peu polaire [70,72].

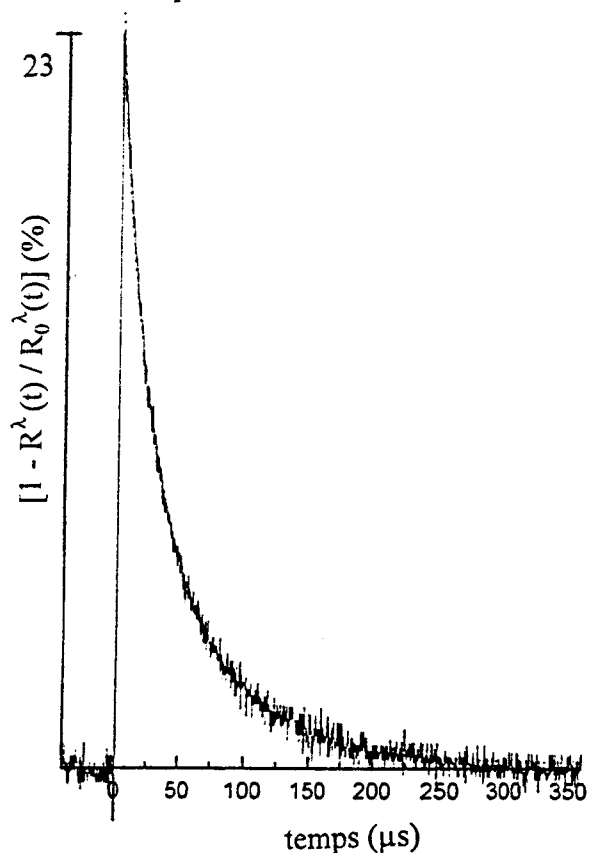


figure 33: Déclin cinétique à 500nm et courbe calculée d'ordres 1+2 du benzile solide microcristallin après excitation laser ($\lambda_{excitation}=351\text{nm}$, 20-30ns, $4\text{mJ}/\text{cm}^2$).

L'expérience d'absorption transitoire du benzile adsorbé dans la faujasite aluminée Na_{56}FAU (8 molécules par maille unitaire) est menée dans les mêmes conditions d'excitation que le solide microcristallin. Les spectres d'absorption électronique obtenus sont représentatifs d'une espèce absorbante majoritaire caractérisée par un maximum d'absorption à 500nm et attribuée sans ambiguïté à l'état T_1 (figure 34). La contribution d'une seconde espèce est observée à temps longs vers 400nm mais ne peut être attribuée raisonnablement à une espèce photochimique connue de la molécule de benzile.

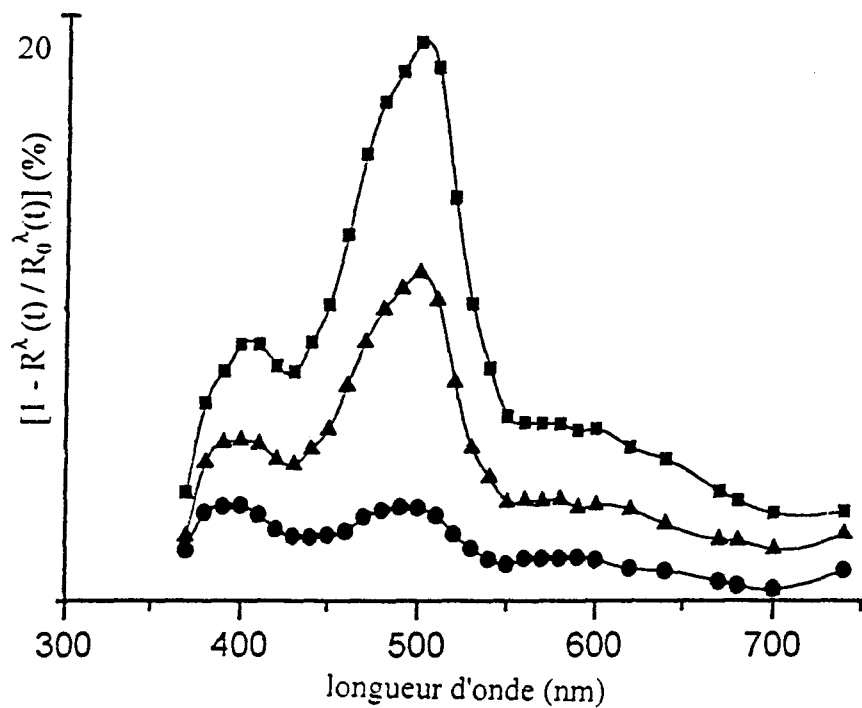


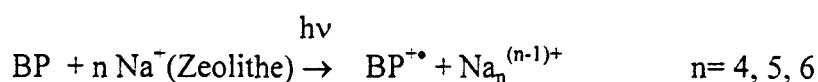
figure 34: Spectres d'absorption transitoire du benzène adsorbé dans $Na_{56}FAU$ (8 molécules par maille unitaire) à 1 μ s (\blacksquare), 4 μ s (\blacktriangle) et 16 μ s (\bullet) après excitation laser ($\lambda_{excitation} = 351\text{nm}$, 20-30ns, 4mJ/cm²).



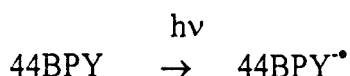
11
12
13

Conclusion

Le comportement photophysique ($\lambda_{\text{excitation}}=248\text{nm}$, 20-30ns) du biphényle et des 2,2'- et 4,4'-bipyridines piégées dans le volume poreux des faujasites est étudié en fonction de la composition du réseau Na_nFAU ($n=0, 56, 85$). Dans le cas de l'adsorption du biphényle dans la faujasite purement silicique, seul l'état triplet T_1 de la molécule est observé. Dans les faujasites possédant des cations extra-réseaux, nous assistons à la formation du premier état triplet T_1 et du radical cation du biphényle ($\text{BP}^{+\bullet}$). L'électron photo-éjecté lors de la photo-ionisation peut être piégé par le réseau zéolithique (Na_{85}FAU) ou intercepté par une molécule neutre de biphényle pour conduire à la formation du radical anion ($\text{BP}^{\bullet-}$) (Na_{56}FAU). Dans le cas des bipyridines, le comportement général de chacune des molécules est identique quelle que soit la composition de la faujasite étudiée : la photolyse laser conduit uniquement à la formation du premier état triplet T_1 de la 2,2'-bipyridine tandis que l'état T_1 et le radical anion de la 4,4'-bipyridine ($44\text{BPY}^{\bullet-}$) sont tous deux détectés. Par conséquent, les zéolithes faujasites sont susceptibles de présenter un caractère mixte donneur/accepteur d'électron. Le rôle d'accepteur d'électron est mis en évidence dans le cas du biphényle selon :



tandis que le rôle de donneur d'électron s'exprime vis à vis de la 4,4'-bipyridine :



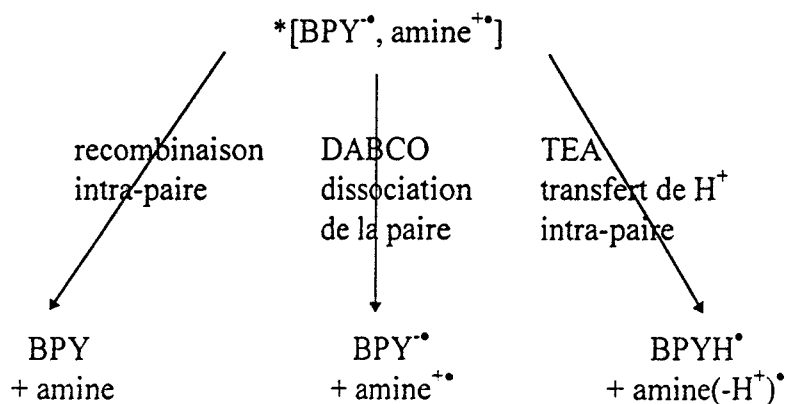
Ainsi, le premier état triplet T_1 de chaque molécule formé par conversion inter-système $S_1 \rightarrow T_1$ est systématiquement observé dans le volume poreux des faujasites Na_nFAU ($n=0, 56, 85$). Parallèlement, nous assistons à la conservation de la tendance vis à vis de l'oxydo-réduction des différentes molécules organiques telle qu'elle est constatée en solution : oxydation du

des différentes molécules organiques telle qu'elle est constatée en solution : oxydation du biphényle ($BP^{+\bullet}$) et réduction de la 4,4'-bipyridine ($44BPY^{\bullet}$). Toutefois, la modulation des potentiels d'oxydation des espèces piégées par le matériau zéolithique est fonction du rapport Si/Al : la photo-ionisation du biphényle n'est pas constatée dans la structure désaluminée mais devient effective dans les zéolithes aluminées dont le champ électrostatique intra-cavité est grand du fait de la présence des cations extra-réseau.

L'adsorption dans la faujasite échangée au proton $H_{56}FAU$ est envisagée pour les hétérocycles azotés. La zéolithe intervient alors en tant que photoréducteur dans le processus de formation des radicaux $22BPYH_2^{+\bullet}$ et $44BPYH_2^{+\bullet}$ à partir des espèces N-mono ou N,N'-diprotonée des bipyridines.

L'étude de la réactivité des 2,2'- et 4,4'-bipyridines (BPY) envers les photoréducteurs est menée principalement par la coadsorption du méthanol et des amines DABCO et TEA dans la faujasite $Na_{56}FAU$.

- en présence des amines, les espèces transitoires formées dans le volume poreux sont identiques aux produits de photoréduction des bipyridines obtenus en solution. L'hypothèse de la paire d'ions géminée transitoire est retenue et le mécanisme de photoréduction proposé peut être schématisé selon :



De manière identique à un solvant polaire, la zéolithe participe au processus de photoréduction en assurant la séparation des charges (radical cation à proximité des sites acides de la surface intra-cavité, radical anion à proximité des sites basiques) et en s'opposant ainsi à la recombinaison intra-paire immédiate des deux partenaires.

- en présence du méthanol dans la faujasite Na_{56}FAU , le processus de photoréduction de la 2,2'-bipyridine s'avère peu efficace dans nos conditions expérimentales tandis qu'il s'arrête au stade de la formation du radical neutre 44BPYH^\bullet dans le cas de la 4,4'-bipyridine.

La photolyse à 351 nm de la benzophénone et du benzile adsorbés dans la faujasite Na_{56}FAU conduit à la formation de l'état triplet T_1 et d'espèces transitoires dont les propriétés spectroscopiques ne peuvent pas être reliées à celles des intermédiaires réactionnels de ces molécules en solution. La photochimie de ces deux composés semble donc différente en milieu confiné et en solution. Il n'est pas possible, sans expérimentations supplémentaires, de proposer un mécanisme des processus photophysiques et photochimiques observés dans le volume zéolithique. Toutefois, à l'état solide pur, l'étude de photolyse laser et absorption transitoire par réflexion diffuse de la benzophénone et du benzile à l'état microcristallin est l'une des premières tentatives réussies sur des échantillons opaques [63,71]. La reproduction des résultats de ces expériences constituent pour nous un test de validation et d'optimisation de notre montage expérimental par réflexion diffuse.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] Auerbach S.M., Metiu H.I., *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 3753
- [2] Land E. J., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1968**, 305, 457
- [3] Kato C., Hamagushi H., Tasumi M., *Chem. Phys. Lett.*, **1985**, 120, 183
- [4] Takahashi C., Maeda S., *Chem. Phys. Lett.*, **1974**, 24, 4, 589
- [5] Hamaguchi H., "Vibrational Spectra and Structure", édité par Durig J.E., Elsevier, Amsterdam, **1987**, 16, 227
- [6] Ramsay I.A., Munro I.H., *The triplet State*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, **1967**, 415
- [7] Heinzelmann W., Labhart H., *Chem. Phys. Lett.*, **1969**, 4, 20
- [8] Berlman I.S., *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 3085
- [9] Lewis G. N., Kasha M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 2100
- [10] Orloff M. K., Brinens J. S., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 3999
- [11] Hutchinson C. A., Kemple M. D., *J. Chem. Phys.*, **1981**, 74, 192
- [12] Wagner P.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2820
- [13] Matsunuma S., Yamagushi S., Hirose C., Maeda S., *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 1777.
- [14] Buntinx G., Benbouazza A., Poizat O., Guichard V., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 153, 279
- [15] Buntinx G., Poizat O., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 91, 2153
- [16] Ramamurthy V., *Chimia*, **1992**, 46, 359 et références citées
- [17] Arai S., Ueda H., Firestone R.F., Dorfman L.M., *J. Chem. Phys.*, **1969**, 50, 1072
- [18] Hiratsuka H., Sekiguchi K., Hatano Y., Tanizaki Y., Mori Y., *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 1185
- [19] Kasai P.H., *J. Phys. Chem.*, **1965**, 43, 3322
- [20] Kato C., Hamaguchi H., *Proceedings of the Fifteenth International Conference on Raman Spectroscopy*, édité par Stein P. et Asher S.A., **1996**, 2, 10
- [21] X. Liu, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 163
- [22] Hashimoto S., Mutoh T., Masuhara H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 3653
- [23] K.-K. Iu et J.K. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 506
- [24] Kinell P.-O., Lund A., Shimizu A., *J. Phys. Chem.*, **1969**, 73, 4175
- [25] Mao Y., Thomas J.K., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1992**, 88, 3079
- [26] Mao Y., Zhang G., Thomas J.K., *Langmuir*, **1993**, 9, 1299
- [27] Erikson R., Lund A., Lindgren M., *Chem. Phys.*, **1995**, 193, 89
- [28] Ruscic R., Kovac B., Klasinc L., Gusten H., *Z. Naturforsch.*, **1978**, 33a, 1006
- [29] Dutta P.K., Borja M., Ledney M., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1995**, 38, 239
- [30] Saini R. D., Dhanya S., Battacharyya P. K., *J. Photochem. Photobiol.*, **1988**, 43A, 91

- [31] Buntinx G., Poizat O., Valat P., Wintgens V., Righini R., Foggi P., *J. Chim. Phys.*, **1993**, 90, 1733
- [32] Dhanya S., Bhattacharyya P.K., *J. Photochem. Photobiol.*, **1990**, 54 A, 63
- [33] Mulazzani Q.G., Emmi S., Fuochi P.G., Venturi M., Hoffman M.Z., Simic M.G., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1582
- [34] Solar S., *Radiat. Phys. Chem.*, **1985**, 26, 109
- [35] Buntinx G., Naskrecki R., Poizat O., *J. Phys. Chem.*, *sous presse*
- [36] Yagi M., Makiguchi M., Ohnuki A., Suzuki K., Higuchi J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 22
- [37] Castellucci E., Angeloni L., Marconi G., Venuti E., Baraldi I., *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 1740
- [38] Harriman A., *J. Photochem.*, **1978**, 8, 205
- [39] Gondo Y., Kanda Y., Maki A. H., *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 3215
- [40] Yagi M., Deguchi Y., Shioya Y., Higuchi J., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 144, 412
- [41] Okabe N., Ikeyama T., Azumi T., *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 165, 24
- [42] Yagi M., Torii M., Yamauchi N., Kaneshima T., Higuchi J., *Chem. Phys. Lett.*, **1991**, 187, 604
- [43] König E., Kremer S., *Chem. Phys. Lett.*, **1970**, 5, 87
- [44] Scaiano J.C., Camara de Lucas N., Andraos J., Garcia H., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 233, 5
- [45] Noble B.C., Peacock R.D., *Spectrochim. Acta*, **1990**, 46A, 407
- [46] Hiratsuka H., Sekiguchi K., Tanizaki Y., Hatano Y., Mori Y., *Can. J. Chem.*, **1987**, 65, 1185
- [47] Kawashima H., Kato J., Shida T., *J. Raman Spectrosc.*, **1991**, 22, 187
- [48] Danzer G.D., Golus J.A., Strommen D.P., Kincaid J.R., *J. Raman Spectrosc.*, **1990**, 21, 3
- [49] Mulazzani Q.G., Emmi S., Fuochi P.G., Venturi M., Hoffman M.Z., Simic M.G., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 1582
- [50] Barker D. J., Cooney R. P., Summers L. A., *J. Raman Spectrosc.*, **1987**, 18, 443
- [51] Lu T., Cotton T. M., Birke R. L., Lombardi J. R., *Langmuir*, **1989**, 5, 406
- [52] Poizat O., Castella-Ventura M., Buntinx G., *Spectrosc. Lett.*, **1990**, 23, 701.
- [53] Poizat O., Buntinx G., Ventura M., Lautié M.F., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1245
- [54] Gould I.R., Ege D., Moser J.E., Farid S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 4290
- [55] Elisei F., Mazzucato U., Görner H., Schulte-Frohlinde D., *J. Photochem. Photobiol.*, **1989**, 50A, 209
- [56] Kihara H., Gondo Y., *J. Raman Spectrosc.*, **1986**, 17, 263
- [57] Poizat O., Buntinx G., *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **1993**, 48, n°3 et références citées
- [58] Poizat O., Ventura M., Buntinx G., *Spectrosc. Lett.*, **1990**, 23, 701
- [59] Fessenden R. W., Neta P., *Chem. Phys. Lett.*, **1973**, 18, 14
- [60] Poizat O., Buntinx G., Valat P., Wintgens V., Bridoux M., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5905
- [61] Lavalley D.K., Fleisher E.B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 2583

- [62] Simic M., Ebert M., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, **1971**, 3, 259
- [63] Wilkinson F., Willsher C.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1984**, 104, 272
- [64] Kasanis S., Azaramni A., Johnson L.J., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 4430
- [65] Turro N.J., Zimmt M.B., Gould I.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5826
- [66] Tsubomura H., Yamamoto N., Tanaka S., *Chem. Phys. Lett.*, **1967**, 1, 309
- [67] Morris J.M., Yoshihara K., *Mol. Phys.*, **1978**, 36, 993
- [68] Huggenberger C., Lipscher J., Fischer H., *J. Phys. Chem.*, **1980**, 84, 3467
- [69] Porter G., Windsor M., *Proc. Roy. Soc.*, **1958**, 245, 238
- [70] Das P.K., Mohapatra G.K., Bhattacharyya J., Bandopadhyay J., Bera S.C., *J. Photochem. Photobiol.*, **1987**, A40, 47
- [71] Wilkinson F., Willsher C.J., *Appl. Spectrosc.*, **1984**, 38, 897
- [72] Flamigni L., Brigelletti F., Dellonte S., Orlandi G., *J. Photochem.*, **1983**, 21, 237

CONCLUSION

Le comportement photophysique et photochimique de molécules organiques incluses dans les matériaux poreux et dans les zéolithes en particulier est susceptible d'être modifié par rapport à celui observé en solution. Ainsi, l'intérêt de tels matériaux pour la photodégradation ou pour le développement de synthèses plus sélectives en photochimie organique n'est plus à démontrer. Cependant, l'étude de la réactivité en milieu confiné est encore limitée à quelques cas et différentes questions peuvent être posées. Par exemple, quelles sont les conséquences des contraintes stériques et électrostatiques imposées par la cavité sur les molécules piégées ? Est-il possible de stabiliser des espèces très réactives ? La topologie du volume poreux peut-elle ralentir la migration des espèces ? Ou encore, dans le cas d'un processus de transfert de charge entre donneur et accepteur, est-il possible de parvenir à limiter le processus inverse de recombinaison ? Le travail présenté est une tentative de réponse à ces questions à l'aide de diverses techniques expérimentales et de simulation.

Les molécules étudiées, biphenyle, 2,2'- et 4,4'-bipyridines, benzophénone et benzile, présentent un comportement photophysique et photochimique particulièrement riche et déjà bien étudié en solution. Les zéolithes faujasites constituent un milieu poreux rigide très ouvert et géométriquement adapté à l'adsorption de telles molécules et à leur coadsorption en présence de molécules spectatrices ou photoréactives. De plus, les compositions envisageables du réseau zéolithique (Si/Al=1000, 2,43, 1,26) et la nature des cations de compensation de charge (Na^+ , K^+ , H^+), permettent de donner lieu à des environnements moléculaires très variés.

La caractérisation des espèces adsorbées dans l'état fondamental a été préalablement entreprise par spectroscopie et modélisation moléculaire dans le but de connaître les effets induits par le confinement et le champ intracavité auxquels sont soumises les molécules piégées. En l'absence de déterminations structurales par diffraction de neutrons ou de rayons X, la simulation de l'adsorption est un support appréciable à l'interprétation des résultats expérimentaux puisqu'elle fournit une image précise de la localisation des sites d'adsorption préférentiels ainsi que de l'organisation moléculaire des adsorbats et coadsorbats dans le volume poreux. L'adsorption de molécules organiques dans les zéolithes est gouvernée par les interactions non liantes adsorbat/zéolithe et adsorbat/adsorbat de type électrostatique et van der Waals. La conformation moléculaire de l'espèce adsorbée dans les faujasites Na_nFAU ($n=0, 56, 85$) est peu perturbée par rapport à celle de la molécule libre, à l'exception de la 2,2'-bipyridine dans les structures aluminées pour laquelle l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* est constatée du fait de l'interaction de la fonction α -diimine de la molécule avec les cations Na^+ . De façon générale, la modélisation moléculaire met en évidence une occupation aléatoire du volume poreux dans la faujasite purement silicique et confirme la présence de sites d'interaction privilégiés à proximité des cations extra-réseau de type II et III présents dans les supercavités des zéolithes Na_{56}FAU et Na_{85}FAU . Les distances intermoléculaires au sein des supercages sont généralement inférieures à celles observées dans la maille cristalline du composé massique. Cependant, la présence d'une interaction intermoléculaire entre molécules piégées est uniquement révélée dans le cas de l'adsorption de la 4,4'-bipyridine dans les faujasites aluminées et du benzile dans la faujasite Na_{56}FAU par l'intermédiaire des vibrateurs C(O). Enfin, la protonation des 2,2'- et 4,4'-bipyridines est constatée lors de l'adsorption dans la faujasite échangée au proton H_{56}FAU . Bien que nous ayons utilisé un modèle théorique simple basé sur la mécanique classique, la confrontation des

résultats de la modélisation avec les résultats expérimentaux est très satisfaisante. L'approche théorique devrait également être poursuivie par des calculs de dynamique moléculaire afin d'appréhender le phénomène de la diffusion des espèces à l'échelle de temps de la création et de la désexcitation des intermédiaires de courte durée de vie.

Les processus photophysiques et photochimiques des molécules adsorbées dans les zéolithes faujasites ont été déclenchés par photolyse laser. L'identification et la détermination du comportement cinétique des intermédiaires de courte durée de vie impliqués ont été menées par absorption transitoire UV-visible par réflexion diffuse à l'échelle de la nano/microseconde. La première étude a consisté en la comparaison du comportement photoinduit du biphenyle et des 2,2'- et 4,4'-bipyridines en fonction de la composition de la faujasite Na_nFAU ($n=0, 56, 85$). Le premier état triplet T_1 de chacune des molécules étudiées est systématiquement formé et se désexcite selon une cinétique de second ordre caractéristique d'un mécanisme d'annihilation Triplet-Triplet éventuellement assisté par le réseau de la zéolithe et réduisant fortement la durée de vie de cet état par rapport à la solution. Dans le cas du biphenyle et de la 4,4'-bipyridine, nous assistons parallèlement à des processus de photooxydation et/ou de photoréduction. Ainsi, le comportement des espèces "intrazéolithes" tel qu'il est observé en solution se trouve-t-il modifié par les propriétés acido-basiques de la zéolithe et par la modulation des caractéristiques d'oxydoréduction des molécules hôtes par le champ électrostatique intracavité. Comme cela a été souligné, les bipyridines BPY présentent une forte analogie avec les cétones quant à leur réactivité photochimique envers les réducteurs. Les mécanismes de photoréduction ont principalement été étudiés dans une seconde étude par coadsorption des 2,2'- et 4,4'-bipyridines dans la structure Na_{56}FAU en présence de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, triéthylamine et méthanol. Comme observé en

solution, le mécanisme proposé de photoréduction par les amines implique la formation d'une paire géminée transitoire $[A^{\bullet-}, D^{\bullet+}]^*$ (A : accepteur bipyridine, D : donneur amine). Le devenir de cette paire d'ions est fonction de la nature du donneur : dissociation de la paire et formation du radical anion $BPY^{\bullet-}$ dans le cas du 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, transfert de proton intra-paire et formation du radical neutre $BPYH^{\bullet}$ en présence de triéthylamine. Le rôle de la zéolithe est de s'opposer à la recombinaison intra-paire directe en participant à la séparation des deux espèces ioniques. Lors de la coadsorption avec le méthanol dans la faujasite Na_56FAU , la photoréduction des bipyridines est observée par transfert d'un atome d'hydrogène de la part de l'alcool. Dans la faujasite protonée H_56FAU , la photoréduction des bipyridines protonées est assurée par le réseau zéolithique lui-même.

L'étude des états excités et espèces transitoires intrazéolithes menée dans le cadre de cette thèse a constitué les premières expériences d'absorption transitoire par réflexion diffuse faites sur matériaux solides au Laboratoire. L'identification des espèces transitoires créées s'est parfois avérée difficile dans le cas d'un mélange d'espèces dont les caractéristiques d'absorption UV-visible sont souvent très proches ou dans le cas de la présence minoritaire de l'une d'entre elles. Il a généralement été difficile de déterminer avec précision la cinétique de désexcitation d'une espèce donnée du fait de la coïncidence des absorptions. De plus, dans le cas d'une fluorescence importante des échantillons analysés, le dispositif expérimental utilisé n'a pas permis d'obtenir des informations fiables en deçà de la microseconde. Le développement de la spectrométrie de diffusion Raman de résonance en temps courts à l'état solide devrait permettre de parer aux limitations de l'absorption électronique transitoire. En effet, de manière générale, la diffusion Raman de Résonance permet de bénéficier de la sélectivité due au phénomène de résonance, elle apporte des

informations d'ordre structural et permet une identification vibrationnelle spécifique des espèces de courte durée de vie. Ainsi, elle devrait permettre de lever toute ambiguïté quant à la nature des espèces produites. L'étude du comportement photophysique et photochimique du biphényle et des bipyridines en solution est en cours au Laboratoire par absorption électronique subpicoseconde et Raman de résonance picoseconde. Ces techniques sont transposables à l'étude des solides pulvérulents et devraient permettre par exemple, dans le cas de nos échantillons, d'observer les processus ultra-rapides de réduction du biphényle par l'électron photo-éjecté ou de caractériser les paires d'ions dans le cas de la coadsorption avec les amines.

ANNEXES

Au cours de mon stage de DEA, j'ai mis au point un champ de forces adapté à la modélisation de l'adsorption et de la coadsorption de composés organométalliques et organiques dans le réseau de zéolithes de type faujasite. Les résultats des simulations Monte Carlo constituent un apport appréciable aux travaux publiés dans les deux articles du Journal of the American Chemical Society ci-joints :

-Monte Carlo Simulations and Spectroscopic Studies of the Sorption and Cosorption of Group VI Metal Hexacarbonyls in Faujasitic Zeolites ,

C. Brémard, G. Ginestet, J. Laureyns, M. Le Maire,

J. Am. Chem. Soc., 117, 9274, (1995)

-Sorption Sites, Energetics and Reactions of Molybdenum Hexacarbonyl and Benzene Cosorbed in Faujasitic Zeolites

C. Brémard, G. Ginestet, M. Le Maire,

J. Am. Chem. Soc., *sous presse*

De plus, le travail de thèse a fait l'objet de deux publications actuellement sous presse dans le Journal of Molecular Structure.

-Vibrational Studies and Monte Carlo Simulations of the Sorption of Aromatic Carbonyls in Faujasitic Zeolites

C. Brémard, G. Buntinx and G. Ginestet

J. Mol. Struct., *sous presse*

-A Time-Resolved Diffuse Reflectance Study of the Photoreduction of 2,2'-Bipyridine in Faujasitic Zeolites

C. Brémard, G. Buntinx, G. Coustillier and G. Ginestet

J. Mol. Struct., *sous presse*

Monte Carlo Simulations and Spectroscopic Studies of the Sorption and Cosorption of Group VI Metal Hexacarbonyls in Faujasitic Zeolites

Claude Brémard,* Gabrielle Ginestet, Jacky Laureyns, and Marielle Le Maire

Contribution from the Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman, UPR-CNRS 2631, Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Received December 28, 1994*

Abstract: Molecular simulations of the sorption and cosorption energetics and siting locations of $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in faujasitic $M'_n\text{FAU}$ zeolites ($n = 0-96$, $\text{Si}/\text{Al} = 100-1$, extraframework cations $M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}$, and Ca^{2+}) have been presented in combination with Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS), Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR), and Raman scattering experimental study at low temperature. From the present Monte Carlo calculations and the earlier and present experimental works a coherent picture of the sorption and the cosorption of $M(\text{CO})_6$ has been drawn as a function of the Si/Al ratio of the zeolite framework, the cation size, and the cationic site occupancy as well as the coverage of the sorbates. The most favorable siting regions of the completely siliceous FAU zeolite pore space are the windows of the supercages, with intercage and intracage rapid motions of the $M(\text{CO})_6$ molecules. In aluminated $M'_n\text{FAU}$ zeolites the calculated average energy provides evidence to the contribution of significant site II cation/sorbate interactions whereas the site I,I' cation/sorbate and sorbate/sorbate interactions remain weak even at high loading. In $M'_{56}\text{FAU}$ zeolites with bulky cations ($M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), the $M(\text{CO})_6$ molecules are rigidly held within the windows of the supercages to the six octahedral disposed site II cations. The sorption sites are randomly filled from low coverage to saturation. In $M'_{56}\text{FAU}$ zeolites with small cations ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$), the distribution of positions occupied by $M(\text{CO})_6$ is located in the vicinity of the windows. It is suggested that $M(\text{CO})_6$ is predominantly entrapped as an isolated molecule at low coverage whereas at high loading the filling is primarily pairwise. In $M'_{28}\text{FAU}$ zeolites with site II partial occupancy ($M' = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$), the distribution of positions occupied by $M(\text{CO})_6$ is located in the vicinity of the windows in two slightly different sorption sites.

Introduction

There has been considerable interest in recent years in the species formed on the sorption of metal carbonyls on oxide surfaces, such as silica, alumina, and porous aluminosilicate materials such as zeolites.^{1,2} Intrazeolite topotaxy can be envisioned to provide an attractive mean whereby organometallic precursor molecules can be encapsulated and precisely organized in the void space.³⁻⁶ Despite the large volume of work associated with metal carbonyl complexes encapsulated in zeolites, there has been very little work aimed at the siting location and intermolecular interactions between metal carbonyl complexes such as hexacarbonyls(0) within the cavity network of zeolites.⁷⁻²⁴ Hence, it is of interest to investigate the location

and the motions of these molecules inside the cavities of molecular sieves and compare the behavior to that obtained in solution or in the crystal lattice.

The electrodynamic interactions between molecules in close proximity can induce frequency shifts, band splittings, and intensity transfers in infrared and Raman spectra. These changes are likely to be of greatest importance in vibrational spectra from crystalline solids, from structurally heterogeneous substrates such as supported catalysts, as well as from guests in the void volume of porous materials. To date, however, few well-resolved IR spectra of zeolite-sorbed hexacarbonyls(0) have been reported and those that have do not agree in detail with the

- * Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, August 15, 1995.
- (1) Bailey, D. C.; Langer, S. H. *Chem. Rev.* 1981, 81, 109.
 - (2) Jacobs, P. A.; Jaeger, N. I.; Jiru, P.; Schulz-Ekloff, G., Eds. *Metal Microstructures in Zeolites*; Elsevier: Amsterdam, 1982.
 - (3) Ozin, G. A.; Gil, C. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1749 and references cited therein.
 - (4) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Adv. Mater.* 1989, 101, 373.
 - (5) Stucky, G. D.; Mac Dougall, J. *Science* 1990, 247, 669 and references cited therein.
 - (6) Ozin, G. A.; Steele, M. R.; Holmes, A. J. *Chem. Mater.* 1994, 6, 999.
 - (7) Coudurier, G.; Gallezot, H.; Praliard, H.; Primet, M.; Imelik, B. C. *R. Acad. Sci. Paris C* 1976, 282, 311.
 - (8) Bein, T.; Jacobs, P. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1983, 79, 1919.
 - (9) You-sing, Y.; Howe, R. F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1986, 82, 2887.
 - (10) Özkaz, S.; Ozin, G. A.; Moller, K.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9575 and references cited therein.
 - (11) Li, X.; Ozin, G. A.; Özkaz, S. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4463.
 - (12) Borvornwattanont, A.; Moller, K.; Bein, T. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4205.

- (13) Ozin, G. A.; Özkaz, S.; Macdonald, P. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6939.
- (14) Ozin, G. A.; Haddleton, D. M.; Gil, C. J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 6710.
- (15) Ozin, G. A.; Özkaz, S. *Chem. Mater.* 1992, 4, 511.
- (16) Moller, K.; Bein, T.; Özkaz, S.; Ozin, G. A. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5276.
- (17) Connaway, M. C.; Hanson, B. E. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1445.
- (18) Bein, T.; Mc Lain, S. J.; Corbin, D. R.; Farlee, R. D.; Moller, K.; Stucky, G. D.; Woolery, G.; Sayers, D. *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1801.
- (19) Pastore, O. H.; Ozin, G. A.; Pot, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1215.
- (20) Cybulski, P. A.; Gillis, D. J.; Baird, M. C. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 460.
- (21) Brémard, C.; Denneulin, E.; Depecker, C.; Legrand, P. *Struct. React. Surf.* 1989, 228.
- (22) Brémard, C.; Des Grousilliers, H.; Depecker, C.; Legrand, P. *Proceedings of the International Workshop on Fourier Transform Infrared Spectroscopy*; Vansant, E. F., Ed.; Antwerp, Belgium; 1990, p 84.
- (23) Brémard, C.; Des Grousilliers, H.; Depecker, C.; Legrand, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1411.
- (24) Brémard, C.; Des Grousilliers, H.; Depecker, C.; Legrand, P. *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1278.

proposed siting location.²⁰ Some new perspectives in this field come from the Diffused Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS),^{21–24} Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR), and Raman spectroscopy^{25,26} as well as from predictions of energetics and siting locations of sorbates from Grand Canonical Monte Carlo simulations. Monte Carlo simulations of hydrocarbons in zeolites at infinite dilution have been used by several authors to calculate sites of minimum energy within the zeolite lattice and heats of sorption.²⁷ However, the important problem of predicting the sorption at higher loading scarcely has been addressed to date.²⁸

The $M(\text{CO})_6$ molecules ($M = \text{Cr, Mo, W}$) have diameters in the range 7.4–7.6 Å and can therefore gain free access to the 13-Å diameter α -cage through the 8.0-Å diameter 12-ring entrance port of faujasitic zeolites. The faujasitic zeolites, abbreviated hereafter as M' ,FAU, are crystalline aluminosilicates with silicon/aluminum ratios (Si/Al) of the framework in the 1–100 range. M' is the counter balancing extraframework cation ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{and Ca}^{2+}$). The void space of the α -cage M' ,FAU material is reduced by bulky cations such as $M' = \text{Cs}^+$, which protrude deeper into the body of the α -cage than their lighter congeners, such as $M' = \text{Li}^+$. An important, recurring question that arises in the study of occluded sorbates is one regarding the number, the location, and the distribution of the guest molecules trapped in the voids of the host.

Our main objective here is to explore how siting location and distribution in the void space vary with the loading, the Si/Al ratio of the framework, and the size of the extraframework cation M' . In the present work, we report the room and low-temperature Raman, DRIFTS, and ATR-FTIR spectroscopic studies of hexacarbonyls(0), $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$), sorbed and cosorbed in faujasitic FAU zeolites. The spectral diagnostics of the guest and/or host are monitored over a large range of Si/Al ratio, over a large range of loading, and over a specified temperature range. They are supported by Grand Canonical Monte Carlo simulations of the sorptions. The spectroscopic and modeling results reveal informative clues about guest location and spatial distribution of hexacarbonyl(0) molecules trapped in the voids of the porous materials.

Experimental Section

Materials. The completely siliceous FAU zeolite (Si/Al > 100) obtained by hydrothermal treatment was kindly provided by Degussa. The unit cell composition is $\text{Si}_{192}\text{O}_{384}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. The partially dealuminated samples were kindly provided by G. Descat and S. Tretjak (Grande Paroisse SA). After exhaustive exchange by Na^+ , the unit cell compositions were found to be $\text{Na}_{44}\text{AlSi}_{118}\text{O}_{384}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Si/Al = 44), $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{116}\text{O}_{384}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Si/Al = 32), and $\text{Na}_9\text{Al}_9\text{Si}_{111}\text{O}_{384}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Si/Al = 20), respectively. The Na_{41} FAU sample (Si/Al = 3.8) was kindly provided by J. M. Manoli and C. Potvin (Laboratoire de Réactivité de Surface, Université P. and M. Curie, Paris). The Na_{36} FAU zeolite (Si/Al = 2.49) was obtained from Union Carbide. The exchanged zeolites $\text{Li}_{50}\text{Na}_6\text{FAU}$, $\text{K}_{51}\text{Na}_3\text{FAU}$, $\text{Rb}_{52}\text{Na}_4\text{FAU}$, $\text{Cs}_{44}\text{Na}_4\text{FAU}$, $\text{Mg}_{23}\text{Na}_6\text{FAU}$, and $\text{Ca}_{23}\text{Na}_6\text{FAU}$ were obtained as previously described.²⁹ The unit cell compositions of the exchanged zeolites were found to be in good agreement with the above formula. The Na_{45} FAU (Si/Al = 1.26) and Na_{36} FAU (Si/Al = 1) samples were kindly provided by X. Reymonet (CECA). The average crystallite size of all the zeolite samples was 0.5 μm and the average particle size was 5 μm .

$M(\text{CO})_6$ (where $M = \text{Cr, Mo, W}$) were purchased from Strem Chemicals Inc. and used after dehydration.

Techniques. The FTIR spectrometer was a Bruker IFS 113v instrument equipped with a liquid nitrogen cooled MCT detector (mid-IR) and a He-cooled bolometer detector (far-IR) with the convenient beam splitters. The OPUS Bruker software was used for spectral acquisition, storage, manipulation, and plotting. The spectra were recorded at 2- cm^{-1} resolution.

The main previous vibrational results^{7–20} of intrazeolite group VI metal hexacarbonyls are based on IR spectroscopic studies at room temperature in the stretching $\nu(\text{CO})$ region. The technique used was the transmission technique through a thin self-supporting wafer of zeolite (0.1 mm). The ATR-FTIR and Raman spectroscopies are not sensitive enough to provide spectral diagnostics of the sorption of $M(\text{CO})_6$ at low coverage. In contrast, the DRIFTS reveals informative $\nu(\text{CO})$ patterns at very low coverage in a wide range of temperature, 100–330 K. The volume of powder viewed by the DRIFTS technique corresponds approximately to a disc 4 mm in diameter and 1 mm in depth. This particularity is very efficient for studying the sorption at very low coverage, typically less than 1 $M(\text{CO})_6$ per 20 unit cells.²² The key part of the "in situ" DRIFTS apparatus is a modified version of a Harrick Scientific Diffuse Reflectance Attachment "DRA-2CI" Praying mantis and "HVC-DRP" cell equipped with CaF_2 windows, operating from 100 to 800 K. Conventionally, an equation derived from the Kubelka–Munk phenomenological theory³⁰ is used in order to relate a chromophore concentration to the intensity of the sample diffuse reflection. In this equation, $F(R) = (1 - R)^2/2R = K/S$, the sample is treated as a continuum, R represents the ratio of the diffuse reflectance of the loaded zeolite to that of the dehydrated neat zeolite, K designates an absorption coefficient proportional to the concentration C of the chromophore, and S is the scattering coefficient of the powder. The penetration depth in the powder was estimated to be 1 mm.³¹ The far-IR spectra were recorded using the transmission technique through a self-supporting wafer contained in a heatable evacuable cell equipped with silicon windows.

The ATR (Attenuated Total Reflectance) FT-IR spectra were recorded at room temperature using a horizontal ZnSe crystal accessory (Specac model, 45°, 6 reflections). The penetration depth in the powder was estimated to be approximately 0.5 μm around 2000 cm^{-1} .³²

The Raman spectra were recorded at room and low temperature using a multichannel X–Y Dilor spectrometer, in the 2200–1900 cm^{-1} spectral range at 3- cm^{-1} resolution, whereas a Dilor RTI triple monochromator is more suitable to record the low-frequency Raman spectra at 5- cm^{-1} resolution. Dilor and Spectralcalc software were used for spectral acquisition, storage, manipulation, and plotting. The exciting radiations used were 514.5 and 565.2 nm from a Spectra-physics Ar^+ and Kr^+ laser, respectively. To avoid thermal or photochemical decomposition of entrapped carbonyl metals the spectra were recorded using the sample spinning technique at room temperature or using a cylindrical lens and a static sample at 77 K with less than 50 mW at the sample.

The crystallinity and the purity of the dehydrated and loaded samples were checked by X-ray powder diffraction patterns (XRD). The elemental analyses for Na, Al, Cr, and Mo were obtained using the ICP technique.

The modeling results published herewith were generated using the program Cerius 3.2 developed by Molecular Simulations Inc.

Sorption of $M(\text{CO})_6$ in Zeolites. Up stream of the DRIFTS cell are vacuum and gas lines (He, CO, O₂) and a reaction delivery system.²² The solid $M(\text{CO})_6$ was stocked in a by-pass system and $M(\text{CO})_6$ vapor was admitted into the cell by sweeping solid $M(\text{CO})_6$ into the dry He carrier stream. The rate of delivery was controlled by adjusting the temperature of the solid and the He flow rate. The sequence of steps in a typical adsorption experiment was as follows: the powdered zeolite sample is introduced into the cell connected to the vacuum line. The sample is pumped down to a pressure of 10⁻³ Pa and heated stepwise to 700 K, then O₂ gas is admitted into the cell. After 6 h, the sample is pumped down to a pressure of 10⁻³ Pa and then cooled to room

(25) Brémard, C.; Des Grouilliers, H. *J. Raman Spectrosc.* 1991, 22, 125.

(26) Brémard, C.; Bougeard, D. *Adv. Mater.* 1995, 7, 10.

(27) Smit, B.; den Outen, C. J. J. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 7169.

(28) Snurr, R. Q.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 13752 and references cited therein.

(29) Brémard, C.; Le Maire, M. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 9695.

(30) Kubelka, P.; Munck, F. Z. *Techn. Phys.* 1931, 12, 593.

(31) Fraser, D. J. J.; Griffiths, P. R. *Appl. Spectrosc.* 1990, 44, 193.

(32) Smith-Palmer, T.; Lynch, B. M.; Roberts, C.; Lü, Y. *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1022.

temperature. He carrier gas is drawn through the dry zeolite. A reference spectrum of the neat zeolite is run subsequently. The side arm containing the solid $M(\text{CO})_6$ is opened for different periods and spectra are recorded after each period during and after the equilibrium phase at different temperatures in the 100–330 K range. At low coverage, the equilibrium period of loaded FAU zeolites ($\text{Si}/\text{Al} > 2.5$) was estimated to be 24 h under He in the DRIFTS cell; this period can be reduced to 6 h under gentle warming. Unfortunately, it should be noted that the decomposition of $M(\text{CO})_6$ occurs in FAU zeolites ($\text{Si}/\text{Al} < 2.5$) some hours after the loading at room temperature. So, the significant DRIFTS spectra of loaded FAU zeolites ($\text{Si}/\text{Al} < 2.5$) were recorded after an equilibrium period of 12 h at 0 °C. At low coverage the loading of $M(\text{CO})_6$ was obtained through the infrared intensity using the Kubelka–Munk scale $f(R) = (1 - R^2)/2R$ which is assumed to be proportional to the $M(\text{CO})_6$ concentration. The calibration was obtained by taking as standard the $\nu(\text{CO})$ intensity of three higher loaded zeolites. Quantification of the degree of incorporation of the organometallic into these zeolites was determined by elementary analysis (see above). Some IR microspectrometric measurements have been carried out; they reveal homogeneous loading in the limit of the spacial resolution ($80 \mu\text{m}^2$) of the technique.

A previously described procedure was used for *in situ* transmission of far-IR spectroscopic studies taking self-supporting zeolite wafers as samples.¹⁰

To perform higher coverages the loadings were undertaken in a vertical quartz reactor where the powdered zeolites were exposed after dehydration to the full vapor pressure of $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) under flowing helium over 48 h at room temperature followed by evacuation for 30 min and stocked under dry argon. After 2 weeks the sample was transferred under dry argon, either in the DRIFTS cell or in the ATR cell or in the XRD cell or in cylindrical glass tubes for Raman experiments and elemental analyses. These experimental procedures were assumed to give fully equilibrated samples. We notice that all the chemical and physical properties of the samples remained identical over several years when the loaded zeolites ($\text{Si}/\text{Al} > 2.5$) were stocked in sealed tubes and in the dark. The DRIFTS spectra were recorded using the raw compound as a sample or after dispersion in dehydrated NaA zeolite as solid diluent to avoid the saturation of the fundamentals.

Theoretical Methods. The atomic positions for the zeolite hosts were obtained from all the available X-ray or neutron diffraction determinations of the structures.^{33–39} In the simulations the silicon, aluminum, and oxygen atoms of the zeolite framework and extraframework cations are assumed to be fixed at the crystallographic coordinates determined from structural data. The substitutional Si, Al disorder was applied according to the Lowenstein rule. The partial occupancy of extraframework cation sites was taken into account explicitly in view of the extensive structural work published in the literature.^{34–39} From X-ray powder diffraction studies Van Dun *et al.* concluded that the influence of adsorbed molecules on the cation distribution increases with the cation–molecule interaction energy.⁴⁰ In the case of the adsorption of hydrophobic molecules such as benzene the extraframework cation distribution was found negligible. Fitch *et al.* reported a shift of 0.009 nm of Na^+ cations in Na_{56}FAU due to the interaction of benzene.³⁵ The interaction of intrazeolite $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with rubidium cations of the zeolite has been probed previously with rubidium edge EXAFS data.¹⁰ The data of the empty rubidium exchanged zeolite as well as the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ loaded sample were found to be very similar.

Table 1. Summary of the Potential Parameters Used To Represent the Zeolite–Sorbate Interactions

zeolite or sorbate atom	sorbate atom	A_{ij} (kcal mol ⁻¹ Å ¹²)	B_{ij} (kcal mol ⁻¹ Å ⁶)
zeolite			
Si	O	154 669.7	111.2
Si	C	108 788.8	72.3
Al	O	154 669.7	111.2
Al	C	108 788.8	72.3
O	O	23 058.4	42.9
O	C	33 357.8	51.6
Li ⁺	O	363.7	4.2
Li ⁺	C	920.4	12.4
Na ⁺	O	23 447.1	106.1
Na ⁺	C	5 037.3	29.1
K ⁺	O	42 457.8	142.8
K ⁺	C	33 081.8	74.6
Rb ⁺	O	77 764.1	193.2
Rb ⁺	C	48 422.7	90.2
Cs ⁺	O	266 797.4	357.8
Cs ⁺	C	96 748.8	127.5
Ca ²⁺	O	23 447.1	106.1
Ca ²⁺	C	5 037.3	29.1
sorbate			
O	O	131 659.0	102.6
C	C	197 488.6	153.9
C	O	162 568.0	120.5

The error made by fixing the cation positions throughout the calculations of $M(\text{CO})_6$ in $M'_n\text{FAU}$ therefore is assumed negligible. $M(\text{CO})_6$ is modeled as rigid octahedral molecules. The M–C and C–O bond lengths are obtained from electronic diffraction data ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$)⁴¹ or from X-ray diffraction studies ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).^{42,43} In addition the weak deformations of the $M(\text{CO})_6$ skeleton which occur upon sorption are assumed to be negligible according to previous EXAFS results.^{10,16}

The zeolite (Z) and the sorbates (S) are assumed to interact through pairwise-additive potential between atoms of the guests and atoms of the host (U_{ZS}). For simulations at higher loadings, the interactions between sorbates (U_{SS}) must also be included. The atom–atom interactions are modeled with a Lennard-Jones plus point-charge potential.

$$U_{ZS} = \sum_{ij} A_{ij}/r_{ij}^{12} - B_{ij}/r_{ij}^6 + \sum_{ij} qi qj / r_{ij} \quad (1)$$

$$U_{SS} = \sum_{ik} A_{jk}/r_{jk}^{12} - B_{jk}/r_{jk}^6 + \sum_{jk} qj qk / r_{jk} \quad (2)$$

where i and j, k are atoms of the $M'_n\text{FAU}$ (Z) host and $M(\text{CO})_6$ (S) guests, respectively, and r_{ij} and r_{jk} are the distance between them. A and B are the Lennard-Jones constants and q is the partial charge of the atoms. The Lennard-Jones potential accounts for dispersive and repulsive interactions and the values used throughout the present work were taken from the literature^{27,28,44–48} and are listed in Table 1 as A_{ij} and B_{ij} parameters. The charge distribution within FAU-type structures was taken from ref 39. FAU: Si, (+1.59); O, (−0.77 to −0.79). $M'_{56}\text{FAU}$: Si, (+1.42 to +1.45); Al, (+1.23); O, (−0.75 to −0.89); M' , (+1). $M'_{96}\text{FAU}$: Si, (+1.26); Al, (+1.13); O, (−0.82 to −0.88); M' , (+1). Theoretical studies of the metal–ligand coordinate bond in the metal carbonyls, especially $\text{Cr}(\text{CO})_6$, are numerous.⁴⁹ They suggest that the concept of localized partial charge can be used efficiently. The

(33) Hriljac, J. A.; Eddy, M. M.; Cheetham, A. K.; Donohue, J. A.; Ray, G. J. *J. Solid State Chem.* 1993, 106, 66.

(34) Lievens, J. L.; Mortier, W. J.; Chao, K. J. *J. Phys. Chem. Solids* 1992, 53, 1163.

(35) Fitch, A. N.; Jobic, H.; Renouprez, A. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 1311.

(36) Mortier, W. J. *Compilation of Extra-framework Sites in Zeolites*; issued by the commission of the international zeolite Association, 1981.

(37) Forano, C.; Slade, C. T. R.; Krog Andersen, E.; Krog Andersen, I. G.; Prince F. *J. Solid State Chem.* 1989, 82, 95.

(38) Bennett, J. M.; Smith, J. B. *Mater. Res. Bull.* 1968, 92, 633.

(39) Uytterhoeven, L.; Dompas, D.; Mortier, W. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, 3, 633 and references cited therein.

(40) Van Dun, J. J. L.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. *Zeolites* 1985, 5, 257.

(41) Arnesen, S. P.; Seip, H. M. *Acta Chim. Scand.* 1966, 20, 2711.

(42) Jost, A.; Rees, B. *Acta Crystallogr.* 1975, B31, 2647.

(43) Whitaker, A.; Jeffery, J. W. *Acta Crystallogr.* 1967, 23, 977.

(44) Brubaker, G. R.; Johnson, D. W. *Coord. Chem. Rev.* 1984, 53, 1.

(45) Kiselev, A. V.; Lopatikina, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites* 1985, 5, 261.

(46) Besus, A. G.; Kocirik, M.; Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Vasilyeva, E. A. *Zeolites* 1986, 6, 101.

(47) Bull, L. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Newsam, J. M.; Heyes, S. J. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 11776.

(48) Yashonath, S.; Santikary, P. J. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 6368.

(49) Kunze, K. L.; Davidson, E. R. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2129.

charge estimates of metal hexacarbonyls are derived from quantum chemical population analysis⁴⁹ for Mo(CO)₆ [Mo, (+0.07); C, (+0.20); O, (-0.21)] and for Cr(CO)₆ [Cr (+0.15); C, (+0.18); O (-0.20)]. They are found to be in reasonable agreement with X-ray diffraction⁵⁰ and XPS experimental measurements.⁵¹ We would like to point out that the polarizability interactions between M(CO)₆ and zeolite atoms have been neglected. This is expected to contribute not more than 15% to the total interaction. We believe that the results and in particular the trends reported here will remain unchanged on the inclusion of the polarizability interactions.

The Monte Carlo simulations at fixed loading (1 M(CO)₆ per unit cell) were carried out using the conventional Metropolis algorithm. This allows us to ignore M(CO)₆-M(CO)₆ interactions. One molecule is initially placed inside a micropore of the zeolite. One Monte Carlo step consists of a random displacement of the center of mass followed by an arbitrary rotation of the entire molecule. In order to eliminate the effect of boundaries we have used periodic boundary conditions with a period equal to one zeolite unit cell. A cutoff radius of 12 Å is applied to the Lennard-Jones interactions and the long-range electrostatic interactions are calculated using the Ewald summation technique.

The Monte Carlo simulations of the sorption and cosorption at fixed pressures were carried out using the grand canonical ensemble (GCMC), in which the number of particles in the system is determined by the fixed chemical potential of each species. One Monte Carlo step consists of four parts (create, destroy, translate, and rotate a molecule).

Results and Discussion

Sorption of M(CO)₆ in M'_nFAU Zeolites at Low Coverage.

(a) DRIFTS Study. When the DRIFTS spectra were recorded immediately after the sorption of hexacarbonyl metal(0) M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) from the vapor phase into calcinated and vacuum thermally dehydrated M'_nFAU zeolites, all the spectra display a structureless broad band centered near 1980 cm⁻¹,^{10,22,52} and no splitting was observed upon cooling to 100 K. The DRIFTS spectra appear essentially invariant to the nature of the host. The particularity of the DRIFTS technique is its sensibility to the low coverage. Indeed, the coverages between 1 M(CO)₆ per 20 unit cells and 1 M(CO)₆ per 2 unit cells are detected without the saturation of the ν(CO) fundamentals. They can be assumed to be representative of the extreme dilution of M(CO)₆ within the zeolite. The fundamental ν(CO) patterns have a better resemblance to the ν(CO) spectra of the corresponding M(CO)₆ in solution, whereas no direct analogy was found with the bulk state of solid M(CO)₆.⁵³ The free octahedral M(CO)₆ molecule has three fundamental vibrations in the ν(CO) region: nondegenerate ν₁(A_{1g}) near 2120 cm⁻¹ (Raman active); doubly degenerate ν₃(E_g) near 2020 cm⁻¹ (Raman active), and triply degenerate ν₆(F_{1u}) near 2000 cm⁻¹ (infrared active). The IR activities, weak spectral shifts, and band broadenings indicate weak and isotropic interactions probably through adsorption on the outer surface of the microcrystals of zeolites and disorder of the guest in the porous void.

Upon standing, the original spectra progressively develop into more complex features typical of the zeolite host.^{10,21,52} This can be explained in terms of a diffusion control of M(CO)₆ in the voids of the microcrystal to an order of the guests. The migration rate of M(CO)₆ within the pore system to a definite adsorption site is actually slow and can be increased under gentle warming.^{10,21,52} For the purely siliceous FAU zeolite, at very low coverage when the system was allowed to reach equilibrium over 48 h at room temperature, only one ν(CO) absorption (1980

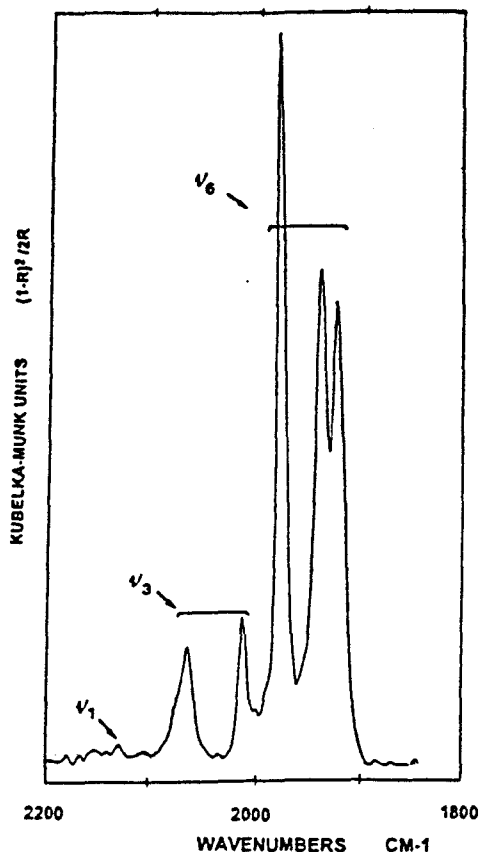


Figure 1. DRIFTS spectrum (100 K) in the fundamental ν(CO) region of Mo(CO)₆ occluded at low coverage in Na₅₆FAU (1/20 unit cells).

cm⁻¹) was observed, whereas at most six well-defined ν(CO) absorptions were detected for M'_nFAU, arising from the lifting of the different degeneracies. Significant narrowing of the bands was obtained upon cooling to 100 K (Figure 1). It is well-established on the basis of a number of chemical, NMR, and EXAFS investigations that sorption of M(CO)₆ into the M'_n-FAU zeolites (Si/Al > 2.5) at ambient temperature results in retention of the structural integrity of the M(CO)₆ over several months at room temperature.^{10,21} It should be noted that the decomposition of M(CO)₆ into subcarbonyls occurred upon sorption into M'_nFAU zeolites (Si/Al < 2.5) even at room temperature.^{8-10,24,54} Therefore, the sorption of M(CO)₆ in M'_n-FAU (n ≥ 85) was carried out at 250 K and the spectra were run subsequently to avoid the intrazeolite decomposition of M(CO)₆. They exhibit a six-band ν(CO) pattern.

At very low coverage, typically 1 M(CO)₆/20 unit cells of siliceous FAU, the sorption undergoes isotropic perturbation of the O_h symmetry which results in weak band broadening of the ν₆(F_{1u}) infrared active mode. The similarity between the IR spectra of M(CO)₆ in solution and occluded in the siliceous FAU provides clear evidence that the motion of the M(CO)₆ molecule within the α-cage approaches at room temperature the rapid isotropic limit characteristic of a liquid.

In contrast, in zeolites M'_nFAU with M' = Na⁺ and n in the 16-96 range, the DRIFTS spectra of the M(CO)₆ guest exhibits a six-well-defined ν(CO) absorption pattern which is characteristic of a well-defined adsorption site with a C_{2v} local symmetry, or lower.^{10,21} The low local symmetry promotes the breakdown of the selection rules of the free molecule and induces the splitting of the ν₆(F_{1u}) band into three components and the appearance of the ν₁(A_{1g}) and the appearance and

(50) Bauschlicher, C. W., Jr.; Bagus, P. S. *J. Phys. Chem.* 1984, 81, 5889.

(51) Folkesson, B.; Larsson, R. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1990, 81, 5889.

(52) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Platano, E. E.; Arca, C. O. *J. Catal.* 1990, 125, 568.

(53) Kariuki, D. A.; Kettle, S. F. A. *Inorg. Chem.* 1978, 17, 141 and references cited therein.

(54) Okamoto, Y.; Maezawa, A.; Kane, H.; Imanaka, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1989, 84, 851.

splitting of the $\nu_3(E_g)$ IR-forbidden modes of the free molecule, see Figure 1. Analogous spectroscopic behaviors were observed for zeolites ($16 < n < 96$) with the small cations $M' = Li^+$, Na^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} .

In the case of M'_nFAU ($n = 56$) with bulky cations such as $M' = K^+$, Rb^+ , and Cs^+ , the local symmetry of the guest was found to be C_{3v} with respect to the four observed $\nu(CO)$ absorptions. The two prominent bands arise from the splitting of the IR-active $\nu_6(F_{1u})$ mode into A_1 and E modes and the two weaker bands (A_1 , E) arise from the IR-forbidden $\nu_1(A_{1g})$ and $\nu_3(E_g)$ modes of the free molecule, respectively.

(b) Monte Carlo Simulations. The spectroscopic results are supported by the Monte Carlo simulations of the sorption at "zero filling". In this case the sorbate-sorbate interactions do not take place. The energy of adsorption of $M(CO)_6$ in Na_nFAU markedly depend on n . In the case of $Mo(CO)_6$, from $n = 0$ to 32 U_{25} decreases rapidly from -5 to -10 kcal mol $^{-1}$. In the $n = 32-64$ range, U_{25} is approximately constant (-12 kcal mol $^{-1}$), then from $n = 64$ to 96, U_{25} increases from -13 to -9 kcal mol $^{-1}$. These predictions reflect the dominating influence of the cation-sorbate interactions.

The positions occupied by $M(CO)_6$ in the completely siliceous FAU are mainly distributed between the four windows of the α -cages. The absence of a well-defined sorption site from the zero filling MC simulations of the sorption indicates that the net potential surface accessible to the molecule is fairly uniform, a finding that is consistent with the isotropic behavior observed from the DRIFTS experiments. $M(CO)_6$ is probably undergoing rapid rotational and translational motions upon the vibrational spectroscopy time scale.

In dehydrated dealuminated Na_nFAU ($n < 56$), the cation site preference is $II > I' > I$, with site I almost completely empty.³⁴⁻³⁶ Taking into account a statistical model of the distribution of cations on each site in the simulation box, the MC simulations of the sorption point out the location of $M(CO)_6$ near the 12-ring window site with a maximum number of surrounding cations ($n < 32$). This was confirmed by the simulation of the $Mo(CO)_6$ sorption in $Na_{56}FAU$ (32 Na^+ in site II and 24 Na^+ in site I'). Figure 2 depicts the most probable location of $Mo(CO)_6$ in $Na_{56}FAU$ at 273 K. More than 95% of the Mo center of mass sampled during the simulations is located within an isosurface of the probability density of Mo. This isosurface is approximately a 1.3 Å diameter sphere situated in the vicinity of the center of the window. These results show that there is a well-defined sorption site near the window of the supercage. $Mo(CO)_6$ located in such a window has a considerably lower energy than a molecule in the supercage. The occupancy of the cationic sites I and I' was found to have a weak effect over the energy (~ 1 kcal mol $^{-1}$) and was found to generate slight differences in the distribution of positions occupied by $Mo(CO)_6$. However, even after a large number of MC simulations, the residual MC step sizes remain large (translation 0.2 Å, rotation 8°), indicating some positional disorder in the vicinity of the window. The Mo atom is not located precisely, but it is distributed between the equivalent sites of the potential surface. The closest O(S)-O(Z) distances are found to be in the $4.3-2.4 \pm 0.1$ Å range and the six nearest Mo--Na $^+$ distances are found to be 5.9, 6.6, 6.6, 7.1, 7.1, and 7.7 ± 0.1 Å, respectively, the nearest O(S)-Na $^+$ distance being 2.7 ± 0.1 Å. The local symmetry was found to be close to C_{2v} and is in good agreement with the vibrational spectroscopic results (Figure 1). The locations of the sorbates were found analogous for all the $M(CO)_6$ molecules ($M = Cr, Mo, W$). It should be noted that the slight differences are probably

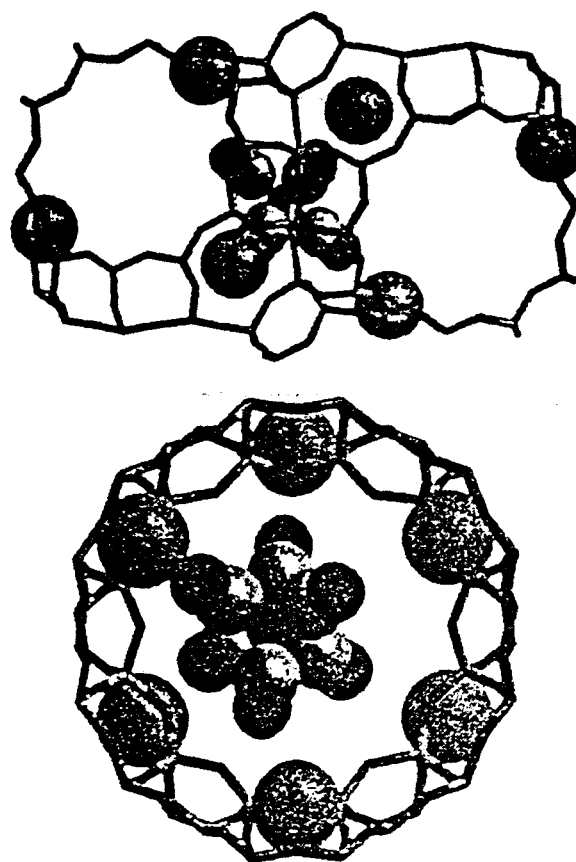


Figure 2. Predicted sorption site of $Mo(CO)_6$ in $Na_{56}FAU$ at "zero filling". (a, top) Two α -cages of zeolite $Na_{56}FAU$ and the interconnecting 12-ring window of diameter 8 Å. (b, bottom) In the plane of the 12-ring window. Black and shaded cylinders represent O and Si/Al atoms of the zeolite framework, respectively. The large shaded spheres represent Na^+ , the medium black and shaded spheres represent O and C atoms of $Mo(CO)_6$, respectively.

generated by long-range electrostatic interactions through different sets of localized partial charges.⁵¹

The occupancy of the sites III by Na^+ cations in Na_nFAU with $n > 80$ promotes a significant destabilization of the $Mo(CO)_6$ location siting in the window through CO--Na $^+$ close contacts and consequently the stabilization of the location siting inside the supercage.

The substitution in $Na_{56}FAU$ of the Na^+ cations by cations such as Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , and Ca^{2+} modifies dramatically the sorption properties. With the set of potential values used the sorption energy of $Mo(CO)_6$ at "zero filling" varies markedly with the nature of M' , particularly, -9.5 (Li^+), -16 (K^+), -20 (Rb^+), and -15 kcal mol $^{-1}$ (Cs^+). The distribution of positions occupied by $Mo(CO)_6$ in $Li_{56}FAU$ is located deeper within the cage, but in the vicinity of the window with a degree of translational and rotational freedom (the residual MC step sizes are found to be 0.25 Å and 13° for translation and rotation, respectively). However, the low local symmetry was found to be in good agreement with the spectroscopic behavior at low coverage. The small size of Li^+ allows the location of $M(CO)_6$ deeper inside the cage. As the size of M' increases from Li^+ to Cs^+ , $M(CO)_6$ is constrained to reside in the center of the window with a C_{3v} local symmetry as deduced above from IR data. The isosurface of the probability density of the center of mass was reduced from a large region (2.2 Å size) in the vicinity of the window of $Li_{56}FAU$ to a spot (0.02 Å) in the center of the window of $Cs_{56}FAU$. However, it should be noted that the distribution of positions occupied by $M(CO)_6$ in M'_nFAU ($M' = Rb^+, Cs^+$) deduced from MC simulations indicates a

supplementary broad sorption site near the center of the supercage with higher energy (-1 kcal mol^{-1}). The relevant experimental data concerning the structures of occluded carbonyl metals in zeolites are lacking. However, the interaction of intrazeolite $M(\text{CO})_6$ with rubidium cations of the zeolite has been probed previously with rubidium edge EXAFS data.¹⁰ The Fourier transformed data of the empty rubidium exchanged zeolite as well as those of the loaded sample appear to be very similar. These results suggest that the Rb^+ ions are mainly located in six ring positions of the zeolite. Moderate outershell scattering at ca. 4 Å observed in the Mo data could indicate the interaction between carbonyl ligands and site II Rb^+ ions. The geometrical parameters deduced from the simulation of the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ at "zero filling" in Rb_{36}FAU are in reasonable agreement with the EXAFS data.¹⁰ The Mo atom is located on the crystallographic C_3 axis with each CO ligand directed toward each one of the six nearest Rb^+ cations. The predicted average $\text{Mo} \cdots \text{Rb}^+$ distance was found to be $6.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ whereas the average $\text{C}(\text{S}) \cdots \text{Rb}^+$ and $\text{O}(\text{S}) \cdots \text{Rb}^+$ distances were found to be 4.1 ± 0.1 and $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$, respectively. The average distance between $\text{O}(\text{S}) \cdots \text{O}(\text{Z})$ was found to be $2.9 \pm 0.1 \text{ \AA}$. In the case of Ca_{24}FAU , taking into account a statistical model of the distribution of cations on each site and occupancy factors deduced from X-ray data, the most probable location of $M(\text{CO})_6$ was found to be inside the supercage with a maximum number of nearest Ca^{2+} cations. Two *trans* CO ligands are directed toward adjacent Ca^{2+} cations. The two nearest $\text{Mo} \cdots \text{Ca}^{2+}$ distances are found to be $5.2 \pm 0.1 \text{ \AA}$ whereas the distances between Mo and the two remaining cations are 7.8 and 8.3 Å, respectively.

Sorption of $M(\text{CO})_6$ in $M'_n\text{FAU}$ Zeolite Hosts at High Coverage. (a) DRIFTS, ATR-FTIR, and Raman Scattering Studies. The experimental saturation loadings were found to be close to 16 $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) per unit cell for all the FAU zeolites. This finding is in good agreement with previous works.⁸⁻¹⁰ Powder X-ray diffraction (XRD) studies of both the freshly loaded and equilibrated samples up to saturation filling display no evidence for bulk $M(\text{CO})_6$ microcrystals. Neither does one observe any extra XRD lines or anomalous base line effects signaling any obvious degradation of the crystallinity of the zeolite, destruction of the framework, or formation of amorphous phases. Other spectral diagnostics of the guest and/or host were monitored by ATR-FTIR and Raman spectroscopies. The prominent vibrational characteristics of the aluminosilicate framework of the loaded and bare zeolites were found to be analogous, indicating no apparent modification of the structure and dynamic of the framework upon sorption. In addition, the ATR technique is particularly sensitive to the external surface of the zeolite particles.³² Thus, after a brief evacuation of the loaded samples the broad band around 2000 cm^{-1} assigned to $M(\text{CO})_6$ adsorbed onto the external surface of the particles was removed. Then, the $\nu(\text{CO})$ patterns recorded using ATR-FTIR and crude sample or using DRIFTS and sample dispersed in dry NaA zeolite are identical and representative of the internal surface of the $M'_n\text{FAU}$ zeolites.

The $\nu(\text{CO})$ patterns of $M(\text{CO})_6$ entrapped at high coverage in the purely siliceous FAU have a resemblance to the low-coverage spectra, except for some broadening probably introduced by the intermolecular CO-CO interactions. They exhibit a ν_6 broad band at room temperature; however, several ill shoulders have been detected at low temperature. As expected, the room temperature Raman spectra were found to be analogous to the corresponding spectra recorded using the concentrated solutions of $M(\text{CO})_6$ as samples. We notice that the $\nu(\text{CO})$ modes of the isolated $M(\text{CO})_6$ yield $\nu_1(A_{1g})$ and $\nu_3(E_g)$ Raman-

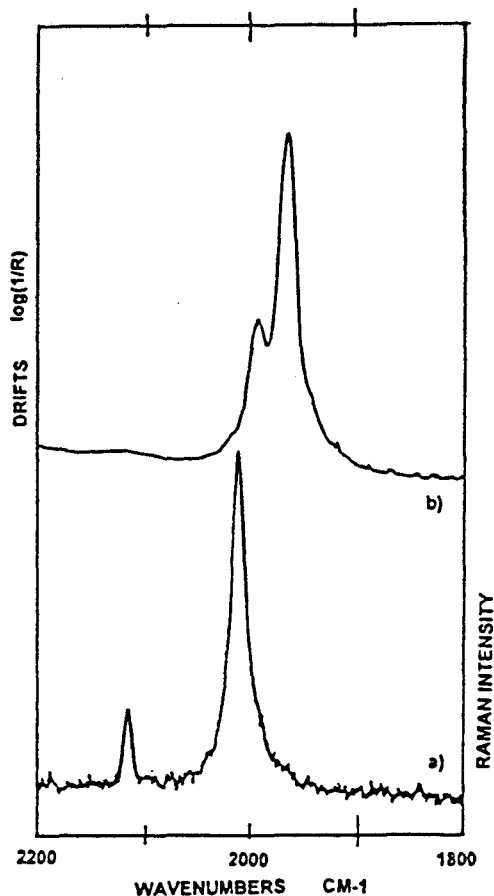


Figure 3. (a) Raman (300 K) and (b) DRIFT (300 K) spectra in the $\nu(\text{CO})$ region (cm^{-1}) of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in K_{36}FAU at high coverage ($16 \text{ Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$).

active bands, whereas the $\nu_2(A_{1g})$ and $\nu_{11}(F_{2g})$ Raman active modes are assigned respectively to M-C stretching and M-C-O deformation motions. All these prominent bands were clearly detected in the room temperature Raman spectra of $M(\text{CO})_6$ occluded in FAU without any apparent modification. The partial splittings of the degenerate ν_6 and ν_{11} modes at low temperature indicate that the motions of $M(\text{CO})_6$ within the cages slow down at low temperature and are in the range of the isotropic limit of a liquid only at room temperature.

In the case of aluminated zeolites $M'_n\text{FAU}$ with large extraframework cations ($M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) the DRIFTS spectra of occluded $M(\text{CO})_6$ recorded at low and high coverage are analogous. The ν_6 band splits into two bands and the intracavity electrostatic field induced the IR-forbidden modes ν_1 and ν_3 as a weak band and a shoulder, respectively. These latter bands coincide with the prominent ν_1 and ν_3 Raman-active bands (Figure 3) whereas the weak shoulders in the $\nu(\text{CO})$ Raman region coincide with the intense IR bands derived from the ν_6 mode. The low-frequency ν_2 and ν_{11} Raman active modes were observed in the expected regions, respectively. However, the splitting of the degenerate $\nu_{11}(F_{2g})$ mode is evident even at room temperature.

In the case of small cations such as $M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}$, and Ca^{2+} , the DRIFTS spectra of occluded $M(\text{CO})_6$ exhibit more complex $\nu(\text{CO})$ patterns at high coverage than at low coverage even after annealing and a long equilibration period (Figure 4). The supplementary splittings of the Raman and DRIFTS bands are more evident after spectral decomposition of the low-temperature spectra, Table 2. This aspect will be detailed in the following section. No such splittings were observed in the low-temperature Raman spectra in the ν_2 region of the $\nu(\text{MC})$

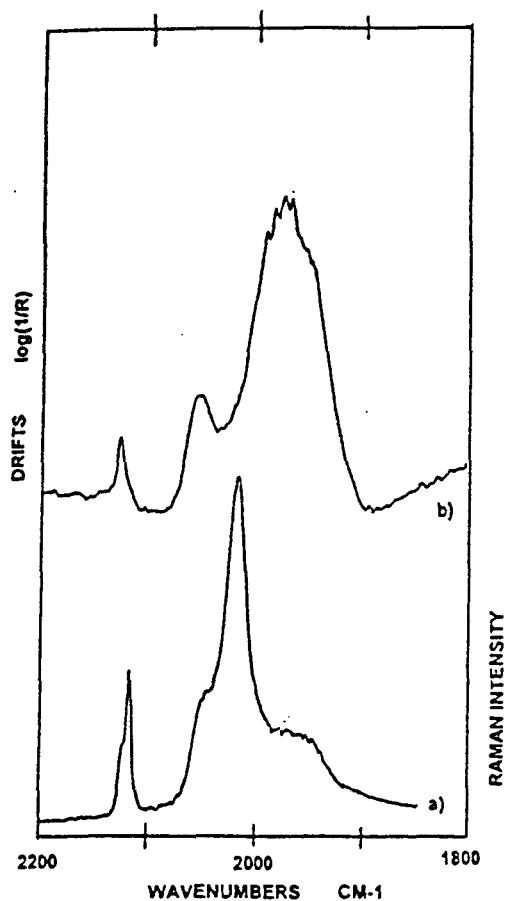


Figure 4. (a) Raman (300 K) and (b) DRIFT (300 K) spectra in the $\nu(\text{CO})$ region (cm^{-1}) of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in Na_{56}FAU at high coverage (16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell).

Table 2. $\nu(\text{CO})$ Frequencies (cm^{-1}) in the ν_1 and ν_3 Regions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ Occluded at Saturation Filling in $M'_n\text{FAU}$ Zeolites ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$)

$\nu(\text{CO})^a$	FAU	Li_{56}	Na_{56}	K_{56}	Rb_{56}	Cs_{56}	Mg_{28}	Ca_{28}
ν_1	2120	2123	2123				2124	2123
		2115	2116	2116	2116	2115	2116	2116
ν_3		2053	2053				2057	2054
		2034	2040				2045	2039
	2020	2023	2021				2030	2026
		2016	2014	2010	2013	2020	2018	2015

^a Determined using spectral decomposition.

modes of $\text{M}(\text{CO})_6$ occluded in $M'_n\text{FAU}$ zeolites ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) (Figure 5). Nevertheless, it should be noted that for $M' = \text{Mg}^{2+}$ and Ca^{2+} the ν_2 Raman band broadens significantly and could be related to two different location sites. The Raman active modes assigned to the translational motions of the cations of the bare $M'_n\text{FAU}$ have been detected previously below 120 cm^{-1} as weak bands by comparison with the most prominent band near 500 cm^{-1} .²⁹ These features were not detected in the Raman spectra of the corresponding loaded zeolites. With respect to the relative intensities, the additional weak Raman bands observed at 70 and 50 cm^{-1} for $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in Na_{56}FAU have been readily attributed to the external modes of the guests in their sites (Figure 5).²⁵ In contrast, the relatively intense far-IR cation modes are clearly detected in the spectra of the loaded zeolites at saturation filling. The spectral features of the cations are only weakly perturbed upon sorption of $\text{M}(\text{CO})_6$. This finding, in good agreement with previous works,^{10,13} reflects that the site symmetry and distribution of the cations remain practically unchanged upon sorption.

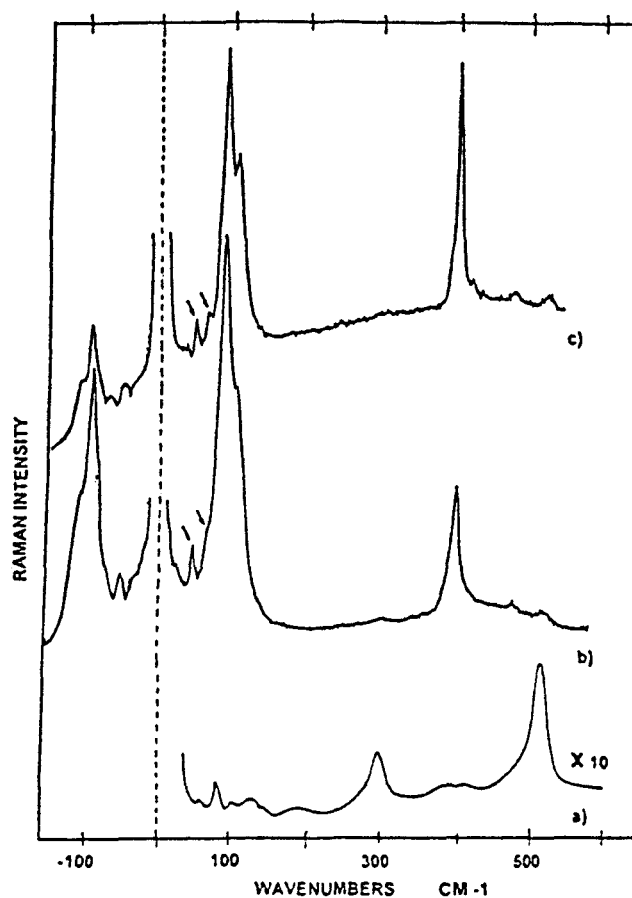


Figure 5. Low-frequency Raman spectra (cm^{-1}) in the Stokes and anti-Stokes regions of (a) bare Na_{56}FAU (300 K), (b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (300 K) occluded in Na_{56}FAU at high coverage (16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell), and (c) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (77 K) occluded in Na_{56}FAU at high coverage (16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell).

The DRIFTS study of the as-synthesized samples provided usable information about the IR-active overtones and combination of modes of occluded $\text{M}(\text{CO})_6$. It appears that the anharmonicity of the vibrational modes of the entrapped $\text{M}(\text{CO})_6$ remains weak upon sorption. The overtone DRIFTS spectra of the loaded $M'_n\text{FAU}$ are typical of the hosts and some characteristic fundamental modes of the $\nu(\text{MC})$ and $\delta(\text{MCO})$ types were deduced from the spectroscopy of the overtones and combination modes.

(b) Grand Canonical Monte Carlo Simulations. The prediction of sorption at saturation filling was carried out at 300 K and 10 kPa constant pressure. For all the zeolites used, the calculated loadings corresponding to the filling of the voids were found to be 16 $\text{M}(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) per unit cell. These data are in good agreement the previous and present experimental values (elementary analyses, gravimetric methods, ^{129}Xe NMR measurements⁵⁵). The energy of sorption ($U_{ZS} + U_{SS}$) at saturation filling of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Na_nFAU was examined as a function of n . ($U_{ZS} + U_{SS}$) decreases from -6 to $-10 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $n = 0$ to 56 and then it decreases from -10 to $-20 \text{ kcal mol}^{-1}$ for $n = 56$ to 96. The average zeolite/sorbate energy at saturation filling provides evidence for the contribution of weak sorbate/sorbate interactions and significant cation/sorbate interactions.

In the completely siliceous FAU the distribution of the configurations generated in the GCMC simulations indicates the predominant occupancy of the windows of the supercage. However, the net potential surface accessible to the $\text{M}(\text{CO})_6$

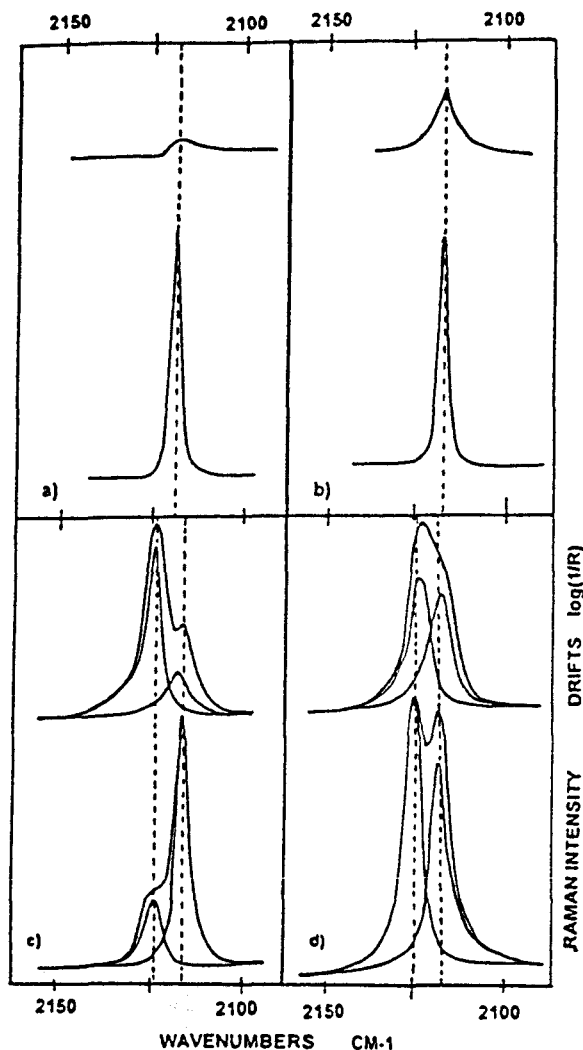


Figure 6. Raman (77 K) and DRIFT spectra (100 K) in the $\nu_1(\text{CO})$ region (cm^{-1}) of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded at high coverage (16 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell): (a) siliceous FAU, (b) K_{56}FAU , (c) Li_{56}FAU , and (d) Ca_{28}FAU .

molecules is fairly uniform and $\text{M}(\text{CO})_6$ experiences significant rotational and translational freedom in the porous void at room temperature as confirmed on the basis of the $\nu(\text{CO})$ pattern.

At saturation loading, each $\text{M}(\text{CO})_6$ is located in each 12-ring window of the supercages of $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ ($\text{M}' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}$). Only one type of sorption site is found for each zeolite of the $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ type with alkaline cations. Thus, in the case of bulky cations ($\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) the predicted structural parameters found at "zero filling" remain unaffected at saturation loading (Figure 6) and all the closest Mo- -Mo distances are found to be $8.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ in K_{56}FAU host. In the case of smaller cations (Na^+, Li^+), the contoured regions of the distribution of positions of the center of mass M reduced only slightly from low coverage to saturation filling. They provide no clear evidence of the reduction of the translational and rotational freedom of the sorbates at saturation. However, the calculated structural parameters at complete filling (Figure 7) differ slightly from that predicted at "zero filling"; the three closest Mo- -Mo distances were found to be in the range 6.7, 8.4, and $9.5 \pm 0.1 \text{ \AA}$, respectively, for the Li_{56}FAU host. In other words, the $\text{M}(\text{CO})_6$ molecules associate in pairs in $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ ($\text{M}' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$), whereas in $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ ($\text{M}' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) the occluded $\text{M}(\text{CO})_6$ can be considered as isolated molecule. In Ca_{28}FAU , the site II partial occupancy generates two types of sorption sites in the vicinity of the windows as deduced from the predicted interatomic distances and energy

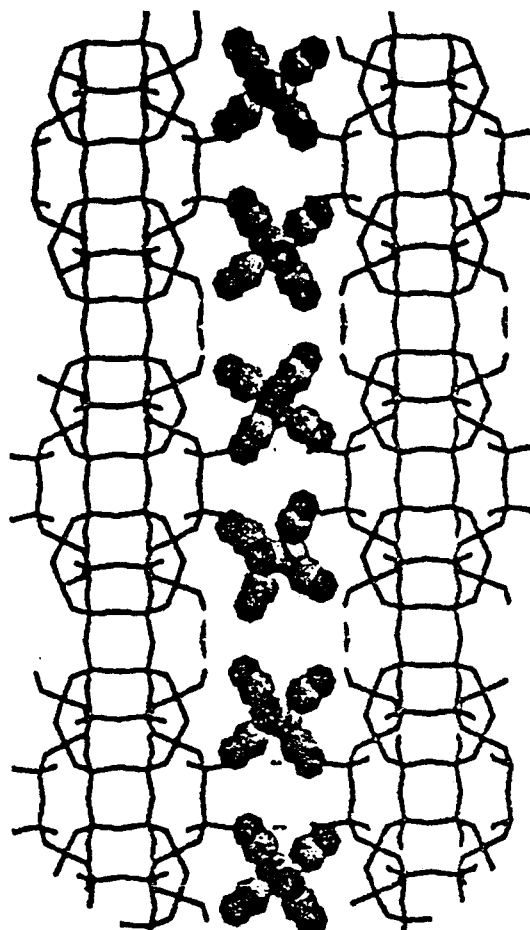


Figure 7. Z-clipping (thickness 10 \AA) in the (010) plane showing the zeolite framework (black O and shaded Si,Al cylinders) and the predicted location of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules along the channel, at saturation filling in K_{56}FAU (the extraframework K^+ cations are omitted for clarity).

distribution at saturation filling. The predicted sorption sites in the windows at saturation differ significantly from the predicted location within the supercage at zero filling. The prediction of the sorption of $\text{M}(\text{CO})_6$ in Na_{56}FAU at high coverage remains purely speculative because of the intrazeolite decomposition. Nevertheless, it should be noticed that at high loading the sorbates are found to be located in the windows of the supercage in contrast to the location found to be inside the supercage at zero filling.

Cosorption of $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) into $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ Zeolite Hosts at High Coverage. Vibrational Coupling. Using natural-abundance compounds, it is possible that some of the splittings observed in the $\nu(\text{CO})$ region of the IR spectra of $\text{M}(\text{CO})_6$ occluded at high coverage in $\text{M}'_{56}\text{FAU}$ ($\text{M}' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) are due to the presence of 6% of $\text{M}(\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_5$ - ($\text{C}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$) and 93% of $\text{M}(\text{C}^{12}\text{C}^{16}\text{O})_6$ species in the hexacarbonyl compounds. Some of the minor bands observed in the Raman and IR spectra of the compounds in the bulk state were readily assigned to ^{13}C isotopic species. However, keeping in mind previous works concerning the ^{12}C substitution¹⁹ in $\text{Mo}(\text{C}^{12}\text{CO})_6$ entrapped in Na_{56}FAU by ^{13}C and spectroscopic studies of isotopically ^{13}C -enriched $\text{Mo}(\text{CO})_6$ crystals,⁵⁴ the supplementary splittings observed in both the Raman and IR $\nu(\text{CO})$ patterns (Figure 6, Table 2) involve other major phenomena. In solution, the carbonyl stretching modes ($\nu(\text{CO})$) yield two Raman-active ($\text{A}_{1g} + \text{E}_g$) and one infrared-active (F_{1u}) bands. It is to be noted that the frequency corresponding to the totally symmetric A_{1g} mode is well separated from the E_g and F_{1u} frequencies. This

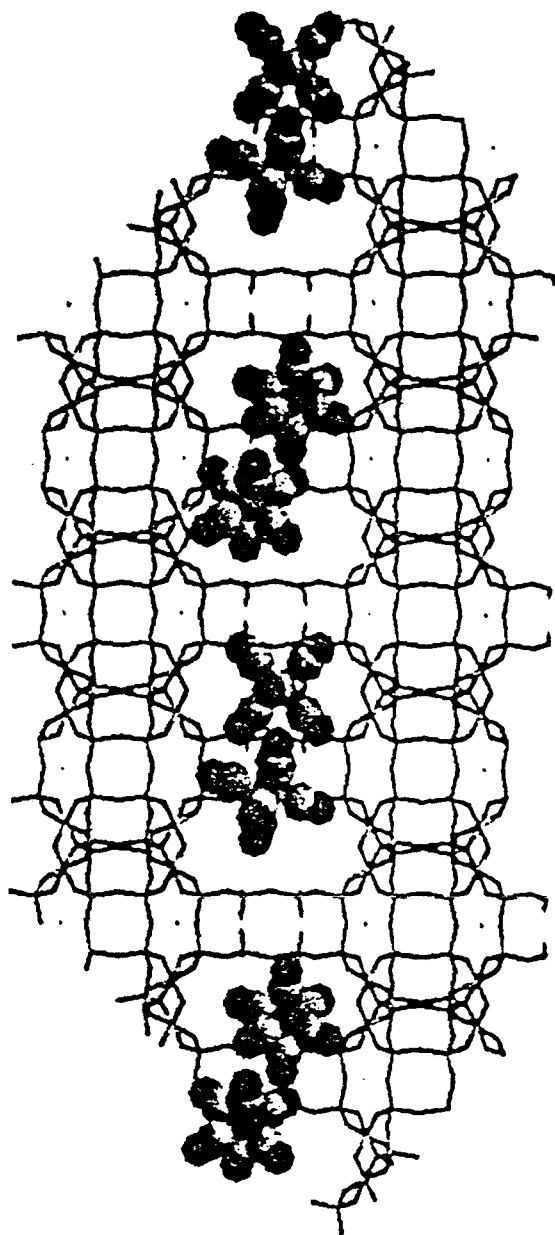


Figure 8. Z-clipping (thickness 10 Å) in the (010) plane showing the zeolite framework (black O and shaded Si,Al cylinders) and the predicted location of Mo(CO)₆ molecules along the channel, at saturation filling in Li₅₆FAU (the extraframework Li⁺ cations are omitted for clarity).

is because there is a strong interaction between the individual CO vibrators in an individual molecule. It is the existence of corresponding intermolecular interactions which give rise to the additional splittings in the vibrational spectra of the samples loaded at high coverage. The only evident alternative is that of the existence of two slightly different sorption sites in the void space of the zeolite. It is recognized that not all $\nu(\text{CO})$ vibrations of metal carbonyl species couple in the crystalline state, although the rules determining whether a particular mode couples or does not are not completely clear.⁵⁴ As a general rule, those modes with strong transition dipoles (and so associated with an intense infrared absorption) would be expected to show the greatest coupling in the solid state.

In order to demonstrate the existence or the nonexistence of the intermolecular coupling through the $\nu(\text{CO})$ modes the cosorption of Cr(CO)₆ and W(CO)₆ was undertaken into Na₅₆-FAU and Rb₅₆FAU zeolites. The series Cr_xW_{1-x}(CO)₆ was studied in more detail than the others because the $\nu(\text{CO})$ frequency separation, approximately 6 cm⁻¹ (Table 3), of sorbed

Table 3. $\nu(\text{CO})$ Frequencies (cm⁻¹) in the ν_1 , ν_3 , and ν_2 Regions of Sorbed M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) and Cosorbed Cr(CO)₆, W(CO)₆ (50%, 50%) at Saturation Filling in Na₅₆FAU Zeolite

M(CO) ₆	ν_1^a		ν_3^a			ν_2	
sorption							
Cr	2118	2113	2056	2042	2030	2020	377
Mo	2123	2116	2053	2040	2021	2014	399
W	2125	2118	2044	2030	2018	2012	424
cosorption							
Cr _{0.5} W _{0.5}	2122	2116	2048	2040	2020	2014	377 424

^a Determined using spectral decomposition.

(Cr) from sorbed (W) is larger than that for (Mo)-(Cr) and (W)-(Mo) compounds, respectively. The Raman spectra of both the mechanical mixtures and the cosorbed samples were carefully recorded at low temperature. The Raman spectra of the mechanical mixtures of Cr(CO)₆ and W(CO)₆ sorbed separately are the superposition of the pure components, where the band intensities only change with the concentration of each member. The spectra of Cr(CO)₆-W(CO)₆ cosorbed in Na₅₆-FAU are not the superposition of the pure components, in the $\nu(\text{CO})$ region, Table 3. The number of $\nu(\text{CO})$ bands of the Cr_{0.5}W_{0.5}(CO)₆-Na₅₆FAU sample is identical to the number of $\nu(\text{CO})$ bands of the Cr(CO)₆-Na₅₆FAU or W(CO)₆-Na₅₆FAU sample. In addition the band frequencies of the cosorbed sample were found to be intermediate between the frequencies of one member to that of the other one, respectively, the relative intensity remaining practically identical. It is clear that in the (molecular) A_{1g}, E_g, and F_{1u} $\nu(\text{CO})$ -derived region the intermolecular vibrational coupling is of sufficient magnitude to give a spectrum for which the peak frequencies are intermediate between those of the pure components. In contrast, the spectra of Cr(CO)₆-W(CO)₆ cosorbed into Rb₅₆FAU and the corresponding mechanical mixtures are identical and are the superposition of the pure components. In the low-frequency region the spectral features of the cosorbed species in M'_nFAU (M' = Na⁺, Rb⁺) are, essentially, the superpositions of the spectral features of the pure components (Table 3).

The GCMC simulations of the Cr(CO)₆-Mo(CO)₆ cosorption were carried out at 300 K and 3 kPa in Na₅₆FAU and Rb₅₆-FAU. At saturation filling, 8 Cr(CO)₆ and 8 Mo(CO)₆ molecules were found to be located in the unit cell of Na₅₆FAU as Cr(CO)₆-Mo(CO)₆ pairs rather than as M(CO)₆-M(CO)₆ (M=Cr or Mo) pairs, whereas the 8 Cr(CO)₆ and 8 Mo(CO)₆ molecules are randomly distributed in all the centers of the supercages of Rb₅₆FAU. Now, we think that it is physically realistic to postulate the occurrence of one type of sorption site within the M'_nFAU zeolites (M' = Li⁺, Na⁺) which gives rise to identical vibrational frequencies. Both supplementary frequency splittings and intensity changes occur in the IR and Raman $\nu(\text{CO})$ patterns (M' = Li⁺, Na⁺) as a result of intermolecular couplings through $\nu(\text{CO})$ modes between two M(CO)₆ in close proximity. The comparison between the corresponding Raman scattering and DRIFTS intensities of $\nu(\text{CO})$ bands, particularly in the ν_1 region (Figure 8), indicates a nearly centrosymmetric structure of the M(CO)₆-M(CO)₆ pairs in Li₅₆ and Na₅₆FAU zeolites as predicted by GCMC calculations. In addition, one can deduce from the insensibility of the vibrational spectra to the loading of aluminated M'_nFAU (M' = K⁺, Rb⁺, Cs⁺) that the vibrational coupling effects between guests in different windows are minimal. Two types of sorption sites were found within the M'_nFAU zeolites (M' = Mg²⁺, Ca²⁺) which give rise to different vibrational frequencies (Table 2). The band splittings are observed clearly in the Raman $\nu(\text{CO})$ pattern. However,

intensity transfers probably occur through vibrational couplings between species in close proximity.

Earlier, it was demonstrated using mixed crystals derived from $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) and for $\text{Mo}(^{13}\text{CO})_x(^{12}\text{CO})_{6-x}$ that in the bulk state the intermolecular vibrational coupling occurs through the $\nu(\text{CO}) E_g$ -derived modes; no significant coupling through the A_{1g} -derived modes was detected. In the bulk state each $M(\text{CO})_6$ molecule retains a symmetry close to O_h symmetry then the lowest multiple term connecting two A_{1g} modes is hexadecapole-hexadecapole whereas the lowest term connecting two E_g modes is quadrupole-quadrupole. In contrast, the intrazeolite electrostatic field induces a dipolar moment in the occluded $M(\text{CO})_6$ molecules. The intermolecular vibrational coupling through the $\nu(\text{CO})$ modes observed in the Raman and DRIFT spectra of $M(\text{CO})_6$ occluded at high coverage in $M'_n\text{-FAU}$ ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) can be attributed to dipole-dipole interactions.

The spectroscopic results and MC simulations reveal that the $M(\text{CO})_6$ molecules are not held rigidly in place in purely siliceous FAU even at high loading but are instead undergoing some form of rapid motion within the zeolite cages and windows. The rapid motions average the vibrational couplings as found in solution and broaden the IR and somewhat the Raman bands. $M(\text{CO})_6$ does exhibit reduced mobility in aluminated $M'_n\text{-FAU}$; the mobility depends mainly on the vacant space available for the guests in the intracrystalline voids. In $M'_{56}\text{-FAU}$ ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) the intracrystalline voids permit $M(\text{CO})_6$ associated in pairs. On the basis of ^{95}Mo T_1 measurements on samples of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ encapsulated in dried Na_{56}FAU , it was confirmed earlier that $\text{Mo}(\text{CO})_6$ experiences significant rotational freedom in the zeolite supercages and the ambient temperature rotational correlation time, τ_c , is approximately 3 orders of magnitude longer than τ_c in solution.²⁰

$M(\text{CO})_6$ Loading-Dependent Effects in $M'_n\text{-FAU}$ and Distribution of the Guest Molecules in the Intrazeolite Voids. The average filling of the accessible α -cages of $M'_n\text{-FAU}$ following exposure times to $M(\text{CO})_6$ was obtained by elementary analyses and probed by DRIFTS at low coverage and DRIFTS, ATR-FTIR, and Raman scattering at higher coverage. The experiments were conducted from 1 $M(\text{CO})_6/20$ unit cells to saturation (16 $M(\text{CO})_6/\text{unit cell}$). An important recurring question that arises in the study of occluded sorbates is one regarding the location and number of guest molecules trapped in the voids of the host. Multiple-quantum NMR spectroscopy is known to be effective in determining the spacial distribution of hexamethylbenzene and other protonated molecules sorbed in zeolites.^{56,57} The vibrational spectroscopy can also be used to probe the local molecular environment; on the other hand, the molecular simulations using GCMC calculations at low fixed pressures provide a significant picture of the molecular distribution in the cavities.

Following such a vapor phase transfer procedure, a prolonged thermal annealing, and evacuation one finds that the $\nu(\text{CO})$ patterns remain essentially invariant to the $M(\text{CO})_6$ coverage in purely siliceous FAU—the broadening of the $\nu(\text{CO})$ bands as a function of the filling is in good agreement with interactions between molecules undergoing rapid motions within the voids. This finding is consistent with the inability to locate any sorbate in FAU by MC simulations.

In $M'_{56}\text{-FAU}$ with bulky cations ($M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$), the vibrational spectra are essentially invariant to the $M(\text{CO})_6$

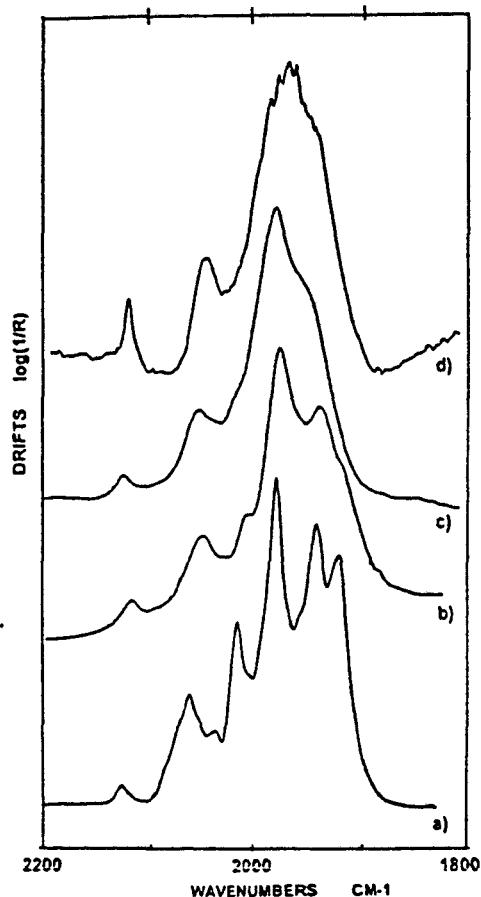


Figure 9. DRIFT spectra (300 K) in the fundamental $\nu(\text{CO})$ region of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in Na_{56}FAU : (a) 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6/20$ unit cells, (b) $\text{Mo}(\text{CO})_6/8$ unit cells, (c) 3 $\text{Mo}(\text{CO})_6/1$ unit cell, (d) 16 $\text{Mo}(\text{CO})_6/1$ unit cell (dispersed in dry NaA zeolite).

coverage. The vibrational spectroscopic behavior reveals that $M(\text{CO})_6$ are rigidly held within the window of the supercage and vibrate independently from each other. The GCMC simulations at low fixed pressure indicate that the sorption sites in the center of the windows of the supercages are randomly filled as much as at saturation without any significant sorbate-sorbate interactions.

In contrast, for aluminated zeolites with small cations ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) the DRIFTS $\nu(\text{CO})$ patterns change markedly as the average loading is increased from 1 $M(\text{CO})_6/20$ unit cells to 4 $M(\text{CO})_6/\text{unit cell}$, namely $M = \text{Mo}$ in Figure 9, whereas the DRIFTS, ATR-FTIR, and Raman spectra change hardly at all as the loading is increased from 4 $M(\text{CO})_6/\text{unit cell}$ to saturation (16 $M(\text{CO})_6/\text{unit cell}$). The $\nu(\text{CO})$ wavenumber values of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in Na_{56}FAU change from 2126 (ν_1) and 2060, 2015 cm^{-1} (ν_2) at low coverage to 2123, 2115 (ν_1) and 2053, 2035, 2021, 2014 cm^{-1} (ν_2) at saturation filling, respectively. From DRIFTS results (Figure 9) and GCMC simulations at low fixed pressure, it is suggested that $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules are predominantly entrapped as isolated molecules in Na_{56}FAU at bulk concentrations lower than 4 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$, whereas at higher bulk concentrations the intracavity distribution is primarily pairwise. With an average number of density of 8 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules per unit cell the vibrational spectroscopy and the GCMC simulations reveal that in the simulation box (1 unit cell), 5 supercages can be considered to be occupied by 1 $M(\text{CO})_6$, 2 supercages are occupied by a $M(\text{CO})_6$ pair, and 1 supercage is unoccupied. The intra- and intercavity mobility of the guest molecules within the intracrystalline voids depends on the available vacant space. How-

(56) Chemla, B. F.; Pearson, J. G.; Liu, S. B.; Ryoo, R.; de Menorval, L. C.; Pines, A. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 303.
(57) Hong, S. B.; Cho, H. M.; Davies, M. E. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1622.

ever, the dynamic aspect of the study falls beyond the scope of the present work, but is in progress.

Conclusions

Molecular simulations of the sorption and cosorption energetics and siting locations of hexacarbonyl metals(0) $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in faujasitic $M'_n\text{FAU}$ zeolites ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$; $n = 0-96$) have been presented in combination with the DRIFTS, ATR-FTIR, and Raman scattering experimental study.

From the grand canonical ensemble Monte Carlo techniques (GCMC) reported here and experimental results reported here and in the literature a coherent picture of the sorption and cosorption of $M(\text{CO})_6$ in $M'_n\text{FAU}$ zeolites can be drawn, including a molecular level explanation of the steps of the sorption as a function of the Si/Al ratio of the zeolite framework, size and number of the extraframework cations M' , and the coverage.

The positions occupied by $M(\text{CO})_6$ in the completely siliceous FAU zeolite ($n = 0$) are randomly distributed in the windows of the α -cages. From low coverage to the saturation filling, the $M(\text{CO})_6$ molecules are undergoing rapid translational and

rotational motions at room temperature upon the time scale of the vibrational spectroscopy.

In aluminated zeolites ($n > 0$), the average zeolite/sorbate energy calculations provide evidence to the contribution of significant site II cation/sorbate interactions whereas site I,I' cation/sorbate and sorbate/sorbate interactions remain weak.

In $M'_{36}\text{FAU}$ zeolites with bulky cations ($M' = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) the $M(\text{CO})_6$ molecules are rigidly held to the six octahedrally disposed site II cations within the windows of the supercages and vibrate independently from each other. The sorption sites are randomly filled from low coverage to saturation.

In $M'_{56}\text{FAU}$ zeolites with small cations ($M' = \text{Li}^+, \text{Na}^+$) the distribution of positions occupied by $M(\text{CO})_6$ is located in the vicinity of the windows. It is suggested that $M(\text{CO})_6$ is predominantly entrapped as an isolated molecule at low coverage whereas at higher bulk concentration the intracavity distribution is primarily pairwise.

In $M'_{28}\text{FAU}$ zeolites with site II partial occupancy ($M' = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) the distribution of positions occupied by $M(\text{CO})_6$ is located in the vicinity of the windows in two different sorption sites.

JA944188W

Sorption Sites, Energetics, and Reactions of Molybdenum Hexacarbonyl and Benzene Cosorbed in Faujasitic Zeolites

Claude Brémard,* Gabrielle Ginestet, and Marielle Le Maire

Contribution from the Laboratoire de Spectrochimie infrarouge et Raman, UPR-CNRS 2631, Bât. C5, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Received April 4, 1996[®]

Abstract: Molecular simulations of the siting locations and energetics of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 cosorbed in faujasitic zeolites Na_nFAU ($n = 0-96$, $\text{Si}/\text{Al} = 100-1$) have been presented in combination with Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS). The *in situ* DRIFTS technique was found to be an efficient tool to monitor the cosorption at low coverage as well as the reaction of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 under thermal activation within the void space of the Na_nFAU zeolites. The molecular simulations are based on Monte Carlo calculations using the grand Canonical ensemble and are derived from a suitable zeolite-metal carbonyl-hydrocarbon potential set. From the present experimental and theoretical results as well as earlier experiments related to the reagents sorbed alone, a coherent picture of the cosorption and chemical behavior of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 within the void space of the faujasitic zeolites has been drawn as a function of the aluminum content. In siliceous faujasite ($\text{Si}/\text{Al} = 100$) the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 molecules are randomly distributed within the void space and the molecular motions approach the rapid isotropic limits of liquids. The chemical behavior upon thermal activation is found to be analogous to that observed in solution. In Na_{56}FAU ($\text{Si}/\text{Al} = 2.5$) the reagents are trapped in well-defined sorption sites in close proximity. Upon gentle thermal activation a fast reaction occurs to form $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ inside the supercage through a concerted mechanism including the electrostatic field and the basicity of the framework oxygens. In $\text{Na}_{85-96}\text{FAU}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 1.25, 1$) the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 molecules are not encapsulated in close proximity. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ reacts thermally in the void space like in the absence of added C_6H_6 to lose sequentially three CO ligands and form predominantly a $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O})_3$ species in which the three vacant coordination sites are occupied by three O_2 framework oxygens.

Introduction

Metal carbonyls supported on inorganic matrices can provide efficient catalytic systems.¹⁻³ In particular, zeolites offer an advantage over many of the other supports such as alumina or silica in that the regular arrangement of pores helps to establish the binding sites for the metal carbonyl species.⁴⁻⁷ In this regard, the principal role of the zeolite is to immobilize the carbonyl species within the pores and to impart selectivity to a catalytic reaction by forcing the substrate molecule to pass through the zeolite channels to find the active species. Thus, only molecules of a certain size and shape will be able to participate in the catalytic reaction.

The group VI carbonyl metals engaged in faujasitic zeolites have been demonstrated to show catalytic activities for the metathesis of olefins¹⁻⁴ as well as highly efficient and stereoselective activities for the isomerization and hydrogenation of dienes.^{8,9} The catalytically active species has been proposed to be a subcarbonyl species $\text{M}(\text{CO})_3$ stabilized in the zeolitic framework. In addition, transient tricarbonyl diene complexes have been proposed as intermediates in the catalytic processes. The faujasitic zeolites, abbreviated hereafter as Na_nFAU , are

porous crystalline aluminosilicates with silicon aluminum ratios (Si/Al) in the [1-100] range. The $\text{M}(\text{CO})_6$ molecules ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) have diameters in the range 7.4-7.6 Å and can therefore gain free access to the 13-Å diameter supercage through the 8-Å diameter 12-ring entrance port of faujasitic zeolites.

In an effort to provide a new insight into the intrazeolite organometallic chemistry,¹⁰⁻¹⁴ we have chosen to study here, a clean organo metallic reaction inside the void space of faujasitic zeolites. In choosing the archetypical reaction between $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and benzene, the following criteria should be satisfied: (i) the reaction has been well studied in homogeneous solutions;¹⁵ (ii) the intrazeolite benzene is structurally and spectroscopically well documented in FAU, Na_{56}FAU , and Na_{85}FAU ,¹⁶⁻¹⁹ respectively. In addition, the mobility of benzene in FAU and Na_{56}FAU has been recently studied by molecular dynamics calculations;²⁰⁻²⁴ (iii) pertinent knowledge

* Abstract published in *Advance ACS Abstracts*, XXXXXXXX YY, ZZZZ.

(1) Bailey, D. C.; Langer, S. H. *Chem. Rev.* 1981, 81, 109.
(2) Maxwell, J. E. *Adv. Catal.* 1982, 31, 1.
(3) Gates, B. C.; Gucci, L.; Knözinger, H. *Metal Clusters in Catalysis*; Elsevier: Amsterdam, 1986.
(4) Ozin, G. A.; Gil, C. J. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1749 and references cited therein.
(5) Ozin, G. A.; Kuperman, A.; Stein, A. *Adv. Mater.* 1989, 101, 373.
(6) Stucky, G. D.; MacDougall, J. *Science* 1990, 247, 669 and references cited therein.
(7) Ozin, G. A.; Steele, M. R.; Holmes, A. J. *Chem. Mater.* 1994, 6, 999.
(8) Okamoto, Y.; Kane, H.; Imanaka, T. *Catal. Lett.* 1989, 2, 335.
(9) Okamoto, Y.; Onimatsu, H.; Hori, M.; Inui, I.; Imanaka, T. *Catal. Lett.* 1992, 12, 239.

(10) Schneider, R. L.; Howe, R. F.; Watters, K. L. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4030.
(11) Connaway, M. C.; Hanson, B. E. *Inorg. Chem.* 1986, 25, 1445.
(12) Ozin, G. A.; Özkur, S. *Chem. Mater.* 1992, 4, 511.
(13) Li, X.; Ozin, G. A.; Özkur, S. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 4463.
(14) Ozin, G. A.; Haddleton, D. M.; Gil, C. J. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 6710.
(15) Werner, R. P. M.; Coffield, T. H. *Chem. Ind.* 1960, 936.
(16) Fitch, A. N.; Jobic, H.; Renouprez, A. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 1311.
(17) De Mallmann, A.; Barthomeuf, D. *Zeolites* 1988, 8, 292.
(18) De Mallmann, A.; Barthomeuf, D. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 5636.
(19) Coughlan, B.; Keane, M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1990, 86, 3961.
(20) Smit, B.; den Outen, C. J. J. *J. Phys. Chem.* 1988, 92, 7169.
(21) Uytterhoeven, L.; Dompas, D.; Morier, W. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992, 3, 633.
(22) Demontis, P.; Yashonath, S.; Klein, M. L. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 5016.
(23) Auerbach, S. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Metiu, H. I. *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 10600.

to the characterization of the intrazeolite $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{Mo}(\text{CO})_3$ species as well as dynamic motions has been acquired to date.²⁵⁻⁴⁰

Techniques utilized to date to investigate the metal carbonyl species encapsulated in zeolites include chemical techniques, IR, Raman, ESR, NMR, XPS, EXAFS spectroscopy. However, many of these techniques are particularly devoted to highly loaded samples. Now, to avoid the problem of pore blocking which can hinder the intracrystalline diffusion at high coverage, the cosorption experiments were carried out at $\text{Mo}(\text{CO})_6$ low coverage. So, the Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy (DRIFTS) was found to be an efficient tool to monitor at low coverage, the loading, siting sites of C_6H_6 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules and reaction products, at the different stages of the experiments (sorption, cosorption and reaction).^{36,41} In spite of the dynamic aspects through the zeolite lattice, the sorbates can be considered to exist at the time of the reaction in well defined sites or in random positions. The predictions of energetics and siting locations of sorbates from Monte Carlo simulations are expected to provide pertinent information in this field.

We present here Monte Carlo simulations and Diffuse Reflectance Infrared (DRIFTS) investigations of the cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and benzene in faujasitic zeolites Na_nFAU ($n = 0, 56, 85, 96$) as well as subsequent reactions. Some aspects of the stoichiometry of the intrazeolite reaction have been reported earlier⁴¹ and a detailed quantitative kinetic study of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with ^{13}CO or trimethyl phosphine encapsulated in Na_{56}FAU has been recently published.⁴² The first purpose of the present work is to provide information about the molecular organization and the cooperative effects between the sorbates within the different zeolites at room temperature as functions of the loadings of the sorbates as well as a function of the Si/Al ratio of the zeolite; the second one is the *in situ* study of the reaction under thermal activation including the identification of the products, the stoichiometry, and some qualitative kinetic aspects of the

reaction; the last one is to provide information about the molecular organization of the reaction products within the zeolite framework.

Experimental Section

Materials. The completely siliceous FAU zeolite (Si/Al > 100) was kindly provided by Degussa. The Na_{56}FAU zeolite (Si/Al = 2.49) was obtained from Union Carbide. The Na_{85}FAU (Si/Al = 1.26) and Na_{96}FAU zeolites (Si/Al = 1) were kindly provided by J. L. Reymonet (CECA). The average crystallite size of all the zeolite samples is approximately $0.5 \mu\text{m}$ and an average particle size is $5 \mu\text{m}$.

$\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 were purchased from Strem Chemicals Inc and used after dehydration. $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ was prepared as previously described.^{15,43}

Techniques. The FTIR spectrometer was a Bruker IFS 113 V instrument equipped with a liquid nitrogen cooled MCT detector (mid-IR) with the suitable beam splitter. The opus Bruker software was used for spectral acquisition, storage, manipulation, and plotting. The spectra were recorded at 2 cm^{-1} resolution.

The key part of the *in situ* DRIFTS apparatus is a modified version of a Harrick Scientific Diffused Reflectance Attachment \ll DRA-2CI \gg Praying mantis and \ll HVC-DRP \gg cell equipped with CaF_2 windows operating from 100 K to 800 K. The volume of powder viewed by the DRIFTS technique corresponds approximately to a disc of 4 mm in diameter and 1 mm in depth.⁴⁴ This particularity is very efficient to study the sorption at very low coverage.³⁷ Conventionally, an equation derived from the Kubelka-Munk phenomenological theory⁴⁵ is used in order to relate a chromophore concentration of the intensity of the sample diffuse reflection. In this equation: $F(R) = (1-R)^2/2R = K/S$, the sample is treated as a continuum, R represents the ratio of the diffuse reflectance of the loaded zeolite to that of the dehydrated neat zeolite, and K designates an absorption coefficient proportional to the concentration C of the chromophore and S the scattering coefficient of the powder.

The crystallinity and the purity of the dehydrated and loaded samples were checked by X-ray powder diffraction patterns (XRD). The elemental analyses for Na, Al, Mo were obtained using the ICP technique.

The modeling results published herewith were generated using the program Cerius² developed by Molecular Simulations Incorporated.

Cosorption and Reaction of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 in Zeolites. Upstream of the DRIFTS cell are vacuum and gas lines (He , O_2) and a reaction delivery system.^{36,41} The dehydrated solid $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -dehydrated liquid C_6H_6 were stocked in bypass systems under argon. The sequence of steps in a typical adsorption experiment was as follows: the powdered zeolite sample is introduced into the cell connected to the vacuum line. The sample is pumped down to a pressure of 10^{-3} Pa and heated stepwise to 700 K, and then O_2 gas is admitted into the cell. After 6 h, the sample is pumped down to a pressure of 10^{-3} Pa and then cooled to room temperature. Dry He carrier gas is drawn through the dehydrated zeolite. A reference spectrum of the neat zeolite is run subsequently. A side arm containing $\text{Mo}(\text{CO})_6$ or C_6H_6 is opened for different periods and spectra are recorded after each period during and after the equilibrium phase at different temperatures. At low coverage, the equilibrium period of the loaded FAU zeolites (Si/Al < 2.5) was estimated to be 24 h under He at room temperature. This period can be reduced under gentle warming. Unfortunately, it should be noted that the decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occurs in FAU zeolites (Si/Al > 2.5) some hours after the loading at room temperature. So, the cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 was carried out at 273 K before the thermal activation. At low coverage, the loadings of $\text{Mo}(\text{CO})_6$, C_6H_6 were obtained through the infrared intensity using the Kubelka-Munk scale $F(R) = (1-R)^2/2R = K/S$ which is assumed to be proportional to the concentration. The calibration was obtained by taking as standard three higher zeolites loaded with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ or C_6H_6 , respectively.

Sorption of $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ in Zeolites. A pentane solution of $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ was added under argon by syringe to an activated

(24) Bull, L. M.; Henson, N. J.; Cheetham, A. K.; Newsam, J. M.; Heyes, S. J. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 11776.

(25) Coudurier, G.; Gallezot, H.; Praliaud, H.; Primet, M.; Imelik, B. *C. R. Acad. Sci. Paris C* 1976, 282, 311.

(26) Bein, T.; Jacobs, P. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1983, 79, 1919.

(27) You-sing, Y.; Howe, R. F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1986, 82, 2887.

(28) Özkar, S.; Ozin, G. A.; Moller, K.; Bein, T. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 9575 and references cited therein.

(29) Zecchina, A.; Bordiga, S.; Escalona Platero, E.; Otero Arean, C. *J. Catal.* 1990, 125, 568.

(30) Borvornwattananont, A.; Moller, K.; Bein, T. *J. Phys. Chem.* 1989, 93, 4205.

(31) Ozin, G. A.; Özkar, S.; Macdonald, P. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6939.

(32) Moller, K.; Bein, T.; Özkar, S.; Ozin, G. A. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 5276.

(33) Jelinek, R.; Özkar, S.; Pastore, H. O.; Malek, A.; Ozin, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 563.

(34) Okamoto, Y.; Maczawa, A.; Kane, H.; Imanaka, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 1989, 84, 851.

(35) Okamoto, Y.; Imanaka, T.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 3700 and references cited therein.

(36) Brémard, C.; Depecker, C.; Des Grouilliers, H.; Legrand, P. *Appl. Spectrosc.* 1991, 45, 1278.

(37) Brémard, C.; Ginestet, G.; Laureyns, J.; Le Maire, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 9274 and references cited therein.

(38) Wagner, G. W.; Hanson, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5098.

(39) Shirley, W. M.; Powers, C. A.; Tway, C. L. *Coll. Surf.* 1990, 45, 57.

(40) Cybulski, P. A.; Gillis, D. J.; Baird, M. C. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 460.

(41) Brémard, C.; Des Grouilliers, H.; Depecker, C.; Legrand, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1991, 1411.

(42) Pastore, O. H.; Ozin, G. A.; Poč, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 1215.

(43) Wagner, G. W.; Hanson, B. E. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 2019.

(44) Fraser, D. J. J.; Griffiths, P. R. *Appl. Spectrosc.* 1990, 44, 193.

(45) Kubelka, P.; Munck, F. Z. *Techn. Physik* 1931, 12, 593.

zeolite sample. The zeolite was loaded with $\text{Mo}(\text{CO})_6(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ by immersion into the pentane solution. The powder was collected by filtration under argon and dried under vacuum and then transferred into the DRIFTS cell in a glovebox.

Theoretical Methods. The atomic positions for the zeolite hosts, FAU, Na_{56}FAU , and Na_{45}FAU , were obtained from all the available X-ray or neutron diffraction determinations of the structures.^{16,21,46–48} In the simulations the silicon, aluminum, oxygen atoms of the zeolite framework and extraframework cations are assumed to be fixed at the crystallographic coordinates determined from structural data. The substitutional Si, Al disorder was applied according to the Lowenstein rule. The partial occupancy of extraframework cation sites was taken into account explicitly in view of the extensive structural work published in the literature.^{47,48} From X-ray powder diffraction studies Van Dun *et al.* concluded that the influence of adsorbed molecules on the cation distribution increases with the cation-molecule interaction energy.⁴⁹ In the case of the adsorption of hydrophobic molecules such as benzene the extraframework cation moving was found negligible. Fitch *et al.* reported a shift of 0.009 nm of Na^+ cations in Na_{56}FAU due to the interaction of benzene.¹⁶ The interaction of intrazeolite $\text{Mo}(\text{CO})_6$ with rubidium cations of the zeolite has been probed previously with rubidium edge EXAFS data.²⁸ The data of the empty rubidium exchanged zeolite as well as the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ loaded sample were found to be very similar. The error made by fixing the cation positions throughout the calculations is therefore assumed negligible.²³ For these reasons, the zeolite structure including Na ions is held rigid and fixed for the calculations. $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, and C_6H_6 are modeled as rigid molecules. The geometrical parameters of the sorbates $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_3$, $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, and C_6H_6 are obtained from electronic diffraction data⁵⁰ or optimized geometry using *ab initio* method⁵¹ or deduced from X-ray diffraction^{52–54} or EXAFS data.^{12,28,35} In addition the weak deformations of the guest molecule skeleton which occur upon sorption are assumed to be negligible according to previous EXAFS^{28,35} and neutron diffraction results, respectively.¹⁶

The zeolite (Z) and the sorbates (S) are assumed to interact through pairwise-additive potential between atoms of the guests and atoms of the host (U_{ZS}). For simulations at higher loadings, the interactions between sorbates (U_{SS}) must also be included. The atom-atom interactions are modeled with a Lennard-Jones plus point-charge potential,

$$U_{ZS} = \sum_{ij} A_{ij}/n_j^{12} - B_{ij}/n_j^6 + \sum_{ij} q_i q_j / r_{ij} \quad (1)$$

$$U_{SS} = \sum_{ik} A_{jk}/r_{jk}^{12} - B_{jk}/r_{jk}^6 + \sum_{jk} q_i q_k / r_{jk} \quad (2)$$

where i and j, k are atoms of the Na_xFAU (Z) host and (S) guests, respectively, and r_{ij} and r_{jk} are the distances between them. A , B are the Lennard-Jones constants and q is the partial charges of the atoms. The Lennard-Jones potential accounts for dispersive and repulsive interactions and the values used throughout the present work were taken from the literature^{20,22–24,37,35–58} and are listed in Table 1 as A_{ij} and B_{ij} parameters, where $A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}$ and $B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}$.

(46) Hriljac, J. A.; Eddy, M. M.; Cheetham, A. K.; Donohue, J. A.; Ray, J. J. *Solid State Chem.* 1993, 106, 66.

(47) Lievens, J. L.; Mortier, W. J.; Chao, K. J. *J. Phys. Chem. Solids* 1972, 53, 1163.

(48) Mortier, W. J. *Compilation of Extra-framework Sites in Zeolites*; used by the Commission of the International Zeolite Association, 1981.

(49) Van Dun, J. J. L.; Mortier, W. J.; Uytterhoeven, J. B. *Zeolites* 1985, 257.

(50) Arnesen, S. P.; Seip, H. M. *Acta Chim. Scand.* 1966, 20, 2711.

(51) Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 38 and publications cited therein.

(52) Jost, A.; Rees, B. *Acta Crystallogr.* 1975, B 31, 2647.

(53) Whittaker, A.; Jeffery, J. W. *Acta Crystallogr.* 1967, 23, 977.

(54) Rees, B.; Coppens, P. *Acta Cryst.* 1973, B29, 2515.

(55) Brubaker, G. R.; Johnson, D. W. *Coord. Chem. Rev.* 1984, 53, 1.

(56) Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Shulga, A. A. *Zeolites* 1985, 5, 1.

(57) Besus, A. G.; Kocirik, M.; Kiselev, A. V.; Lopatkin, A. A.; Vasilyeva, A. *Zeolites* 1986, 6, 101.

(58) Yashonath, S.; Sanikary, P. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 6368.

Table 1. Summary of the Potential Parameters and Atomic Charges Used to Represent the Zeolite-Sorbate Interactions

atom	charge (e)	A (kcal mol ⁻¹ Å ¹²)	B (kcal mol ⁻¹ Å ⁶)
Si (FAU)	1.5	1.720 × 10 ⁶	0.0
O (FAU)	-0.75	1.806 × 10 ⁵	821
Si (Na ₅₆ FAU)	1.42	1.720 × 10 ⁶	0.0
Al (Na ₅₆ FAU)	1.23	1.720 × 10 ⁶	0.0
O (Na ₅₆ FAU)	-0.83	1.806 × 10 ⁵	821
Si (Na ₄₅ FAU)	1.35	1.720 × 10 ⁶	0.0
Al (Na ₄₅ FAU)	1.13	1.720 × 10 ⁶	0.0
O (Na ₄₅ FAU)	-0.87	1.806 × 10 ⁵	821
Na ⁺	1	1.289 × 10 ⁶	55
Mo (Mo(CO) ₆)	0.06	0.0	0.0
O (CO)	-0.21	1.316 × 10 ⁵	103
C (CO)	0.20	1.975 × 10 ⁵	154
Mo (Mo(CO) ₃)	0.03	1.921 × 10 ⁵	12
C (C ₆ H ₆)	-0.15	2.202 × 10 ⁵	240
H (C ₆ H ₆)	0.15	7.108 × 10 ³	33

The charge distribution within FAU-type structures are derived from the ref 21. They suggest that the concept of localized partial charge can be used efficiently to reproduce the electrostatic field with a correct approximation in the present system. The charge estimates of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 are derived from quantum chemical population analysis.^{23,59,60} The localized atomic charges of $\text{Mo}(\text{CO})_3$ and $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ were estimated. We would like to point out that the polarizability interactions between the sorbate and zeolite atoms are not taken into account explicitly. This is expected to contribute not more than 10% to the total interaction. We believe that the results and in particular the trends reported here will remain unchanged on the inclusion of the polarizability interactions. The sorption sites and energetics of C_6H_6 in Na_{56}FAU are well reproduced with the set of atom-atom potentials and partial charges used throughout the present paper.

The Monte Carlo simulations at fixed loading (1 sorbate per unit cell) were carried out at 300 K using the conventional Metropolis algorithm. This allows us to ignore sorbate-sorbate interactions. One molecule is initially placed inside a micropore of the zeolite. One Monte Carlo step consists of a random displacement of the center of mass followed by an arbitrary rotation of the entire molecule. In order to eliminate the effect of boundaries we have used periodic boundary conditions with a period equal to one zeolite unit cell. A cutoff radius of 12 Å is applied to the Lennard-Jones interactions and the long-range electrostatic interactions are calculated using the Ewald summation technique. Each configuration is accepted or rejected using a Metropolis algorithm based on the configurational energy change: $P = \min [1; \exp(-\Delta E/kT)]$ where P probability of the move being accepted, ΔE energy change between the new configuration and the previous configuration, k Boltzmann's constant, and T temperature of the simulation. One typical MC run took 1 000 000 steps.

The Monte Carlo simulations of the sorption and cosorption at fixed pressures were carried out using the grand canonical ensemble (GCMC); in this the number of particles in the system is determined by the fixed chemical potential of each species. One Monte Carlo step consists of four parts (create, destroy, translate, and rotate a molecule). The basis of the simulation is as follows.

Equilibrium is achieved when the temperature and the chemical potential of the gas inside the framework are equal to the temperature and the chemical potential of the free gas outside the framework.

A random molecule is picked from the list of sorbates, and placed in a random position and orientation in the framework. The new configuration is accepted with probability $P/P = \min [1; \exp(-\Delta E/kT - \ln(N_i + 1)kT/f_iV)]$ where P , ΔE , k , and T were defined above, N_i is the current number of molecules of component i in framework, f_i is

(59) Kunze, K. L.; Davidson, E. R. *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 2129.

(60) Bauschlicher Jr, C. W.; Bagus, P. S. *J. Phys. Chem.* 1984, 81, 5889.

(61) Folkesson, B.; Larsson, R. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1990, 81, 5889.

(62) Hriljac, J. A.; Eddy, M. M.; Cheetham, A. K.; Donohue, J. A.; Ray, G. J. *Solid State Chem.* 1993, 76, 145.

(63) Howell, J. A. S.; Ashford, N. F.; Dixon, D. T.; Kola, J. C.; Albright, T. A.; Kang, S. K. *Organometallics* 1991, 10, 1852.

the fugacity of component i in the gas phase assumed to be 1, and V is cell volume.

The simulation randomly chooses which sorbate type to remove, then randomly chooses a molecule of that type in the framework. The new configuration is accepted with probability $P:P = \min[1; \exp(-\Delta E/kT + \ln N_i kT / (f_i V))]$. A sorbate molecule in the framework is chosen at random, and translated by a random amount within a cube of size 2δ (where δ is the maximum step size). The new configuration is accepted with the probability P . The acceptance criterion is the same as for the fixed loading simulation (see above).

A sorbate molecule in the framework is chosen in the framework. The rotation axis is chosen at random, and the molecule is rotated by a random amount within the range $-\delta$ to $+\delta$ (where δ is the maximum step size). The new configuration, based on the energy change, is accepted with the same probability applied to the translation move above. The simulation takes a number of steps to equilibrate from its original random position. For accurate statistical results, the steps made prior to equilibration should be excluded in the analysis. One typical GCMC run took from 2 000 000 to 3 000 000 steps.

Results and Discussion

Dynamic and Cooperative Effects within the Zeolitic Void Space. DRIFTS Investigations of the Cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 into Na_nFAU Zeolite Hosts ($n = 0, 56, 85, 96$). The DRIFTS technique allows the use of crude powders as samples, so the molecules can diffuse easily in the inter-crystalline void space. However, in order to avoid the problem of pore blocking which can hinder the intracrystalline diffusion at high coverage in zeolites, the cosorption DRIFTS experiments were carried out at $\text{Mo}(\text{CO})_6$ low coverage. The DRIFTS technique is particularly sensitive to the presence of carbonyl species at very low loading (see Experimental Section) and provides valuable information through the $\nu(\text{CO})$ stretching modes of the *in situ* investigations of the cosorption and subsequent reaction in the zeolitic porous materials. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and benzene were introduced into the system via two differentially pumped gas inlet manifolds. Firstly, the zeolite host was loaded with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ by exposing the dehydrated zeolite (273 K) to the vapor pressure of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ for a short period. After an equilibrium period the DRIFTS spectrum was recorded and the coverage was deduced through the infrared intensities using the Kubelka-Munk scale (see Experimental Section). Then, the C_6H_6 was admitted into the cell and the DRIFTS spectra run subsequently after an equilibrium period. In order to provide supplementary evidence of the free access of both $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 in the internal voids of the porous materials under study through the 12-ring entrance window, size exclusion studies were carried out. The use of bulky arenes, such as 1,3,6-tris(*tert*-butyl)benzene, $\text{C}_6\text{H}_3(t\text{-Bu})_3$, and small arenes such as C_6H_6 demonstrates the exclusive free access to the internal surface for the small arene, C_6H_6 , with analogous experimental conditions. $\text{C}_6\text{H}_3(t\text{-Bu})_3$ is effectively size-excluded from the porous voids. One concludes from the present and previous articles²⁸ that the DRIFTS investigations of the benzene- $\text{Mo}(\text{CO})_6$ cosorption are representative of the internal confines of the zeolite host lattice and not of the external surface of the microcrystals.

FAU ($n = 0$; $\text{Si}/\text{Al} > 100$). The sorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.1–0.5 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$) into the siliceous FAU undergoes the isotropic perturbation of the O_h symmetry of the isolated $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecule which results in weak band broadening of the $\nu_6(\text{F}_{1u})$ infrared active mode, Figure 1. The similarity between the IR spectra of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in solution and occluded in the siliceous FAU provides evidence that the motion of the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecule within the porous voids approaches at room temperature the rapid isotropic limit characteristic of a liquid.³⁷

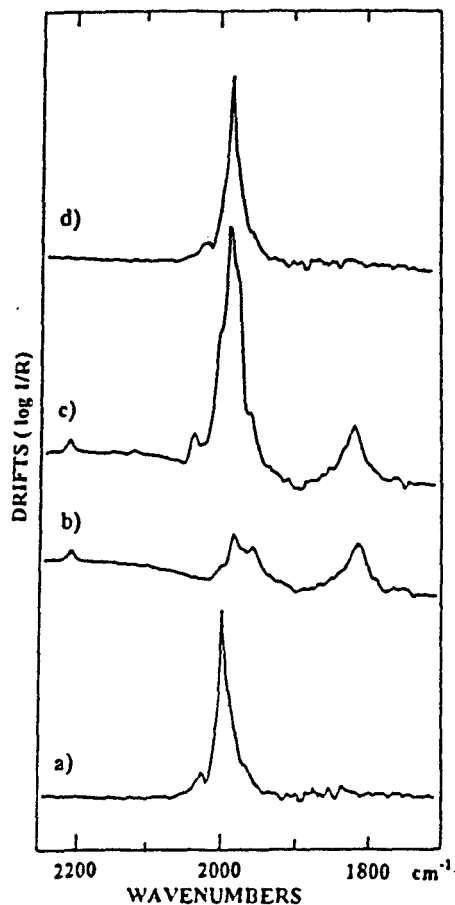


Figure 1. DRIFTS spectra (300 K) in the $\nu(\text{CO})$ fundamental and $\gamma(\text{C-H})$ combination modes region of (a) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sorbed in FAU (0.2 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$); (b) C_6H_6 sorbed in FAU (20 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$); (c) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 cosorbed in FAU (0.2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 20 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$); (d) c spectrum after subtraction of the b C_6H_6 spectrum (20 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$).

Upon sorption of C_6H_6 (15–30 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{unit cell}$) in the presence of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (0.1–0.5 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$) additional bands are observed in the wavenumber ranges of the vibrational modes of benzene. Particularly, the bands at 2208, 1960, 1815 cm^{-1} are exhibited in the Figure 1. The similarity between the IR spectra of C_6H_6 in solution, sorbed and cosorbed in FAU provides evidence that the C_6H_6 molecules within the porous voids approach, at room temperature, the rapid limit characteristic of liquid. Upon sorption in FAU the IR spectrum of benzene hardly changes as the benzene loading increases.

According to previous experiments,^{17–19} the bands observed at 1960 and 1820 cm^{-1} (Figure 1) are assigned to combination modes of out-of-plane bending modes $\gamma(\text{C-H})$ whereas the intense band at 1478 cm^{-1} is assigned to the fundamental $\nu_{19}(\text{E}_{1u})$ stretching mode $\nu(\text{C-C})$. After subtraction from the cosorbed sample spectrum of the spectrum of benzene sorbed alone, the remaining one band spectrum is found to be analogous to the spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sorbed alone in the FAU zeolite, except for a weak frequency shift. A random distribution of both the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and benzene molecules within the porous void of siliceous FAU is postulated subsequently.

Na_{56}FAU ($n = 56$; $\text{Si}/\text{Al} = 2.49$). The DRIFTS spectrum of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sorbed into the Na_{56}FAU zeolite at low coverage (0.1–0.5 $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{unit cell}$) exhibits after equilibration a $\nu(\text{CO})$ absorption pattern which is characteristic of a well-defined adsorption site with low local symmetry, Figure 2. This adsorption site has been found to be in a 12-ring window of a supercage.³⁷ The intracavity electrostatic field promotes the breakdown of the selection rules of the free molecule and

Table 2. DRIFTS $\nu(\text{CO})$ Frequencies (cm^{-1}) of Carbonyl Molybdenum Species Sorbed and Cosorbed with Benzene in Na_nFAU Zeolites ($n = 0, 56, 85$)

carbonyl species	FAU	FAU C ₆ H ₆	Na ₅₆ FAU	Na ₅₆ FAU C ₆ H ₆	Na ₈₅ FAU	Na ₈₅ FAU C ₆ H ₆
Mo(CO) ₆			2125	2125	2125	2125
			2060	2045	2050	2050
			2015	2000	2005	2005
	1990	1985	1980	1970	1985	1985
			1950	1955	1970	1970
			1930	1940	1945	1945
Mo(CO) ₃			1907		1902	1902
			1790		1775	1775
			1760		1750	1750
Mo(CO) ₃ (η^6 -C ₆ H ₆)	1930		1945	1948		
	1845		1860	1857		
			1830	1832		

^a Determined using spectral decomposition.

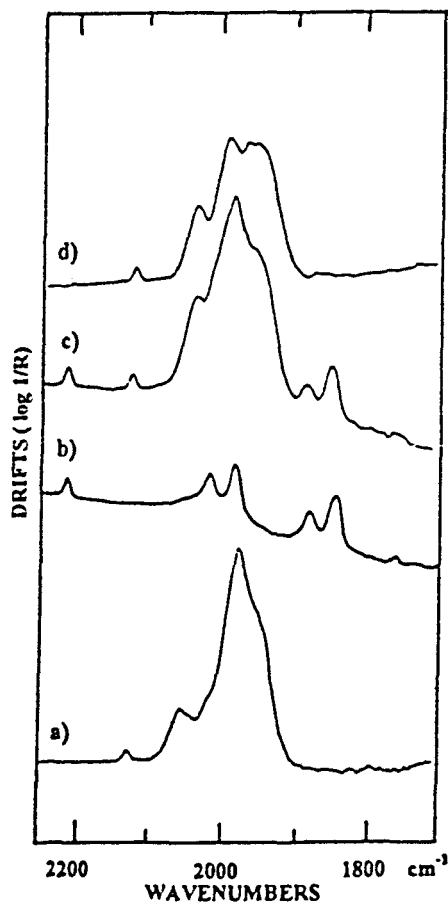


Figure 2. DRIFTS spectra (300 K) in the $\nu(\text{CO})$ fundamental and $\gamma(\text{C-H})$ combination modes region of (a) Mo(CO)₆ sorbed in Na₅₆FAU (0.3 Mo(CO)₆/unit cell); (b) C₆H₆ sorbed in Na₅₆FAU (20 C₆H₆/unit cell); (c) Mo(CO)₆ and C₆H₆ cosorbed in Na₅₆FAU (0.3 Mo(CO)₆, 20 C₆H₆/unit cell); (d) c spectrum after subtraction of the b C₆H₆ spectrum (20 C₆H₆/unit cell).

induces the splitting of the $\nu_6(\text{F}_{1g})$ band into three components and the appearance and splitting of the $\nu_3(\text{E}_g)$ mode and the appearance of the $\nu_1(\text{A}_{1g})$ IR-forbidden modes of the free molecule, see Figure 2.

Upon adsorption of C₆H₆ (16–30 C₆H₆/unit cell) in the presence of Mo(CO)₆ (0.1–0.5 Mo(CO)₆/unit cell) additional bands are observed in the vibration regions of the C₆H₆ molecule. The bands observed at 2220, 1880, 1847 cm^{-1} (Figure 2) as other bands are in correct agreement with previously reported data concerning benzene sorbed alone in Na₅₆FAU zeolite.¹⁸ Particularly, the shape of the bands progressively changes as the benzene loading increases. The two pairs of IR bands 2013, 1880, and 1983, 1847 cm^{-1} corresponding to the out-of-plane $\gamma(\text{C-H})$ combination modes

were used previously to characterize the benzene adsorption sites.¹⁸ According to neutron diffraction data, the dominant site lies in the supercage, facially coordinated to the SII Na⁺ cation and the second is centered in the 12-ring window.¹⁹ The high-frequency pair 2013, 1880 cm^{-1} is related to the benzene sorbed in the 12-ring window whereas the lower-frequency pair 1983, 1847 cm^{-1} arises from benzene with the Na⁺ cations in sites II.¹⁸ The preference for SII Na⁺ cations mentioned above is detected at low C₆H₆ loadings, the adsorption in the 12-ring window starting to increase significantly only after 20 C₆H₆ per unit cell are sorbed. It should be noted that other cationic faujasites may give a different order of preferred adsorption.¹⁸ After subtraction from the DRIFTS pattern (cosorbed samples) of the spectrum of benzene (singly sorbed sample) the remaining spectrum does not correspond to the spectrum of Mo(CO)₆ sorbed alone in the Na₅₆FAU zeolite (Figure 2). The $\nu(\text{CO})$ wavenumber values obtained using spectral decomposition have been listed in Table 2. The DRIFTS spectra indicate significant frequency shifts and relative IR intensity changes of the $\nu(\text{CO})$ modes upon cosorption of benzene. It is postulated that the presence of benzene in the porous void generates a new sorption site for Mo(CO)₆ with C₆H₆ molecules in close proximity.

Na₈₅₋₉₆FAU ($n = 85$, Si/Al = 1.26; $n = 96$, Si/Al = 1). The DRIFTS spectrum of Mo(CO)₆ sorbed into the Na₈₅FAU zeolite at low coverage (0.1–0.5 Mo(CO)₆/unit cell) exhibits a six $\nu(\text{CO})$ absorption pattern which is characteristic of a well-defined adsorption site with low local symmetry, Figure 3. However, the occupancy of the SIII sites by Na⁺ cations in the vicinity of the window constrains the Mo(CO)₆ to penetrate inside the supercage at low coverage.¹⁷

Upon sorption of C₆H₆ (16–30 C₆H₆/unit cell) in the presence of Mo(CO)₆ (0.1–0.5 Mo(CO)₆/unit cell) additional bands are clearly observed at 2220, 1866, 1847 cm^{-1} (Figure 3) as other bands in the fundamental vibration regions of the C₆H₆ molecule. The IR bands of C₆H₆ are found to be analogous to those observed previously for benzene sorbed alone in Na₈₅FAU. The pair of bands observed at 1866 and 1847 cm^{-1} is found to be typical of two types of adsorption sites for benzene.¹⁷ However, the distribution of benzene between the two modes of sorption, cations and 12-ring windows is strongly directed by the chemical properties of the zeolite. After subtraction from the DRIFTS pattern (cosorbed sample) of the DRIFTS spectrum of benzene (singly sorbed sample), the remaining $\nu(\text{CO})$ spectrum is found to be analogous to the spectrum of Mo(CO)₆ sorbed alone in the Na₈₅FAU zeolite at 273 K (Figure 3). The $\nu(\text{CO})$ wavenumber values obtained using spectral decomposition have been listed in Table I. The DRIFTS spectra indicate no significant frequency shifts and relative IR intensity changes of the $\nu(\text{CO})$ modes upon cosorption of benzene. It is

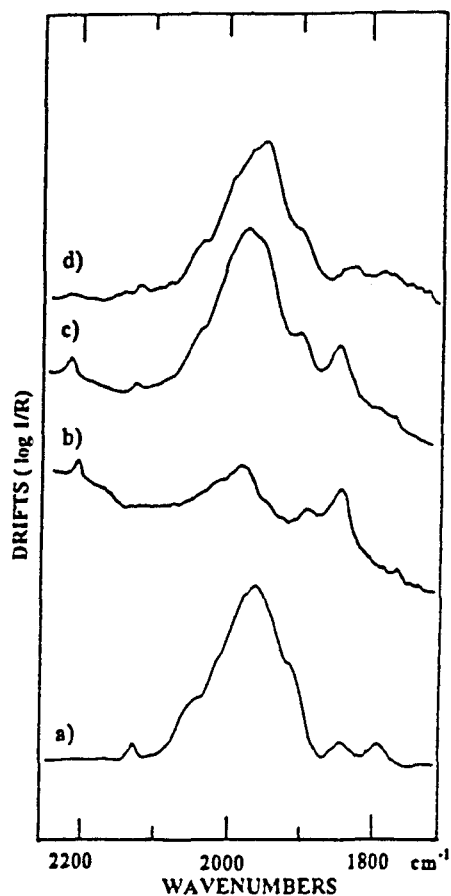


Figure 3. DRIFTS spectra (300 K) in the $\nu(\text{CO})$ fundamental and $\gamma(\text{C-H})$ combination modes region of (a) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sorbed in Na_{56}FAU (0.3 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell); (b) C_6H_6 sorbed in Na_{56}FAU (0.3 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 20 C_6H_6 /unit cell); (c) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 cosorbed in Na_{56}FAU (0.3 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 20 C_6H_6 /unit cell); (d) c spectrum after subtraction of the b C_6H_6 spectrum (20 C_6H_6 /unit cell).

postulated that the sorptions of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and benzene occur in different domains of the porous void of Na_nFAU ($n = 85-96$).

Energetics and Sorption Sites of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 in the Zeolitic Void Space. Monte Carlo Simulations of the Cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 into Na_nFAU Zeolite Hosts ($n = 0, 56, 96$). The DRIFTS spectroscopic results are supported by Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations of the cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 at constant pressures. The pressure values were adjusted to approximately mimic the experimental coverages. The conditions of the simulations have been given in the Experimental Section. The potential parameters and charges used for the MC simulations of the host-guest interactions are summarized in Table 1. The validity of the set of parameters used throughout the present article is given by the possibility to reasonably reproduce the experimental C_6H_6 loadings in Na_nFAU ($n = 0, 56, 96$)¹⁸ and the siting locations of C_6D_6 in Na_{56}FAU .^{16,23} In addition, the predicted $\text{Mo}(\text{CO})_6$ siting locations are in close agreement with the spectroscopic behavior of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded in Na_nFAU ($n = 0, 56, 85$).³⁷

FAU ($n = 0$). The prediction of cosorption was carried out at 300 K and the constant pressures were adjusted to correspond approximately to the respective experimental loadings. In the presence of C_6H_6 at high pressure, no $\text{Mo}(\text{CO})_6$ cosorption was simulated and all the porous volume is filled with C_6H_6 molecules (32 C_6H_6 /unit cell). At lower C_6H_6 pressures the suitable loadings are found to be 1 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and 25 C_6H_6 per unit cell and the corresponding sorption energies are found to be -7.0 and -10.6 kcal/mol, respectively. The distribution of

positions occupied by $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 is large. The absence of well-defined sorption sites indicates that the net potential surface accessible to the molecules is fairly uniform, a finding that is again consistent with the inability to locate the C_6H_6 sorbate in FAU by neutron diffraction.⁶² These results are in close agreement with the isotropic behavior observed from DRIFTS experiments. In addition, a recent Molecular Dynamics (MD) study concerning the behavior of benzene in FAU reveals that the sorbate is highly mobile at 300 K.²⁴

Na_{56}FAU ($n = 56$; $\text{Si}/\text{Al} = 2.49$). In the host lattice, the extraframework Na^+ cations are assumed to be located in site SII (32/32 Na^+) and in site SI' (24/32 Na^+). From accurate starting pressure values, the GCMC simulations provide loadings in reasonable agreement with the experimental values used in the DRIFTS experiments, 1 or 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and 30 C_6H_6 per unit cell, respectively. At high C_6H_6 pressures, the corresponding sorption energy is found to be -10 kcal/mol for $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and -11 (window) and -19 kcal mol⁻¹ (cation) for C_6H_6 , respectively. It should be noted that similar energy values are reproduced for C_6H_6 during the simulation of the sorption of C_6H_6 alone.²³ The distribution of positions occupied by $\text{Mo}(\text{CO})_6$ according to the -11 kcal/mol energy is located within the cavity, whereas C_6H_6 molecules lie in the same cavity facially coordinated to the SII cations (-19 kcal/mol) or centered in the window (-11 kcal/mol). The presence of C_6H_6 molecules in the porous voids stabilizes the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ location within the supercage rather than in the window as predicted by the MC simulations of the sorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ alone.³⁷ It should be noted that in the case of cosorption when the average $\text{Mo}(\text{CO})_6$ loading is more than 2 molecules per unit cell, some supercages are occupied by 2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$. The sorption energies of the benzene occluded alone in Na_{56}FAU or cosorbed with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ are analogous whereas the sorption energy of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ at low coverage is found to be markedly lower than cosorbed with benzene at high coverage, -12 and -10 kcal/mol, respectively. The siting locations of the C_6H_6 and $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules are in good agreement with the DRIFTS data and the spectral changes observed in the $\nu(\text{CO})$ region reflects the $\text{Mo}(\text{CO})_6$ siting location change during the cosorption of benzene into the Na_{56}FAU zeolite.

Na_{96}FAU ($n = 96$; $\text{Si}/\text{Al} = 1$). In the host lattice, the extraframework cations are assumed to be located in site SI (16/16 Na^+), in site SII (32/32 Na^+), and in site SIII (48/48 Na^+). From accurate starting pressure values, the GCMC simulations provide a loading, corresponding to the sorption of 38 C_6H_6 per unit cell. There is no cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in the presence of benzene after equilibration of the system. The corresponding sorption energies are found to be -12 and -17 kcal/mol for C_6H_6 . The C_6H_6 molecules are facially coordinated to the SII and SIII cations in the supercage (-17 kcal mol⁻¹) or in the vicinity of the windows (-12 kcal mol⁻¹). Analogous energy values concerning the sorption of C_6H_6 in Na_{96}FAU were reported earlier.²¹ The sorption energy of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ occluded alone in Na_{96}FAU at constant coverage was found previously to be -9 kcal/mol.³⁷ Before the saturation of the porous volume by the C_6H_6 molecules, the occluded $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecules observed during the DRIFTS experiments (see above) are probably located in domains without any benzene molecule in close proximity.

Identification of the Reaction Products within the Zeolitic Porous Space. DRIFTS Investigations of the Intrazeolitic Reactions between $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 in Na_nFAU ($n = 0, 56, 85, 96$). **FAU ($\text{Si}/\text{Al} > 100$).** During the thermal treatment, under 1 atmosphere of helium, of the (0.5 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 20 C_6H_6)-FAU loaded zeolite no significant changes were observed in

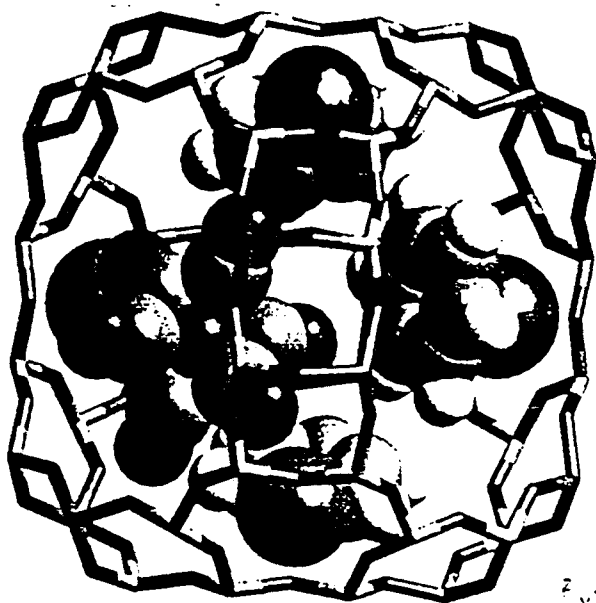


Figure 4. Predicted sorption sites of Mo(CO)₆ and C₆H₆ in Na₅₆FAU (1 Mo(CO)₆, 30 C₆H₆/unit cell). Two α-cages of zeolite Na₅₆FAU and the interconnecting 12-ring window of diameter 8 Å. The black and shaded cylinders represent O and Si/Al atoms of the zeolite framework, respectively. The shaded and white spheres represent C and H atoms of C₆H₆, respectively. The large shaded spheres represent Na⁺; the medium black and shaded spheres represent O and C atoms of Mo(CO)₆, respectively.

the shapes of the DRIFTS spectra except the progressive disappearance of the intense band assigned to the ν₆(CO) mode of Mo(CO)₆ (Figure 5).³⁶

The disappearance of the ν₆(CO) band corresponds to the desorption of Mo(CO)₆ upon thermolysis before any reaction in the void space of the FAU zeolite. At 500 K, only C₆H₆ was detected in the internal volume of the zeolite. The Mo(CO)₆ departure from the zeolite framework to the gas phase was controlled by IR absorption spectroscopy.

Na₅₆FAU (*n* = 56; Si/Al = 2.49). During the thermal treatment of the (2 Mo(CO)₆, 30 C₆H₆)-Na₅₆FAU loaded zeolite, heating above 320 K again causes a dramatic change in the ν(CO) set of bands whereas the C₆H₆ set of bands remains unaffected in the experimental [273–500 K] temperature range. The transformation appears to go to completion at 423 K over less than 0.5 h in the experimental conditions (Figure 6).

After subtraction from the resulting DRIFTS pattern of the DRIFTS bands of benzene the new ν(CO) set of bands are found to be analogous to those observed for Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) occluded alone in Na₅₆FAU. It should be noted that the zeolite was loaded with Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) through immersion into the pentane solution and subsequent evaporation of the solvent because of the poor vapor pressure of the organometallic compound which does not allow any vapor phase transfer into the zeolite at room temperature.

The three ν(CO) bands observed at 1948, 1857 and 1832 cm⁻¹ (Table 2) do not correspond to any intrazeolite Mo(CO)_{*n*} (*n* = 3, 4, 5) subcarbonyl species.^{12,27,28,34,36} The three ν(CO) bands derived from the A₁ and E modes of the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) free molecule and indicate that the local symmetry is low in the sorption site. In practice one finds that the reaction of 2Mo(CO)₆ with 30C₆H₆ in Na₅₆FAU cleanly yields as a product Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) according to the following intrazeolitic reaction.

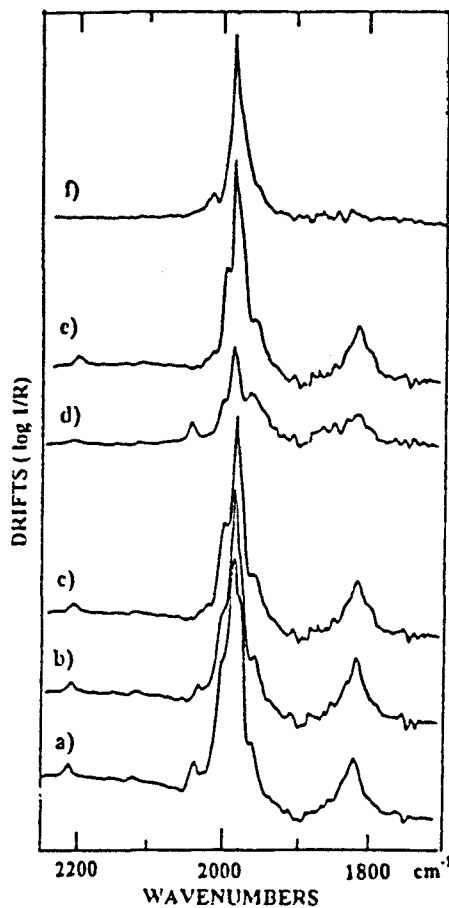
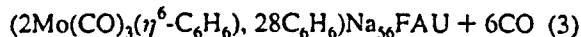
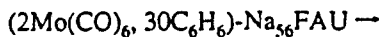
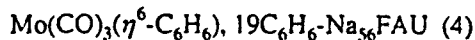


Figure 5. DRIFTS spectra in the ν(CO) fundamental and γ(C–H) combination modes region during the thermal treatment of Mo(CO)₆ and C₆H₆ sorbed and cosorbed in FAU: (a) 0.2 Mo(CO)₆, 25 C₆H₆/unit cell (290 K); (b) a (360 K); (c) a (383 K); (d) a (423 K); (e) d (after cooling to 290 K); (f) spectrum e after subtraction of the C₆H₆ spectrum (290 K) equivalent to the Mo(CO)₆ spectrum.



This intrazeoliticly generated complex can be considered to form by capping the tricarbonyl moiety with the benzene ligand. Identical DRIFTS results are observed when an excess of benzene is introduced into the cell after partial decarbonylation reaction under thermolysis at 440 K. The intrazeolitic reaction of the subcarbonyl Mo(CO)₃-Na₅₆FAU with C₆H₆ yields as a product Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) according to the following intrazeolitic reaction.



No attempt to obtain quantitative kinetic information about the intrazeolitic reaction between Mo(CO)₆ and C₆H₆ in Na₅₆-FAU has been undertaken yet. Indeed, the main difficulty is to define and appreciate the "zero" time of the thermal activation with the heating set-up used. However, the reaction rate is found to be strongly dependent on the extent of loading of Mo(CO)₆ and C₆H₆ and on the CO gas pressure. The effects of these parameters on intrazeolitic organometallic reaction rates have been quantitatively evaluated recently in the case of the reaction between Mo(CO)₆ and trimethylphosphine in Na₅₆FAU.⁴² The general trends of the present work corroborate the quantitative kinetic data related to the later reaction. Particularly, after an equilibrium period (300 K), at low and quite constant Mo(CO)₆

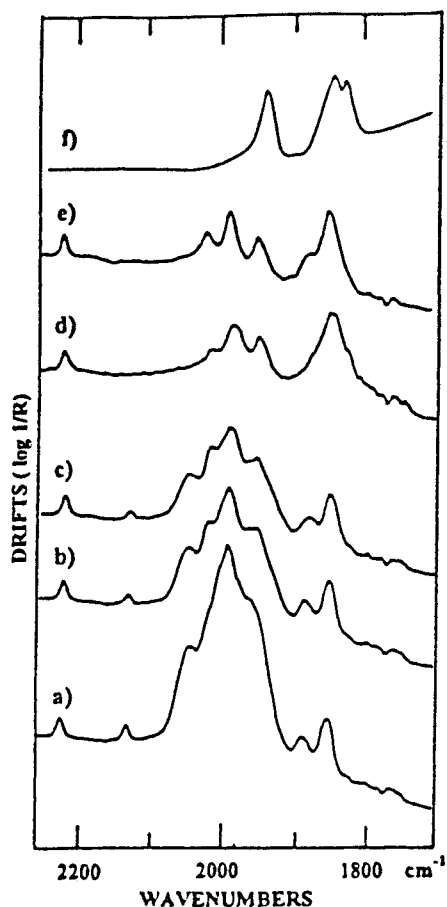


Figure 6. DRIFTS spectra in the $\nu(\text{CO})$ fundamental and $\gamma(\text{C-H})$ combination modes region during the thermal treatment of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 sorbed and cosorbed in Na_{56}FAU : (a) 0.2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 25 C_6H_6 /unit cell (290 K); (b) a (320 K); (c) a (350 K); (d) a (423 K); (e) d (after cooling to 290 K); (f) spectrum e after subtraction of the C_6H_6 spectrum (290 K) equivalent to the $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ spectrum.

coverage, the reaction rate (400 K) increases slightly with increasing C_6H_6 loading in the experimental range (15–30 C_6H_6 /unit cell). Whereas at constant C_6H_6 coverage, the reaction rate remains approximately constant with increasing $\text{Mo}(\text{CO})_6$ loading over the range 0.02–1 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ /unit cell. Then, the reaction rate shows a significant decrease at higher $\text{Mo}(\text{CO})_6$ loading. In addition, under dynamic vacuum the reaction appears faster than under static helium atmosphere. The amount of CO released during the reaction may be sufficient to decrease the rate substantially.

$\text{Na}_{85,96}\text{FAU}$ ($n = 85, 96$; $\text{Si}/\text{Al} = 1.26, 1$). When $\text{Mo}(\text{CO})_6$ was introduced at a relatively low temperature into the Na_{85}FAU zeolite, the carbonyl species entrapped in the zeolite framework was the intact $\text{Mo}(\text{CO})_6$ molecule. Indeed, no prominent infrared band was detected below 1900 cm^{-1} when the loading was carried out below 285 K. The DRIFTS spectra indicates no significant frequency shifts and relative ir intensity changes of the $\nu(\text{CO})$ modes upon cosorption of benzene. Heating above 300 K caused a dramatic change in the DRIFTS patterns (Figure 7).

After subtraction from the DRIFTS pattern of the benzene spectrum in Na_{85}FAU , the resulting $\nu(\text{CO})$ set of bands exhibits clearly the spectral characteristics of several anchored subcarbonyls species ($\text{Mo}(\text{CO})_x$, $x = 3-6$).³⁶ Near 500 K a two line spectrum is predominantly observed at 1912 and 1775–1750 cm^{-1} . This set of $\nu(\text{CO})$ bands was attributed previously to the intrazeolitic $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{-Na}_{85}\text{FAU}$ species.^{27,28,34} The DRIFTS experiments provide no evidence of the intrazeolitic $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Na}_{85}\text{FAU}$ species. In addition, heating above 500

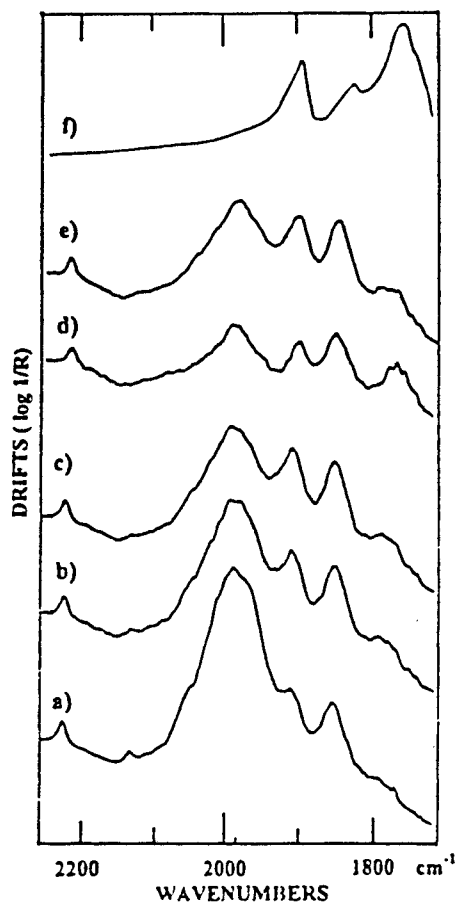


Figure 7. DRIFTS spectra in the $\nu(\text{CO})$ fundamental and $\gamma(\text{C-H})$ combination modes region during the thermal treatment of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 sorbed and cosorbed in Na_{85}FAU : (a) 0.2 $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 25 C_6H_6 /unit cell (290 K); (b) a (320 K); (c) a (350 K); (d) a (500 K); (e) d (after cooling to 290 K); (f) spectrum e after subtraction of the C_6H_6 spectrum (290 K) equivalent to the $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{O}_2)_2$ spectrum.

K provokes the one step decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_3$ before any reaction with the benzene molecules. It should be noted that all DRIFTS results are found to be analogous with the Na_{96}FAU zeolite.

Energetics and Sorption Sites of the Reaction Products in the Zeolitic Porous Space. Monte Carlo Simulations of the Sorption of $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ and the Cosorption of $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ and C_6H_6 into Na_nFAU Zeolite Hosts ($n = 0, 56, 96$). The DRIFTS spectroscopic results are supported by both Canonical Monte Carlo (MC) at fixed loading and Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations at fixed pressures. The pressure values were adjusted to approximately mimic the experimental coverages. The conditions of the simulations have been given in the Experimental Section. The potential parameters and charges used for the MC simulations of the host-guest interactions are summarized in Table 1.

FAU ($n = 0$). The prediction of the $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ sorption and $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-C}_6\text{H}_6$ cosorption was carried out at 300 K and at fixed pressures. In the presence or in absence of C_6H_6 , the distribution of positions occupied by $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$, in the vicinity of the window, is found to be large. The absence of well-defined sorption sites indicates that the net potential surfaces accessible to the molecules are fairly uniform. These results are consistent with the isotropic behavior of $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ in FAU observed from DRIFTS experiments. No further investigation has been undertaken yet, because this subject falls beyond the scope of this work. Indeed no intrazeolitic reaction between $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and C_6H_6 is detected before the desorption of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (see above).

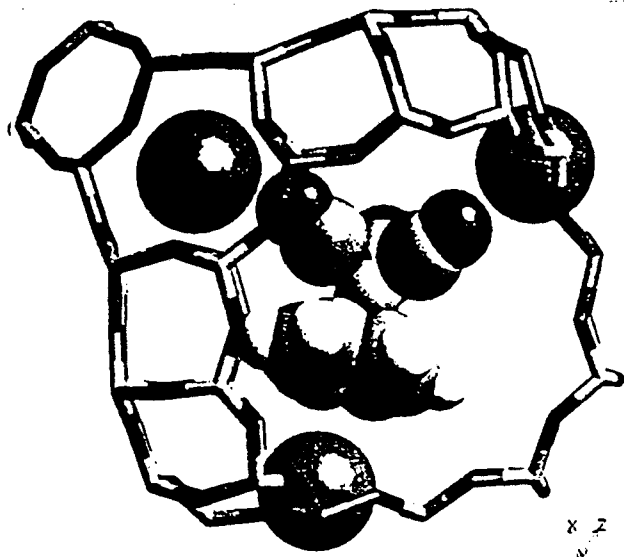


Figure 8. Probability density of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) in Na₅₆FAU at low coverage (1 Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆)/unit cell). A α -cage of zeolite Na₅₆FAU, the gray regions is where the sorbate center of mass is localized with 90% probability. The black and shaded cylinders represent O and Si/Al atoms of the zeolite framework, respectively. The shaded and white spheres represent the C and H atoms of C₆H₆, respectively. The large shaded spheres represent Na⁺; the medium black and shaded spheres represent O and C atoms of Mo(CO)₆, respectively.

Na₅₆FAU ($n = 56$; Si/Al = 2.49). Firstly, the MC simulations of the sorption of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) into Na₅₆FAU were carried out at 300 K and at a fixed loading. In this case the sorbate-sorbate interactions do not take place. The Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) molecule lies inside the supercage, the C₆H₆ moiety is facially coordinated to the SII Na⁺ cation. However, 95% of the center of mass sampled during the simulations are located within an isosurface of the probability density of the molecule. This isosurface is shown in the plane of the Figure 8, the three lobes are oriented to the three remaining SII cations of the supercage, respectively. They represent the equal probability for each CO ligand to be in close proximity of a SII cation.

The prediction of sorption of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) at higher filling was carried out at constant pressure. The average calculated loading corresponding to the filling of the voids were found to be 19 Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) per unit cell. The contoured regions of the distribution of positions of the center of mass provide clear evidence of two types of sorption sites. The first one corresponds to the SII Na⁺ facially coordinated C₆H₆ moiety and the second one to the C₆H₆ moiety centered in the 12-ring window. The ratio of the population of the sites depends on the filling, particularly at high loading the confinement of the molecules in the porous void constrains the molecules to reside preferentially near the windows through intermolecular contacts. This sorption model appears to be in reasonable agreement with the previous and present IR spectroscopic data concerning Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) as well as parent complexes sorbed alone. Particularly, the set of three ν (CO) bands corresponds to a Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) molecule sitting in a site with low local symmetry. However, the ν (CO) stretching frequencies are shifted toward lower energies by about 60 cm⁻¹ compared to the respective solution phase values. In addition, the supplementary splittings or broadenings of the bands, which occur at higher coverage, can be attributed to the two different types of sorption sites and vibrational intermolecular couplings.

The GCMC simulations of the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆)-C₆H₆ cosorption are directly related to the *in situ* DRIFTS study of the intrazeolitic reaction between Mo(CO)₆ and C₆H₆ cosorbed in Na₅₆FAU. From accurate starting pressure values, the GCMC

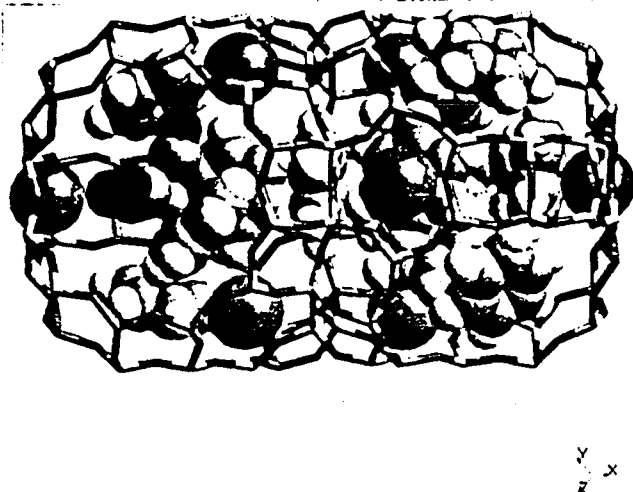


Figure 9. Predicted sites of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) and C₆H₆ cosorbed in Na₅₆FAU (1 Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆), 30 C₆H₆/unit cell). Two α -cages of zeolite Na₅₆FAU and the interconnecting 12-ring window of diameter 8 Å. The black and shaded cylinders represent O and Si/Al atoms of the zeolite framework, respectively. The shaded and white spheres represent the C and H atoms of C₆H₆, respectively. The large shaded spheres represent Na⁺; the medium black and shaded spheres represent O and C atoms of Mo(CO)₆, respectively.

simulations provide loadings in reasonable agreement with the experimental values used in the DRIFTS experiments, 2Mo(CO)₆ and 28C₆H₆ per unit cell, respectively. The distribution of positions occupied by Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) according to the -21 kcal/mol energy is located within the cavity, whereas the C₆H₆ molecules are facially coordinated to the SII cations in the supercage (-19 kcal) or centered in the window (-11 kcal). The C₆H₆ moiety of the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) molecule is facially coordinated to the SII Na⁺ cation (Figure 9).

The presence of C₆H₆ molecules in the void space does not markedly modify the siting site preference predicted by the MC simulations of the sorption of the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) molecule alone. The sorption energies of the benzene sorbed alone in Na₅₆FAU or cosorbed with Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) are analogous, whereas the energy of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) sorbed alone at low coverage is found to be slightly higher than cosorbed with benzene at high coverage, -20 and -21 kcal/mol, respectively. The siting locations of the C₆H₆ and Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) molecules appear to be in close agreement with the DRIFTS data. Particularly, the weak changes observed between the ν (CO) sets, reflect an analogous siting location for Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) sorbed alone or cosorbed with C₆H₆ in the Na₅₆FAU zeolite.

Na₉₆FAU ($n = 96$; Si/Al = 1). Firstly, the MC simulations of the sorption of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) into Na₉₆FAU were carried out at 300 K at fixed loading. The lowest energy site (-1 kcal) for the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) sorption was found to be in the vicinity of the window, the C₆H₆ moiety being centered in the 12-membered ring and the O atoms of the Mo(CO)₃ moiety in close contact with the SII and SIII Na⁺ cations of one supercage.

The prediction of sorption of Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) at higher filling was carried out at constant pressure. The average calculated loading corresponding to the filling of the voids was found to be 18Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) per unit cell. The contoured regions of the distribution of positions of the center of mass provide clear evidence of three types of sorption site. According to the plot, number of configurations versus the energy, the sorption energy values are found to be -24, -31, and -39 kcal mol⁻¹. The first one corresponds to the SII Na⁺ facially coordinated C₆H₆ moiety, the second one to the C₆H₆ moiety centered in the 12-ring window and the last one to a molecule

with the C_6H_6 moiety perpendicular to the window plane. The ratio of the population of the sites depends on the filling. Indeed, at high loading the confinement of the molecules in the porous void constrains the molecules to reside in unusual sites through intermolecular contacts.

From accurate starting pressure values, in agreement with the experimental values, there is no cosorption of $Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)$ in the presence of benzene in $Na_{85}FAU$ after equilibration of the system. The simulations of the cosorption exhibit striking analogy with the simulations of the C_6H_6 sorption into $Na_{85}FAU$. Nevertheless, during the $Mo(CO)_6-C_6H_6$ cosorption before the saturation of the porous volume by the C_6H_6 molecules, the occluded $Mo(CO)_6$ molecules are probably located in domains without any benzene molecule in close proximity. Consequently, upon thermal treatment, under gentle warming, several subcarbonyl species are generated and immobilized in the zeolite framework as observed previously for the thermolysis of occluded $Mo(CO)_6$ in $Na_{85}FAU$.³⁴⁻³⁶ Under more drastic conditions (400 K) the composition of the major species was found to be $Mo(CO)_3$.³⁴⁻³⁶ So, using accurate atom-atom potential values taking into account the Mo atom (Table 1), the MC simulations provide a reasonable picture of the anchoring site for the $Mo(CO)_3$ subcarbonyl species in the void space of the $Na_{96}FAU$. The $Mo(CO)_3$ appears located in the vicinity of the window, the three shortest O(zeolite)---Mo distances are found to be in the [2.2–3.4] Å, whereas the closest O(CO)--- Na^+ contacts are found to be about 3 Å. The model considers the immobilization of the tricarbonyl molybdenum moiety on the O atom of the zeolite framework over a vacant four-ring site in the vicinity of the window and involve interactions with cations through the oxygen end of the carbonyls to the Na^+ cations. The EXAFS experiments for $Mo(CO)_3$ immobilized in faujasitic zeolites provide strong support concerning the structure analysis.³⁵ The best fit carbonyl and oxygen coordination numbers yield the stoichiometry (zeolite)- $O_{2.3}$ --- $Mo(CO)_3$ with a dramatic decrease in the Mo-CO and Mo-C-O bond lengths compared to those in the parent $Mo(CO)_6$ loaded zeolite. In addition, it was shown that the Mo-CO and Mo---O(zeolite) bond lengths are found to parallel the Lewis basicity of the O atoms of the zeolite. The structural parameters obtained through the present MC simulations are found to be in reasonable agreement with the earlier EXAFS data.³⁵ An analogy between the internal surface of the void space of the zeolite (zeolate ligand) and crown ether ligands has been proposed previously, particularly through the basicity of the oxygen framework atoms.¹²

Reaction Pathways between $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 within the Void Space of Zeolitic Faujasites Na_nFAU ($n = 0, 56, 85, 96$). Conclusions. Treatment of metal carbonyls such as $Mo(CO)_6$ with arenes such as C_6H_6 in solution may give arene metal carbonyl complexes.¹⁵ Irradiation with ultraviolet light assists the reaction, or it may be more effective to carry out the reaction in a high-boiling, coordinating solvent such as diglyme ($CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$). The role of the coordinating solvent was found to accelerate the dissociation of $Mo(CO)_6$ which is found to be slow.

It is known that $Mo(CO)_6$ can react thermally in the void space of zeolites in the absence of added reagents.^{18,34-36} From previous experiments including EXAFS, NMR, XPS, FTIR and chemical analysis results the main findings can be summarized as follows: The faujasitic zeolites with high aluminum content ($Si/Al = 1, 1.26$) promote an easy sequential decomposition of $Mo(CO)_6$. The loss of three CO ligands of $Mo(CO)_6$ forms a moiety in which the three coordination sites thus made vacant are occupied by framework oxygens of the four-rings acting as

a zeolate ligand.¹² The subcarbonyl species are stabilized through the significant Lewis basicity (electron density) of the framework oxygens.^{28,35} The basicity of the oxygen, measured through the charge density, decreases concomitantly with the aluminum content of the zeolite framework. The $Na_{56}FAU$ framework ($Si/Al = 2.5$) reduces the stabilization of the subcarbonyl species and increases the intrazeolite decomposition temperature of $Mo(CO)_6$.³⁶ The $Mo(CO)_6$ thermal behavior in siliceous faujasite FAU ($Si/Al = 100$) is found to be analogous to that observed in polyether solvents where no discrete subcarbonyl species are detected. In summary, a significant basicity of the framework oxygens prevent the recombination reactions of the subcarbonyl species with CO inside the void space.

An extensive quantitative kinetic study of the thermal reaction between $Mo(CO)_6$ and trimethyl phosphine PMe_3 encapsulated in $Na_{56}FAU$ has been recently reported.⁴² The effects of PMe_3 , $Mo(CO)_6$ loadings and CO pressure on the rate of the substitution reactions to form $Mo(CO)_4(PMe_3)_2$ have been evaluated. The substitution reactions of $Mo(CO)_6$ with PMe_3 within the void space of the $Na_{56}FAU$ host proceed by pseudo-first-order dissociative and associative processes. Analogous trends have been found here. Dissociative substitution of $Mo(CO)_6$ by C_6H_6 is accelerated through evacuation of CO under vacuum or retarded to a significant extent by increased CO pressure as $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 loading. The reactions between $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 to form $Mo(CO)_3(\eta^6-C_6H_6)$ within the void space of $Na_{56}FAU$ ($Si/Al = 2.5$) occur at lower temperature and are faster than the corresponding reactions in homogeneous solution. However, the present experiments point out the important role of the nature of the faujasitic zeolite towards the substitution reactions under study. Particularly, the aluminum content of the zeolite appears to be a crucial factor of the chemical behavior inside the void space. In FAU ($Si/Al = 100$) no reaction occurs between $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 under thermal activation limited by the desorption of $Mo(CO)_6$ whereas in $Na_{85-96}FAU$, $Mo(CO)_6$ reacts thermally like in the absence of added reagent to form anchored subcarbonyl $Mo(CO)_n$ ($n = 5, 4, 3$) species. It should be noted that the nature of the counterbalancing charge cations is an additional factor of the chemical behavior within the void space.²⁸ Earlier papers related to arenes or $Mo(CO)_6$ sorbed alone in faujasitic zeolites and the present work devoted to the cosorption provide theoretical and experimental supports through the siting location and dynamic behaviors of the C_6H_6 and $Mo(CO)_6$ molecules in faujasitic zeolites, thus a coherent interpretation of the chemical behavior between $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 inside the void space of the faujasitic zeolites can be proposed.

In siliceous FAU, the $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 molecules are not located at specific sites, they are randomly distributed in the void space. The dynamic behavior of benzene molecules sorbed alone is largely dominated by intracavity motions at room temperature. At 400 K, the benzene molecule is considerably more mobile and exhibits cage-to-cage diffusion. After cosorption in FAU, the motions of $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 approach the rapid isotropic limit of liquids. The chemical behavior between $Mo(CO)_6$ and C_6H_6 is found to be analogous to that observed in solution.

In $Na_{56}FAU$, the benzene molecule is facially located to the SII sodium cation or in the plane of the window.¹⁶ Dynamic studies indicate intracavity "cartwheel" and "skateboard" hopping mechanisms whereas the diffusion is determined simply by the site-to-window hopping rate. The kinetic motions are found to be slower than in the siliceous analog. Similar trends have been predicted for $Mo(CO)_6$. In the presence of $Mo(CO)_6$,

the C₆H₆ molecules are predicted to be facially located to the SII cation or in the window as determined for C₆H₆ sorbed alone, whereas Mo(CO)₆ at low coverage is held within the supercage in close proximity of benzene molecules. The diffusion of the reagents are probably hindered at higher coverages. The enhancement of the reaction rate at relatively low coverage can be attributed to (i) the close proximity of the reagents in the supercage, (ii) the intense electrostatic field gradient, and (iii) the concerted mechanism of the dissociation of Mo(CO)₆ with the coordination of framework oxygen atoms and slippage of the Mo(CO)₃ group to the arene molecule. The substitutional affinity of the grafted Mo(CO)₃ depend both on the basicity of the framework oxygen atoms and on the nature of the entering arene.⁶³ The slippage probably proceeds via Mo(CO)₃(η²-C₆H₆)(O₂)_{3-y} (y = 1,2) intermediates without any displacement of the C₆H₆ molecule from his site. Indeed, after the reaction, the Mo(CO)₃(η⁶-C₆H₆) species is predominantly anchored via the facially oriented C₆H₆ ligand to the SII cation.

In Na₍₈₅₋₉₆₎FAU zeolites, the C₆H₆ sorbed alone is predicted to be facially coordinated to the SII or SIII cations whereas at low coverage the Mo(CO)₆ molecule sorbed alone is predominantly located within the supercage. In the presence of C₆H₆ no stable sorption site for Mo(CO)₆ is predicted in the same

cavity. The high basicity of the framework oxygen atoms stabilized the subcarbonyl Mo(CO)₃ species through the coordination with the four-ring oxygen atoms. Even coordinated to the zeolite framework, the Mo(CO)₃ group remains mobile;³⁸ however, the exchange from the framework oxygen atoms to the arene is not effective.

The activity of the anchored Mo(CO)_n (n = 5, 4, 3) species within the void space of faujasitic zeolites as active species to hydrogenation and isomerization of dienes may be due to their abilities to coordinate substrates at the expense of Mo-O₂ bonds. In addition to the molecular sieves properties, the role of the support is crucial particularly through the basicity of the framework oxygen atoms and the nature of the extraframework cations. The aluminum content and the extraframework cation are means to optimize the faujasitic zeolite syntheses in view of the expected catalytic properties. However, the availability of open coordination sites does not appear as the rate-determining step of the catalytic reaction, the catalytic pathway includes the sequential complexation, functionalization and liberation of unsaturated hydrocarbons which constitute one of the most important reaction sequences in catalytic organometallic synthesis.

JA961115Z

