

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER
SPECIALITE : CHIMIE DE COORDINATION et CATALYSE**

par

João Henrique

ZIMNOCH DOS SANTOS

**GREFFAGE DE COMPOSES DE L'ETAIN (IV) SUR OXYDES
EXTENSION AUX COMPOSES DU TITANE ET DU ZIRCONIUM
REACTIVITE EN CARBOXYLATION DU METHANOL**

Soutenue le 18 novembre 1993 devant la Commission d'Examen

MM.	R. POILBLANC , Professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse	Président
	G. BALAVOINE , Directeur du Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse	
Mme	D. BALLIVET-TKATCHENKO , Directeur de Recherche au CNRS, Toulouse	
MM.	F. FIGUERAS , Directeur de Recherche au CNRS, Montpellier	Rapporteur
	B. JOUSSEAUME , Directeur de Recherche au CNRS, Talence	Rapporteur
	I. TKATCHENKO , Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne	

*Recherches effectuées au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne - 31077 Toulouse Cedex*

A Regina

A ma mère

A la mémoire de mon père

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au sein de l'Equipe Complexes, Matériaux et Catalyse, au Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, à Toulouse.

Je voudrais assurer Monsieur I. Tkatchenko, ancien Directeur de ce Laboratoire et actuel Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, à Villeurbanne, de ma sincère gratitude de m'avoir accueilli au LCC. Je lui suis infiniment reconnaissant de bien vouloir siéger à ce jury.

J'aimerais également exprimer mes remerciements respectueux à Monsieur G. Balavoine, actuel Directeur du LCC, pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. Poilblanc, Professeur à l'Université Paul Sabatier, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur M. Aresta, Professeur à l'Université de Bari, Italie, d'avoir accepté de juger ce travail, en qualité de rapporteur.

Monsieur F. Figueras, Directeur de Recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, à Montpellier, et Monsieur B. Jousseau, Directeur de Recherche au Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, à Talence, me font également l'honneur d'apprécier ce travail en tant que rapporteurs et en tant que membres de ce jury. Qu'ils soient vivement remerciés et assurés de ma gratitude.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude à Madame D. Ballivet-Tkatchenko, Directeur de Recherche dans ce Laboratoire. Je me dois tout d'abord de rendre hommage à sa haute compétence scientifique. Je voudrais qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour son soutien, sa disponibilité et pour ses orientations et discussions tellement enrichissantes, qu'elle a su toujours m'apporter tout au long de ces années, et qui ont été capitaux pour ma formation scientifique. Que ces lignes soient le témoignage de mes remerciements les plus sincères.

J'adresse des remerciements aux membres de l'équipe, Messieurs M. Bonnet et G. Delahay, Chargés de Recherche au CNRS, ainsi qu'à tous mes camarades, qui m'ont aidé, d'une manière ou d'une autre, à travailler dans une atmosphère agréable.

Mes remerciements vont, de façon spéciale, à Mademoiselle B. Boutier, responsable du Service Essais Catalytiques, pour son temps consacré et sa précieuse aide technique. Qu'elle trouve ici l'expression de mon amitié la plus sincère.

Je ne pourrais pas oublier de remercier à Monsieur M. Sperrle et à Mesdemoiselles Z. Czakai et M. Malisova, qui ont apporté leur contribution au développement de ce sujet.

Je n'omettrai pas d'exprimer ma reconnaissance auprès du personnel des Services Scientifiques du Laboratoire de Chimie de Coordination pour leur aide et conseils ; qu'ils soient tous remerciés.

Ma gratitude est également adressée à Monsieur et Madame De Souza, Professeurs à l'Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brésil, non seulement pour leurs efforts pour l'obtention du financement de mon doctorat, mais surtout pour m'avoir recommandé ce Laboratoire.

Enfin, je voudrais encore remercier le CNPq, Conselho Nacional para Pesquisa e Desenvolvimento (Brésil), pour son soutien financier.

SOMMAIRE

	Page
1	
INTRODUCTION GENERALE	1
2	
PREPARATION D'ORGANOSTANNANES GREFFES SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE	7
2.1. INTRODUCTION	7
2.1.1. Les Supports	9
2.1.1.1. <i>L'Alumine</i>	10
2.1.1.2. <i>La Silice</i>	15
2.1.1.3. <i>La Silice-Alumine</i>	17
2.1.2. Méthodes de Préparation des Catalyseurs Supportés	22
2.1.2.1. <i>L'Imprégnation</i>	23
2.1.2.2. <i>La Déposition-Précipitation et la Coprécipitation</i>	23
2.1.2.3. <i>L'Echange Ionique</i>	23
2.1.2.4. <i>Le Greffage</i>	24
2.1.2.5. <i>Autres Méthodes</i>	24
2.1.3. Composés Organostanniques Supportés	25
2.1.3.1. <i>Hydrures Organostanniques</i>	25
2.1.3.2. <i>Tétraalkylstannanes</i>	26
2.1.3.3. <i>Oxydes, Hydroxydes et Alcoxydes Organostanniques</i>	27
2.2. RESULTATS	28
2.2.1. Isothermes d'Adsorption de Bu_3SnOMe et $Bu_2Sn(OMe)_2$ sur Alumine et Silice	28
2.2.1.1. <i>Bu_3SnOMe et $Bu_2Sn(OMe)_2$ sur Alumine</i>	29
2.2.1.2. <i>Bu_3SnOMe et $Bu_2Sn(OMe)_2$ sur Silice</i>	30
2.2.1.3. <i>Comparaison des Isothermes d'Adsorption sur Alumine et sur Silice, Effet du Solvant</i>	31
2.2.2. Effet d'autres Paramètres sur la Teneur Maximale de Fixation à partir de Bu_3SnOMe et $Bu_2Sn(OMe)_2$	34
2.2.2.1. <i>Influence du Temps de Contact Solution-Support et du Mouillage du Support</i>	34
2.2.2.2. <i>Influence de la Température de Greffage</i>	35
2.2.2.3. <i>Influence de la Température d'Activation du Support</i>	35
2.2.3. Greffage d'autres Organostannanes sur Alumine, Silice et Silice-Alumine. Stabilité des Espèces Greffées vis-à-vis du Méthanol et du Tétrahydrofurane	36
2.2.3.1. <i>L'Alumine</i>	36
2.2.3.2. <i>La Silice</i>	38
2.2.3.3. <i>La Silice-Alumine</i>	39
2.3. DISCUSSION	41

3

STABILITE THERMIQUE DES ORGANOSTANNANES GREFFES SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE	45
3.1. INTRODUCTION	45
3.2. RESULTATS	47
3.2.1. Etudes Préliminaires	47
3.2.2. Interaction Solvant/Support	50
3.2.3. Systèmes Organostannanes Greffés	53
3.2.3.1 <i>Bu₂SnCl₂, Bu₃SnCl, Bu₃SnH, Bu₄Sn sur Alumine</i>	53
3.2.3.2 <i>Bu₂Sn(OMe)₂, Bu₂Sn(OBu^t)₂, Bu₃SnOMe, (Bu₃Sn)₂O et Sn(OBu^t)₄ sur Alumine</i>	55
3.2.3.3 <i>Bu₂SnCl₂, Bu₃SnCl, Bu₃SnH, Bu₄Sn sur Silice</i>	61
3.2.3.4 <i>Bu₂Sn(OMe)₂, Bu₂Sn(OBu^t)₂, Bu₃SnOMe, (Bu₃Sn)₂O et Sn(OBu^t)₄ sur Silice</i>	63
3.2.3.5 <i>Bu₂SnCl₂, Bu₃SnCl, Bu₃SnH, Bu₄Sn sur Silice-Alumine</i>	68
3.2.3.6 <i>Bu₂Sn(OMe)₂, Bu₂Sn(OBu^t)₂, Bu₃SnOMe, (Bu₃Sn)₂O et Sn(OBu^t)₄ sur Silice-Alumine</i>	70
3.2.4. TPD sous Hydrogène	75
3.2.4.1 <i>L'Alumine</i>	75
3.2.4.2 <i>La Silice</i>	76
3.2.4.3 <i>La Silice-Alumine</i>	77
3.3. DISCUSSION	79

4

DOSAGE DES GROUPES HYDROXYLE	87
4.1. INTRODUCTION	87
4.1.1. Le Diborane	88
4.1.2. L'Echange Isotopique	89
4.1.3. Les Composés Halogénés	90
4.1.4. Les Composés Alkylmétalliques	91
4.1.5. Autres Méthodes Chimiques	94
4.1.6. Densité des Groupements OH sur Alumine, Silice et Silice-Alumine	94
4.2. RESULTATS ET DISCUSSION	97
4.2.1. L'Alumine	97
4.2.2. La Silice	100
4.2.3. La Silice-Alumine	101

5		
	ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR	103
	DE Bu₃SnOMe ET Bu₂Sn(OMe)₂ GREFFES	
	SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE	
	5.1. INTRODUCTION	103
	5.1.1. L'Alumine	103
	5.1.2. La Silice	106
	5.1.3. La Silice-Alumine	110
	5.2. RESULTATS	111
	5.2.1. L'Alumine	111
	5.2.1.1. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₃SnOMe</i>	112
	5.2.1.2. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₂Sn(OMe)₂</i>	118
	5.2.2. La Silice	124
	5.2.2.1. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₃SnOMe</i>	124
	5.2.2.2. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₂Sn(OMe)₂</i>	131
	5.2.3. La Silice-Alumine	137
	5.2.3.1. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₃SnOMe</i>	138
	5.2.3.2. <i>Adsorption et Stabilité Thermique de Bu₂Sn(OMe)₂</i>	141
	5.2.4. Le Phénomène de "Spillover"	144
	5.3. DISCUSSION	146
6		
	GREFFAGE D'ALCOOLATES DU SILICIUM,	149
	DU TITANE ET DU ZIRCONIUM	
	SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE	
	6.1. INTRODUCTION	149
	6.2. RESULTATS	154
	6.2.1. L'Alumine	154
	6.2.2. La Silice	160
	6.2.3. La Silice-Alumine	162
	6.3. DISCUSSION	164
7		
	ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE VIS-A-VIS	167
	DU DIOXYDE DE CARBONE ET DU METHANOL	
	7.1. INTRODUCTION	167
	7.2. RESULTATS	170
	7.2.1. Systèmes Non Greffés	170
	7.2.1.1. <i>(Bu₃Sn)₂O</i>	171
	7.2.1.2. <i>(Bu₂SnO)_n</i>	174
	7.2.1.3. <i>Les Alcoolates Stanniques</i>	177

7.2.1.3.1. Bu_3SnOMe	178
7.2.1.3.2. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	179
7.2.1.3.3. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$, $\text{Sn}(\text{OMe})_4$	182
7.2.1.4. <i>Les Alcoolates du Silicium, du Titane et du Zirconium</i>	183
7.2.1.5. <i>Discussion</i>	185
7.2.2. Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ Greffés sur Alumine et Silice	187
7.2.2.1. <i>Bu_3SnOMe sur Alumine</i>	189
7.2.2.2. <i>$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Alumine</i>	191
7.2.2.3. <i>$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Silice</i>	193
7.2.2.4. <i>Discussion</i>	194
7.3. CONCLUSION	195
8	
CARBOXYLATION SOUS PRESSION DU METHANOL EN CARBONATE DE DIMETHYLE	197
8.1. INTRODUCTION	197
8.2. RESULTATS	197
8.2.1. Les Systèmes non Greffés	197
8.2.2. Les Systèmes Greffés, en Réacteur "Batch"	201
8.2.2.1. <i>Systèmes Greffés sur Alumine</i>	203
8.2.2.2. <i>Systèmes Greffés sur Silice et sur Silice-Alumine</i>	204
8.2.3. Les Systèmes Greffés en Réacteur Continu sous Pression	205
8.2.3.1. <i>Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Alumine</i>	205
8.2.3.2. <i>Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Silice</i>	206
8.2.3.3. <i>Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Silice-Alumine</i>	207
8.2.3.4. <i>Les Alcoolates de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ greffés</i>	207
8.3. CONCLUSION	208
9	
PARTIE EXPERIMENTALE	211
9.1. PRODUITS CHIMIQUES	211
9.1.1. Gaz	211
9.1.2. Solvants	211
9.1.3. Solvants Deutériés	212
9.1.4. Réactifs	212
9.1.5. Supports	213
9.2. SYNTHESE DES COMPOSES ORGANOSTANNANES	213
9.2.1. Synthèse du tri-<i>n</i>-butylméthoxoétain, Bu_3SnOMe	213
9.2.2. Synthèse du di-<i>n</i>-butyldiméthoxoétain, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	214
9.2.3. Synthèse du dibutylditert-butoxoétain, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$	214

9.2.4. Synthèse du tétrater t -butoxoétain, Sn(OBu t) $_4$	215
9.2.5. Synthèse du tétraisopropoxoétain, Sn(OPr i) $_4$	215
9.2.6. Synthèse du tétraméthoxoétain, Sn(OMe) $_4$	216
9.3. ACTIVATION DES SUPPORTS	216
9.4. PROTOCOLE OPERATOIRE DE GREFFAGE DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES	217
9.4.1. Préparation à Température Ambiante	218
9.4.2. Préparation à Chaud	218
9.5. PROTOCOLE OPERATOIRE D'IMPREGNATION	218
9.5.1. Imprégnation en Phase Liquide	218
9.5.2. Imprégnation en Phase Vapeur (OMCVD)	218
9.6. TECHNIQUES ANALYTIQUES	219
9.6.1. Désorption en Température Programmée (TPD)	219
9.6.1.1. Principe	219
9.6.1.2. Appareillage	220
9.6.1.3. Mise en Oeuvre	221
9.6.1.4. Conditions d'Analyse	222
9.6.2. Dosage des Groupements Hydroxyle	222
9.6.2.1. Appareillage	222
9.6.2.2. Etalonnage	224
9.6.2.3. Mise en Oeuvre	225
9.6.3. Spectroscopie IR	225
9.6.3.1. Appareillage	225
9.6.3.2. Mise en Oeuvre	227
9.6.4. Spectroscopie RMN	228
9.6.5. Aire Spécifique	229
9.7. TESTS CATALYTIQUES	229
9.7.1. Tests Catalytiques en Solution	229
9.7.1.1. Appareillage	229
9.7.1.2. Mise en Oeuvre et Analyse	229
9.7.2. Tests Catalytiques en Phase Gazeuse	230
9.7.2.1. Appareillages	230
9.7.2.2. Mise en Oeuvre	232
9.7.2.3. Analyse	232

10	
CONCLUSION GENERALE	233

11	
BIBLIOGRAPHIE	235

1

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie des composés de l'étain a subi un large développement au cours de ces dernières années. La production mondiale annuelle des dérivés organostanniques est passée de 5 000 t, en 1955, à 35 000 t en 1986,¹ situant ces composés au quatrième rang parmi les organométalliques, après les silicones (700 000 t), les alkylplomb (600 000 t) et les organo-aluminiques (50 000 t).² Il y a plusieurs raisons à cet essor. Ces composés possèdent, en général, une vaste gamme de propriétés, qui peuvent être sélectivement exploitées. En outre, leur activité permet de les utiliser en faible quantité. Néanmoins, leur plus grand avantage, par rapport à d'autres systèmes, est leur faible toxicité pour l'homme et pour l'environnement.

L'étain est un élément du type III, dans la classification de Bowen,³ en étant absorbé, en quantité inférieure à 5 % à travers les parois intestinales.⁴ L'étain inorganique est faiblement absorbé par l'organisme humain (seulement de 1 à 3 % de la quantité ingérée),^{5,6} et, contrairement à d'autres métaux, il ne s'accumule pas avec l'âge.⁷ Parmi les composés organostanniques, les dérivés trialkyle sont les plus toxiques. Au fur et à mesure que la chaîne augmente, la toxicité diminue de façon remarquable, à tel point que les dérivés *n*-octyle ne sont pas toxiques.⁸⁻¹¹ Les composés trialkyle inférieurs peuvent fonctionner comme des agents neurotoxiques, capables de causer la paralysie et la mort. Les dérivés mono- et dialkylstanniques possèdent une toxicité très faible. Les tétraalkylstannanes sont potentiellement toxiques, car ils peuvent être convertis enzymatiquement, *in vivo*, en dérivés trialkylstannanes.

Les applications des composés de l'étain se répartissent dans trois grands domaines : l'industrie des plastiques, la fabrication de biocides et l'industrie pharmaceutique.^{7,12} L'application la plus importante est la stabilisation du PVC, où, grâce à leur faible toxicité, ils sont employés dans la confection de bouteilles et de films pour la conservation d'aliments. D'autres applications interviennent dans la fabrication du polyuréthane, des verres, des céramiques, dans l'industrie de la galvanoplastie (6 000 t par an), pour la production de matériaux ignifugés, et pour la détection des gaz.¹²

Les composés du type triorganostannique sont dotés de propriétés biocides contre les champignons et les mollusques,¹³ d'où leur utilisation pour la préservation du bois, la protection des récoltes et l'enduit de bateaux. D'ailleurs, en agrochimie, ces composés possèdent un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres biocides, à savoir, une très basse toxicité pour les végétaux, une absence d'accoutumance par les parasites, une grande efficacité à basse concentration, et, surtout, des métabolites di- et monoorganostannane excluant ainsi les possibilités de pollution à long terme.

Dans l'industrie pharmaceutique, leur plus grande application est dans le domaine de la dentisterie, en tant que constituant des dentifrices, des solutions topiques ou des ciments dentaires. Leurs fonctions sont celles d'agent bactéricide et de prévention de la plaque dentaire. D'autres applications concernent la scintigraphie en association avec le pertechnetate, TcO_4^- , et la médecine préventive contre la schistosomiase. Des propriétés thérapeutiques contre plusieurs sortes de cancer sont à l'étude,⁷ mais aucun test n'a encore été réalisé chez l'homme.

A l'échelle du laboratoire, les organostannanes ont démontré encore leur efficacité en synthèse organique :¹⁴ formation de polycarbonates,¹⁵ déshydratation d'alcools en éthers,¹⁶⁻¹⁸ synthèse de macrolides,¹⁹ estérification et transestérification, comme exemples.²⁰ Dans notre travail, nous avons développé l'étude de la réactivité de composés organostanniques pour la carboxylation du méthanol conduisant au carbonate de diméthyle.

L'intérêt pour la production industrielle de cet intermédiaire provient de son utilisation potentielle dans deux familles de réactions :²¹

- les réactions de méthylation de substrats organiques ayant des atomes d'hydrogène à caractère acide,
- les réactions de transestérification conduisant à des carbonates supérieurs commercialisés comme lubrifiants, solvants, matériaux (verres organiques, disques compacts ...), et intermédiaires phytosanitaires et pharmaceutiques.

Actuellement la fabrication de ces produits est réalisée d'une part avec le sulfate de diméthyle, réputé cancérigène, et d'autre part avec le phosgène dont le seuil limite autorisé est de 0,1 ppm.²² A côté des toxicités intrinsèques des réactifs, les réactions forment des sous-produits polluants : sulfates alcalins, acide chlorhydrique, chlorures. Dans le contexte actuel, il est donc évident que l'industrie recherche des voies moins toxiques et moins polluantes. A cet égard le carbonate de diméthyle occupe une position privilégiée car il est classé comme produit peu toxique et non cancérigène, et les seuls sous-produits escomptés sont le dioxyde de carbone et le méthanol. La capacité annuelle de production est passée de 3 000 t, en 1982, à 8 800 t, en 1987, pour 20 000 t annoncées en 1991. Cependant la synthèse du carbonate de diméthyle par une voie excluant le phosgène n'est pas résolue. EniChem est actuellement la seule Société à avoir construit, en 1982, une unité de production évitant la voie phosgène.²³ Dow Chemical en serait au stade du réacteur pilote.²⁴ La réaction mise en jeu est la carbonylation oxydante du méthanol selon l'équation 1 :



Le procédé EniChem utilise un réacteur semi-continu. La réaction a lieu en phase liquide vers 430 K, sous 2 MPa (20 bar) de monoxyde de carbone, avec CuCl/CuCl₂ comme précurseurs catalytiques. La sélectivité de la réaction est de 95 % par rapport au méthanol. Dow Chemical a opté pour un procédé en phase gazeuse où le catalyseur serait du cuivre déposé sur charbon actif. Les conditions réactionnelles sont semblables aux précédentes. Le mécanisme de la réaction en phase homogène a été étudié.²⁵ Les points faibles du procédé sont les suivants :

- l'utilisation d'oxygène pur,
- la cinétique est lente,
- la séparation des produits à partir d'une phase liquide est délicate,
- des sous-produits apparaissent (HCl, CH₃Cl, CO₂),
- l'hydrolyse partielle du carbonate de diméthyle a lieu lors de la séparation,
- l'hydrolyse des complexes du cuivre conduit à la formation d'hydroxydes partiellement solubles.

Le développement d'un procédé en phase gaz, comme celui de Dow Chemical, apparaît plus séduisant puisqu'il doit conduire à une meilleure stabilisation du catalyseur et à une séparation plus aisée.

Nous avons choisi de nous intéresser à une autre voie potentielle de synthèse du carbonate de diméthyle qui est la carboxylation du méthanol représentée par l'équation 2 :

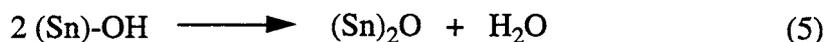
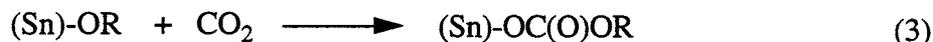


La motivation essentielle de ce choix réside dans l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent de fonctionnalisation. En effet, une partie de l'activité de l'équipe concerne la coordination du dioxyde de carbone sur des complexes organométalliques,²⁶ et la carboxylation d'alcènes assistée par réduction électrochimique,²⁷ car le dioxyde de carbone constitue une importante source de carbone. D'ailleurs, un certain nombre de procédés naturels enzymatiques réalisés par les plantes et les bactéries l'utilise.²⁸ Toutefois, en ce qui concerne les applications industrielles en synthèse organique,^{28,29} seulement quatre procédés, très anciens, fonctionnent. Il s'agit des synthèses de l'acide salicylique par la réaction Kolbe-Schmitt (1874), de l'urée

(BASF 1922), de carbonates cycliques (1943), et du méthanol (BASF 1922 et ICI 1966). Cet état de fait est le résultat de la difficulté à réduire le dioxyde de carbone. Notre choix repose aussi sur l'intérêt croissant pour la recherche de moyens de piéger et recycler le dioxyde de carbone produit par combustion industrielle. Le dioxyde de carbone contribue pour un tiers à l'effet de serre.³⁰ Sa concentration dans l'atmosphère a augmenté de 25 % depuis la Révolution Industrielle,^{31,32} et elle se trouve en croissance rapide, atteignant aujourd'hui le taux de 0,5 % par an.³³ A présent, l'activité humaine rejette dans l'atmosphère autour de 7 Gt de carbone par an, sous forme de dioxyde de carbone. Cela entraîne un déséquilibre systématique du cycle global du carbone, et une tendance à l'accumulation de dioxyde de carbone dans le réservoir atmosphérique, ce qui contribue, finalement, au réchauffement de la planète.

Depuis 1982, une quinzaine de revues ont été publiées sur l'activation et la réactivité du dioxyde de carbone par coordination sur un centre métallique.³⁴ Parmi les moyens de recyclage proposés, citons les réactions catalytiques de conversion en méthoxyméthane et méthanol en présence de Cu-ZnO-Al₂O₃,³⁵ la réduction en carbone par des oxydes,³⁶ la photoréduction en CO par des microcristallites de CdS,³⁷ ou encore, une voie indirecte, l'hydrogénation de carbonates inorganiques en méthane par des métaux de transition,³⁸ en tenant compte que la plupart du carbone dans la terre (> 99,9 %) se trouve sous la forme de carbonates inorganiques. Parallèlement, l'absorption chimique en solution aqueuse en présence d'amines est bien connue, et déjà largement utilisée industriellement. Il est intéressant de mentionner qu'une publication récente décrit les performances d'un nouveau système, hétérogène, à base de polyamines greffées sur silicagel.³⁹

A notre connaissance, l'approche que nous avons choisie pour la synthèse du carbonate de diméthyle a été seulement étudiée à partir d'alcools supérieurs et en présence de catalyseurs solubles organométalliques.^{40,41} Les précurseurs dialcoxodialkyle de l'étain(IV), R₂Sn(OR')₂, conduisent aux systèmes les plus actifs à des températures de 423-463 K sous des pressions de dioxyde de carbone de 1-5 MPa (10-50 bar). Les meilleurs rendements obtenus en carbonates organiques sont de 660 % par rapport au composé d'étain engagé. Cette valeur traduit une faible activité catalytique puisqu'elle correspond à un nombre de rotation de 6,6. Le mécanisme réactionnel postulé fait intervenir une insertion du dioxyde de carbone dans la liaison Sn-OR suivie d'une alcoololyse selon les équations 3 et 4 :⁴⁰



Les faibles activités observées peuvent s'expliquer par une désactivation du catalyseur, qui doit être due à la difficulté de passer de l'espèce $(\text{Sn})\text{-OH}$ ou $(\text{Sn})_2\text{O}$ à l'espèce $(\text{Sn})\text{-OR}$ en présence d'alcool. En effet, il est connu dans la chimie en solution des composés de l'étain que les entités $(\text{Sn})\text{-OH}$ ou $(\text{Sn})_2\text{O}$ sont isolables sous forme polynucléaire et réagissent avec le dioxyde de carbone pour conduire à des polymères à ponts carbonato très stables.⁴² Afin de favoriser la stabilisation d'entités mononucléaires dans le milieu réactionnel, il faut pouvoir les stabiliser. Le dépôt sur un support apparaît comme une technique de choix.

Ce mémoire présente l'étude du greffage d'organostannanes sur l'alumine, la silice et la silice-alumine ainsi que celle de la caractérisation des entités de surface résultantes. Le travail a été étendu à d'autres composés du silicium, du titane et du zirconium. La réactivité de ces systèmes greffés vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol a été examinée. Les chapitres qui suivent décrivent successivement la préparation d'organostannanes greffés, leur stabilité thermique, le dosage des groupes hydroxyle des supports, la caractérisation par spectroscopie IR, l'extension à des alcoolates du silicium, du titane et du zirconium, et enfin leurs réactivités.

2

**PREPARATION
D'ORGANOSTANNANES GREFFES
SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE**

2.1. INTRODUCTION

Les systèmes catalytiques initialement développés se trouvent classés en deux grands groupes : les systèmes catalytiques hétérogènes et homogènes. Les premiers, comme leur nom le suggère, sont des procédés multiphasiques, qui utilisent, en général, un catalyseur solide. La réaction implique l'adsorption d'un ou de tous les réactifs et la désorption des produits. Ce groupe comprend aussi bien des systèmes à base de métaux,⁴³ où le centre métallique peut changer réversiblement son état d'oxydation, que des oxydes du type acide ou basique tels que l'alumine, la silice, et leurs associations.⁴⁴ Dans les systèmes catalytiques homogènes, hormis ceux impliquant une catalyse acide, un complexe spécifique est introduit dans la solution comme entité moléculaire. Catalyseur et produits se trouvent dans le même milieu réactionnel. Le processus catalytique se déroule dans la sphère de coordination du complexe.

D'après les propriétés intrinsèques de ces deux groupes de systèmes, chacun d'entre eux présente un certain nombre d'avantages et d'inconvénients (Tableau I).⁴⁵

Tableau I : Avantages et Inconvénients des Systèmes Hétérogènes et Homogènes.

Catalyseurs Hétérogènes		Catalyseurs Homogènes	
Avantages	Inconvénients	Avantages	Inconvénients
Séparation	Hétérogénéité des sites	Homogénéité	Séparation
Stabilité thermique	Faible sélectivité	Efficacité	Régénération
Régénération		Reproductibilité	Faible stabilité thermique
		Sélectivité	

Dans un système hétérogène, seule la surface du catalyseur participe efficacement à la réaction, tandis que dans un système homogène, chaque entité métallique est potentiellement active. Autrement dit, un catalyseur homogène est plus efficace. En outre, ces systèmes sont totalement reproductibles car les précurseurs possèdent une stœchiométrie et une structure définies. D'autre part, la structure des catalyseurs hétérogènes est intrinsèquement liée à leur méthode de préparation, tout comme à leur historique avant utilisation.

En ce qui concerne la spécificité, un catalyseur homogène comporte, en général, un seul type de sites actifs, tandis que, dans un système hétérogène, il y en a souvent plusieurs, fruits de défauts de surface, qui sont très difficiles à contrôler. La spécificité d'un catalyseur homogène peut encore être sélectivement modifiée, en jouant avec la nature électronique ou stérique des ligands. Ainsi, la sélectivité, intimement liée à la spécificité, est plus performante chez les catalyseurs homogènes.

Le plus grand inconvénient des systèmes homogènes se trouve lié à la séparation du catalyseur des produits et à sa régénération. En général, il apparaît nécessaire de recourir à des techniques telles que la distillation et l'échange ionique, qui, à leur tour, impliquent une consommation d'énergie ou, éventuellement, une contamination des produits. Déjà, pour des réactions avec des systèmes catalytiques hétérogènes, en *batch*, une simple filtration se montre efficace. En outre, dans des procédés en continu, les produits sont automatiquement séparés du catalyseur. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes permet encore d'éliminer des problèmes liés à la solubilité du catalyseur homogène. L'absence de limite de solubilité permet l'emploi de concentrations supérieures de catalyseur dans des réacteurs plus petits, ce qui se traduit par une réduction des coûts d'installations industrielles. Finalement, la stabilité thermique des catalyseurs hétérogènes est notablement supérieure à celle des catalyseurs homogènes. Par exemple, les catalyseurs de post-combustion travaillent à des températures qui peuvent atteindre 1300 K.

Depuis les années 70, l'*hétérogénéisation* des catalyseurs homogènes a suscité un intérêt croissant. Cela se présente comme une solution idéale, combinant les avantages des catalyseurs homogènes et hétérogènes, et éliminant les inconvénients. Des travaux pionniers ont été réalisés dans le domaine de la biotechnologie, pour l'immobilisation d'enzymes sur du verre et des polymères organiques.⁴⁶ Haag et Whitehurst⁴⁷ ont été les premiers à greffer un complexe, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, par échange ionique sur une résine (polystyrène sulfoné réticulé).

Cette première génération de catalyseurs supportés, nommés aussi catalyseurs hybrides, avait uniquement pour but de stabiliser les complexes, mais en préservant, en principe, leur structure et leur réactivité. Toutefois, ces complexes supportés se sont révélés moins actifs que les systèmes homogènes, en raison d'effets diffusionnels. Une deuxième génération de catalyseurs *hétérogénéisés* a été développée. Celle-ci envisageait d'éviter des phénomènes d'agrégation d'espèces catalytiques, actives seulement sous la forme monomère. Un ou plusieurs ligands du complexe sont remplacés par une chaîne polymérique organique ou

inorganique (le support), qui joue le rôle de ligand encombrant. Cette génération de catalyseurs a trouvé une grande application dans des réactions de polymérisation de l'éthylène. Pour cet objectif, des complexes métalliques portant des ligands benzylique, allylique et cyclopentadiényle ont été immobilisés.⁴⁸⁻⁵¹ La troisième génération de complexes *hétérogénéisés* a permis la création d'espèces sans analogue en milieu homogène, et dont la préparation est impraticable par des voies traditionnelles. Ce procédé permet d'obtenir des particules métalliques supportées, spécialement là où des métaux à bas degré d'oxydation ne sont pas accessibles par simple réduction, comme c'est le cas du molybdène.^{52,53} D'autres exemples comprennent la formation d'espèces Cr^{2+} , distribuées sur silice.⁵⁴ En outre, cette génération de catalyseurs a permis de développer un nouveau type de chimie de surface qui ne se restreint pas simplement à son application industrielle, mais qui vise aussi des études concernant la *détermination de sites actifs* (localisation, configuration électronique, état d'oxydation) et l'approche des *mécanismes réactionnels de surface*.

Dans notre travail, l'immobilisation de composés organostanniques a exigé une étude initiale dédiée à la mise au point d'un protocole opératoire de préparation : choix du support, conditions de son prétraitement, choix du mode de fixation des dérivés de l'étain.

2.1.1. Les Supports

L'un des paramètres importants dans la confection de systèmes catalytiques supportés est le choix du support qui doit :

- posséder une aire spécifique appropriée,
- permettre un accès facile aux sites d'ancrage,
- résister aux conditions de réaction (propriété mécanique, stabilité thermique)
- rester inerte vis-à-vis du mélange réactionnel, bien qu'il puisse aussi jouer le rôle de cocatalyseur.

D'une façon générale, les supports peuvent être classés en deux grandes familles : les supports organiques et inorganiques. Les supports organiques les plus utilisés sont des polymères tels que le polystyrène, les polyamides, les polysiloxanes et la cellulose. Les supports inorganiques les plus fréquents sont la silice, l'alumine, les zéolithes et les argiles.

La structure rigide des supports inorganiques est un grand avantage par rapport à celle des polymères organiques. Ces derniers possèdent un squelette flexible, capable de permettre l'interaction entre les divers groupes supportés et, éventuellement, une désactivation du système. En ce qui concerne la stabilité thermique, les supports organiques possèdent une limite d'utilisation proche de 433 K (caractéristique des résines macroréticulaires), tandis que pour les supports inorganiques, la stabilité thermique est plutôt fonction de la molécule immobilisée. Un autre avantage des supports inorganiques est lié aux facteurs diffusionnels. En général, les polymères organiques gonflent sous différentes conditions de température et de solvant, ce qui rend difficile le contrôle des variables diffusionnelles. Les deux genres de supports possèdent des groupes fonctionnels capables de jouer le rôle de ligands pour la fixation des complexes. Toutefois, la plupart des supports inorganiques possède intrinsèquement plusieurs types de groupes fonctionnels, ce qui peut conduire à une diversité d'espèces greffées. La fonctionnalisation de la surface peut surmonter ce handicap.

Au cours de notre travail, nous avons uniquement employé des supports inorganiques tels que l'alumine, la silice et la silice-alumine.

2.1.1.1. L'Alumine

L'oxyde d'aluminium ou alumine (Al_2O_3), est obtenu industriellement à partir de la bauxite ou à partir de la précipitation de sels d'aluminium sous forme de gel.^{55,56} Plusieurs phases sont obtenues, selon les précurseurs et les conditions de traitement thermique (Schéma 1).^{57,58} Les procédés de transformation sont encore influencés par des impuretés et par l'aire spécifique.⁵⁹

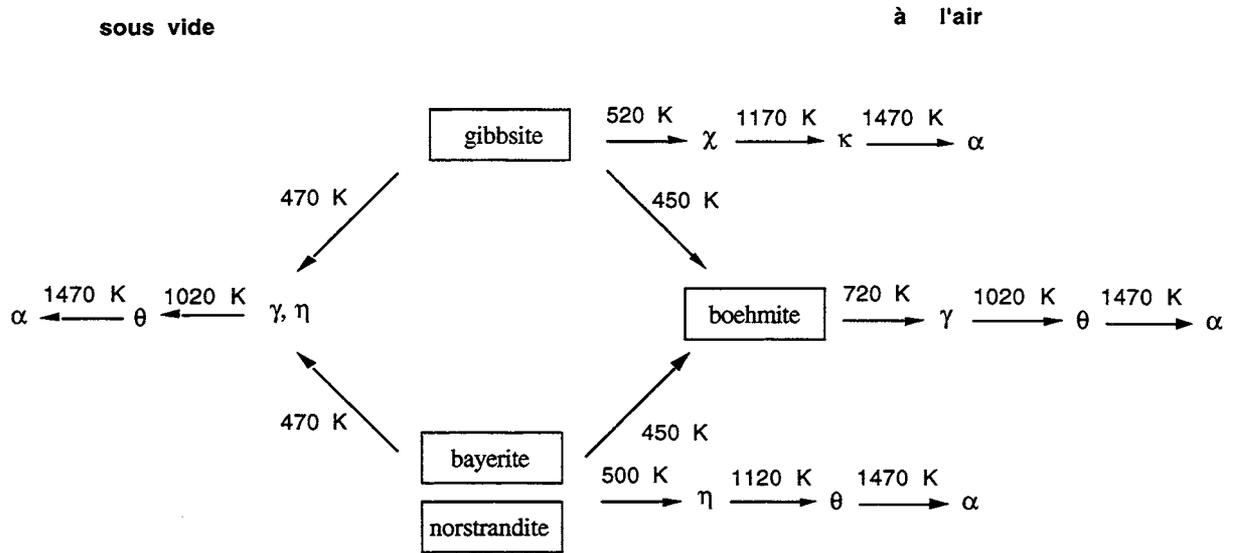


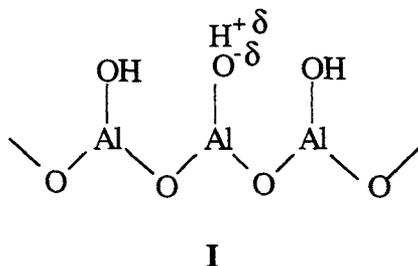
Schéma 1

L'oxyde d'aluminium complètement anhydre, appelé corundum ou alumine α , est la forme la plus stable. Parmi les formes d'alumine, dites de transition, les phases γ et η sont les plus importantes du point de vue des applications catalytiques. Ces deux formes possèdent des défauts de structure du type spinelle.⁶⁰⁻⁶² Les différences entre les deux phases correspondent au degré de distorsion tétragonale de la structure cristalline ($\gamma > \eta$), à la régularité d'empilement des couches hexagonales ($\gamma > \eta$) et à la distance interatomique Al-O ($\eta > \gamma$).⁶³

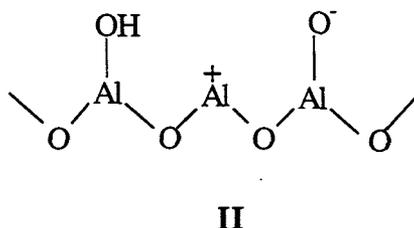
L'aire spécifique pour les formes obtenues à partir de la calcination entre 550 et 1100 K est de 100-300 m² g⁻¹. Celle de l'alumine γ ou η est de 150-250 m² g⁻¹, tandis que celle de la forme α est inférieure à 20 m² g⁻¹. Pour les deux premières formes, la distribution moyenne des pores reste entre 1 et 10 nm, et le volume poreux entre 0,4 et 0,7 cm³ g⁻¹. Les alumines χ et κ se présentent sous forme rhomboédrique distordue, tandis que la forme θ est monoclinique distordue avec des cations disposés principalement dans des positions tétraédriques.

Les propriétés d'adsorption de l'alumine ont été beaucoup étudiées. L'eau est adsorbée physiquement (désorption entre 373-393 K) et chimiquement de façons associative et dissociative.⁶³ Au-dessus de 570 K, les groupements OH sont enlevés graduellement par élimination d'eau à partir des paires adjacentes. Entre 1070-1270 K, la teneur résiduelle en eau baisse, restant aux environs de 0,1 %. La complète déshydroxylation de la surface nécessite des traitements thermiques à 1300 K.

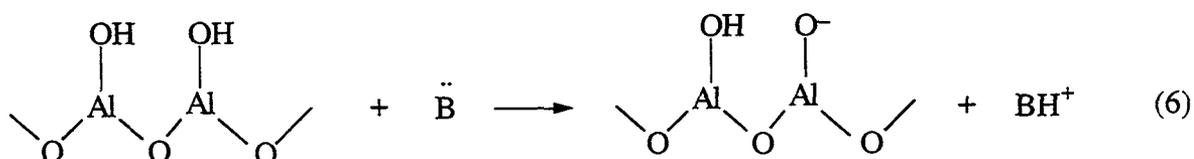
L'activité catalytique de l'alumine est fonction du taux de déshydroxylation de la surface. Les groupes hydroxyle peuvent agir comme des sites acides de Brönsted (I).



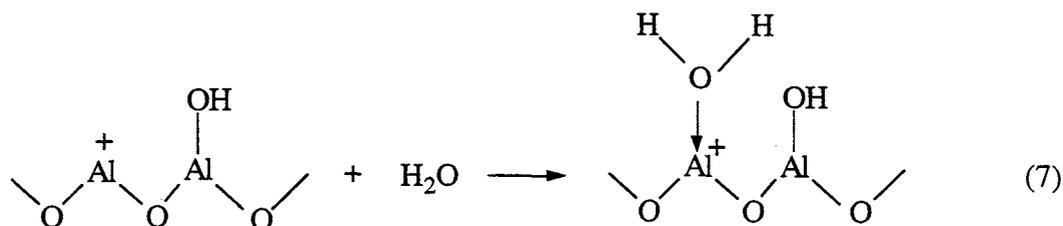
Avec l'augmentation de température, la déshydroxylation expose les atomes d'aluminium, qui, à leur tour, jouent un rôle de sites acides de Lewis. Parallèlement, il se forme des entités AlO^- , qui, tout comme les atomes d'oxygène pontants, sont des sites basiques de Lewis (II).



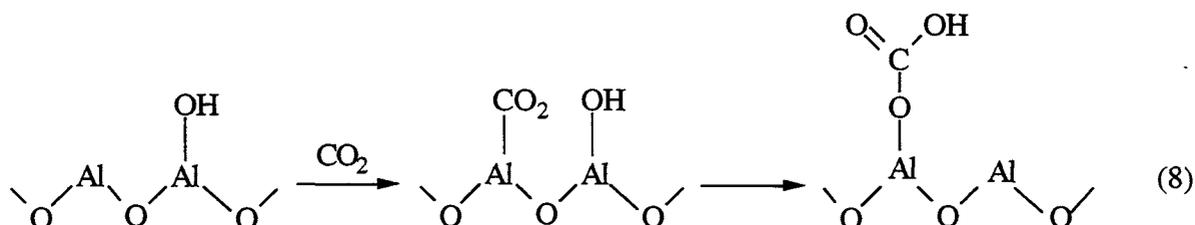
La présence et le rôle des sites acides et basiques ont été mis en évidence par l'adsorption de molécules sondes ou par l'effet d'empoisonnement de la surface par ces mêmes molécules lors de divers types de réactions.⁶⁴ Les sites acides de Lewis sont détectés par adsorption de bases (ammoniac, pyridine ...).⁶⁵ Les formes γ et η possèdent la même concentration en sites acides de Lewis, mais ceux de la forme η sont dotés d'une acidité plus forte.⁶⁶ L'alumine ne possède pas de sites acides forts de Brönsted. Ces sites, mis en évidence par RMN et par IR lors de l'adsorption de pyridine, sont probablement associés à la pyridine adsorbée sur des sites acides très faibles par liaisons hydrogène.⁶⁷⁻⁶⁹ En fait, il existe un long débat pour savoir si ce type de sites est présent ou non sur la surface. Selon Knözinger,⁷⁰ la protonation de molécules sondes basiques (éq. 6) ne peut pas être observée par spectroscopie IR, excepté pour certaines bases fortes telles que NH_3 .



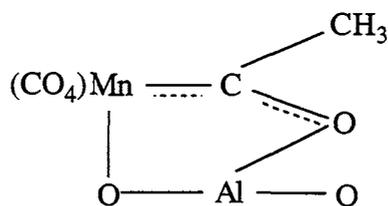
La formation d'ion pyridinium ne peut pas être détectée même à des températures supérieures à 570 K.⁷¹ Toutefois, une faible acidité de Brønsted a été associée à la présence de traces d'humidité.⁷² Dans ce cas, la molécule d'eau, polarisée par la coordination au site Al^{3+} , est capable de fournir un proton (éq. 7).



La présence de groupements OH basiques ($\nu(\text{OH}) = 3800 \text{ cm}^{-1}$) a été démontrée par la formation d'ions bicarbonate, après adsorption de CO_2 (éq. 8) :⁷³



La présence d'atomes d'oxygène basiques a aussi été mise en évidence par la détection des espèces (III), à partir de l'adsorption de complexes tels que $\text{Mn}(\text{CH}_3)(\text{CO})_5$.⁷⁴



III

Deux modèles ont été proposés pour la surface de l'alumine partiellement déshydroxylée. Peri⁷⁵ considère un plan (100) complètement hydroxylé de l'alumine γ , où les ions aluminium, dans les sites octaédriques, se trouvent placés au-dessous du plan de la surface hydroxylée. Le procédé de déshydroxylation a été simulé statistiquement par la méthode Monte-Carlo, considérant un départ des paires de groupements OH, au hasard, sans créer initialement de défauts (770 K), puis, en les créant à mesure que sont exposés des atomes d'aluminium et d'oxygène adjacents (940 K). Selon ce modèle, cinq groupements OH distincts (sites A - E) peuvent être formés (Schéma 2).

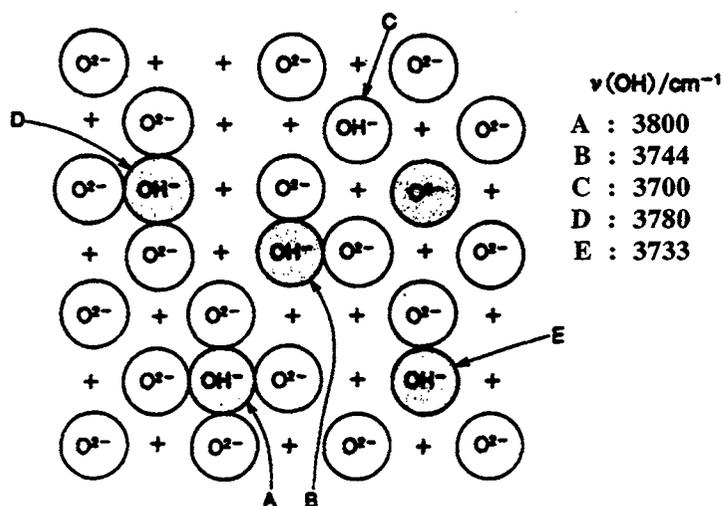


Schéma 2

Le groupement OH du type A, environné de quatre ions oxygène, est le plus basique, conséquence de l'effet inductif des ions adjacents. De la même façon, le site C, est le plus acide, étant donné l'absence d'ion adjacent.

Le deuxième modèle pour la surface de l'alumine, a été proposé par Knözinger et Ratnasamy.⁶⁰ Selon eux, l'effet inductif des ions oxygène adjacents sur des groupements OH est minimal, car cet effet doit être transmis à travers quatre liaisons. En outre, la surface de l'alumine n'est pas considérée seulement comme un plan (100), mais constituée aussi des plans (111) et (110). Le procédé de déshydroxylation est pris comme un phénomène de minimisation de la charge nette, c'est-à-dire l'eau est formée à partir d'un proton acide et d'un groupement OH basique.

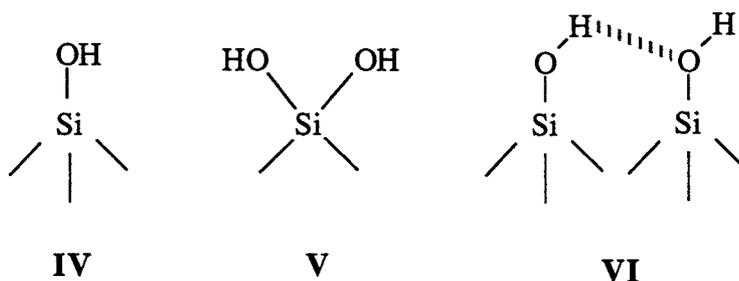
Plus récemment, Soled⁷⁶ a décrit la surface de l'alumine γ , comme un oxyhydroxyde de stoechiométrie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5(\text{OH})_{0,5}$. Le modèle prédit une aire spécifique de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et un volume de pores compris entre $0,04$ et $1,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, totalement en accord avec les données de texture typique pour l'alumine.

2.1.1.2. La Silice

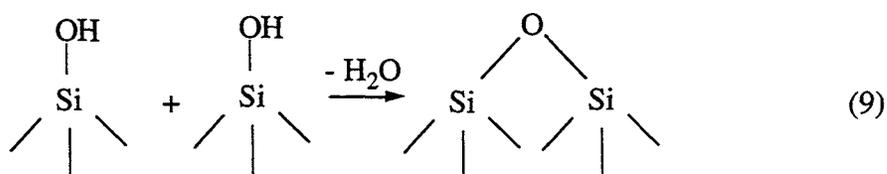
Plusieurs classes de silices amorphes existent selon le mode de préparation et leurs propriétés.⁷⁷ Parmi celles-ci, les silices, dites microparticulaires forment le groupe le plus important du point de vue commercial, et constituent des supports catalytiques d'aire spécifique élevée, parmi lesquels se détachent le silicagel et l'aérogel.⁷⁸

Le silicagel, appartenant au groupe des xérogels, peut être préparé à partir de plusieurs méthodes. La plus courante consiste en la précipitation d'un mélange d'orthosilicate (Na_4SiO_4) et de métasilicate (Na_2SiO_3), à pH inférieur à 10.⁷⁹ Son aire spécifique varie de 200 à $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et le diamètre moyen des pores se situe entre 2 et 7 nm .⁸⁰ L'autre variété, l'aérogel, est obtenue à partir de la pyrolyse du tétrachlorure de silicium hydrolysé. La poudre résultante, exempte d'impuretés alcalines et métalliques, possède une aire spécifique comprise entre 100 et $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, avec un diamètre moyen de pores compris entre 2 et 5 nm . Les silices de type aérogel sont des matériaux très stables vis-à-vis des traitements thermiques élevés, voire en présence d'eau.⁸¹

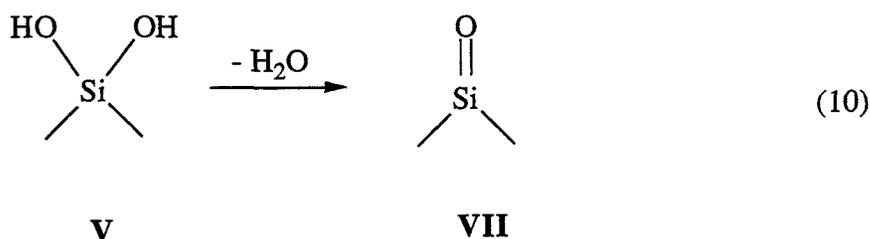
La surface de la silice consiste en une couche de groupements silanol (Si-OH) avec de l'eau physisorbée. La majeure partie de l'eau est désorbée entre 400 et 500 K , sans affecter les groupements silanol, dont trois configurations distinctes restent sur la surface : isolé (IV), géminé (V) et vicinal (VI).



Avec l'augmentation de la température, des groupements silanol sont progressivement éliminés, entraînant la formation de ponts siloxane de surface (éq. 9).



La formation des sites du type VII, à partir de l'élimination d'eau entre les groupements silanol géminaux, semble improbable (éq. 10).⁸²



Les liaisons siloxane sont extrêmement réactives,⁸³ car la déshydratation laisse la surface dans des configurations tendues. Cette tension résulte de la grande distorsion des angles de liaisons $\widehat{\text{O-Si-O}}$ (94°) et $\widehat{\text{Si-O-Si}}$ (86°), au lieu des valeurs normales respectives de $109,5^\circ$ et 152° .⁸⁴ La réhydratation est complètement réversible jusqu'à 673 K .⁸⁵ Le traitement à des températures supérieures cause une réorientation des tétraèdres SiO_4 , afin de soulager la tension, de façon à ce que les sites ne deviennent plus susceptibles d'être réhydratés.

Les groupements silanol du silicagel portent une acidité très faible. Leur acidité a été déterminée par l'adsorption de pyridine et d'aniline,⁸⁶ tandis que leur basicité, l'a été avec l'adsorption d'acide acrylique et de phénol.⁸⁷

Peri a proposé un modèle pour le silicagel, basé sur la face (100) de la cristobalite et calculé par la méthode Monte-Carlo.⁸² D'après le comportement observé par spectroscopie IR, au cours des études de déshydratation et d'adsorption de molécules sondes, la surface proposée la plus représentative est celle qui comporte une forte population de groupements OH vicinaux ($4,6 \text{ OH nm}^{-2}$).

2.1.1.3. La Silice-Alumine

La silice-alumine est un oxyde binaire acide ayant de bonnes propriétés catalytiques dans les craquages d'huiles lourdes. Son activité catalytique est liée au nombre et à la force des sites acides, qui à leur tour, dépendent du rapport Al:Si. Une telle corrélation a été constatée dans plusieurs sortes de réactions, dont la polymérisation du propène, le craquage du cumène,⁸⁸ et l'isomérisation de l'*o*-xylène.⁸⁹

A présent, trois méthodes de préparation sont employées. La première, peu utilisée commercialement, consiste en l'adsorption d'hydroxyde d'aluminium sur un support de silice obtenu par procédé sol-gel.⁹⁰ La teneur en aluminium dépend non seulement de la concentration, mais aussi du pH de la solution. La seconde méthode se base sur la précipitation d'une solution d'hydroxyde d'aluminium sur un gel de silice, acidifié à pH 3, afin de faciliter sa polymérisation.⁹¹ De façon plus classique, la silice-alumine est obtenue à partir d'un gel de silice, par réaction de polymérisation, en acidifiant une solution de silicate de sodium. L'hydrogel formé se caractérise par des particules sphériques de 3 à 5 nm de diamètre, constituées de tétraèdres SiO_4 , liés entre eux par des ponts siloxane. Une solution d'un sel d'aluminium est alors ajoutée, et un cogel se forme par réaction de condensation à $\text{pH} < 3$ des particules de trihydrate d'aluminium sur les groupes hydroxyle de la silice.⁹² La silice-alumine est obtenue après séchage et calcination avec une aire spécifique variant de 200 à 600 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

La silice-alumine présente des sites acides de Brönsted et de Lewis.⁹³ Les premiers sont constitués par des groupes hydroxyle pontant entre un atome d'aluminium et un atome de silicium. Les sites acides de Lewis correspondent à des atomes d'aluminium tricoordonnés, formés par déshydroxylation au cours de traitements thermiques.⁹⁴

Le Schéma 3 représente ces deux types de sites acides.

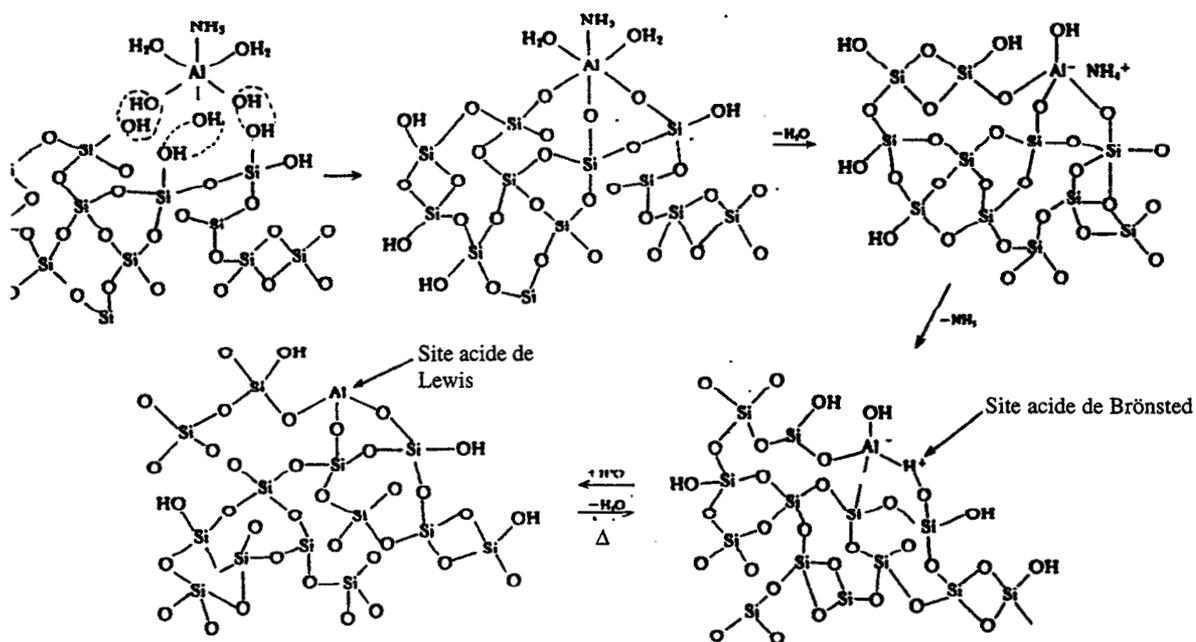
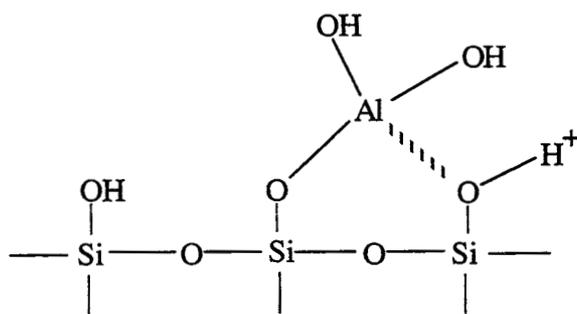


Schéma 3

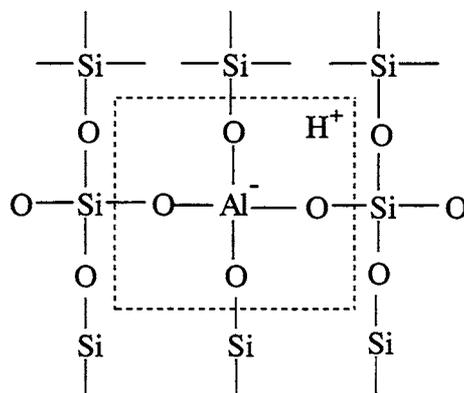
En fait, la structure amorphe de la silice-alumine rend difficile l'identification définitive et précise des sites acides. Des modèles ont été initialement proposés par Hansford,⁹⁵ Thomas,⁹⁶ Tamele⁸⁸ et Trambouze.⁹⁷

Dans le modèle de Hansford,⁹⁵ la surface initiale de la silice est couverte de groupements OH, dont l'énergie de liaison est très forte. Toutefois, lorsqu'elle réagit avec l'hydroxyde d'aluminium, il se produit un affaiblissement de l'énergie de liaison oxygène-hydrogène du groupement OH coordonné à l'atome d'aluminium, de telle façon à ce que le proton tende à agir plutôt comme un acide (VIII).



VIII

Thomas⁹⁶ et Trambouze⁹⁷ ont proposé un modèle à partir de la structure de la silice, où il y a remplacement isomorphique du silicium par l'aluminium. Afin de maintenir la neutralité électrostatique, un proton doit rester associé aux quatre atomes d'oxygène (IX). Il est à noter que ce modèle correspond à la situation qui se rencontre dans les zéolithes, silico-aluminates cristallisés.



IX

Oblad et al.⁹⁸ ont proposé un autre modèle, repris plus tard par Topchieva et al.,⁹⁹ selon lequel la silice-alumine est constituée de particules de silice et de particules d'alumine, la structure silico-aluminique ne se développant qu'aux points de contact de particules antagonistes (Schéma 4).

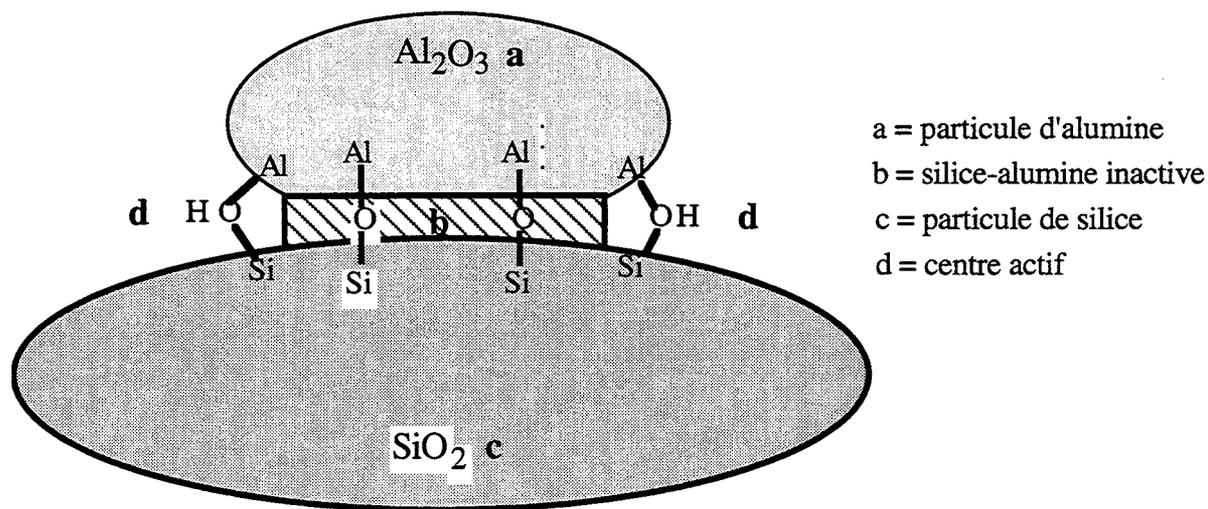


Schéma 4

Un modèle semi-quantitatif de surface a été proposé par Peri.¹⁰⁰ Ce modèle est entièrement basé sur celui de la surface de la silice. Peri considère une silice-alumine préparée à partir de la réaction de AlCl_3 avec les groupements silanol de la silice, suivie d'une hydrolyse et d'une déshydratation. Ainsi, huit types de sites possibles existent en fonction des différences de composition locale et des liaisons interatomiques. La formation de liaisons Al-O-Al avec des groupements OH vicinaux génère des sites, dits α , tandis qu'avec des groupements OH géminaux, des sites β . Ces derniers montrent une acidité plus faible que les premiers. D'autres sites (δ , γ ,...) sont encore proposés, afin de justifier la prédominance des groupements Si-OH par rapport aux Al-OH.

Plus récemment, des modèles employant des calculs d'orbitales moléculaires¹⁰¹ et des calculs de mécanique quantique¹⁰² ont été réalisés. Le modèle pour les calculs d'orbitales moléculaires (CNDO/2), en partant de la silice, considère la substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium. Afin de maintenir la neutralité du système, un proton doit être ajouté. La structure la plus stable est celle où l'atome d'hydrogène est placé près de l'oxygène pontant (O_p). La charge positive localisée sur cet atome d'hydrogène est assez élevée, comparable à celle d'un ion oxonium H_3O^+ (+ 0,32, d'après aussi des calculs d'orbitales moléculaires CNDO/2). Le Schéma 5 représente ce modèle pour la silice-alumine et sa forme déshydratée, en tenant compte des densités de charges calculées.

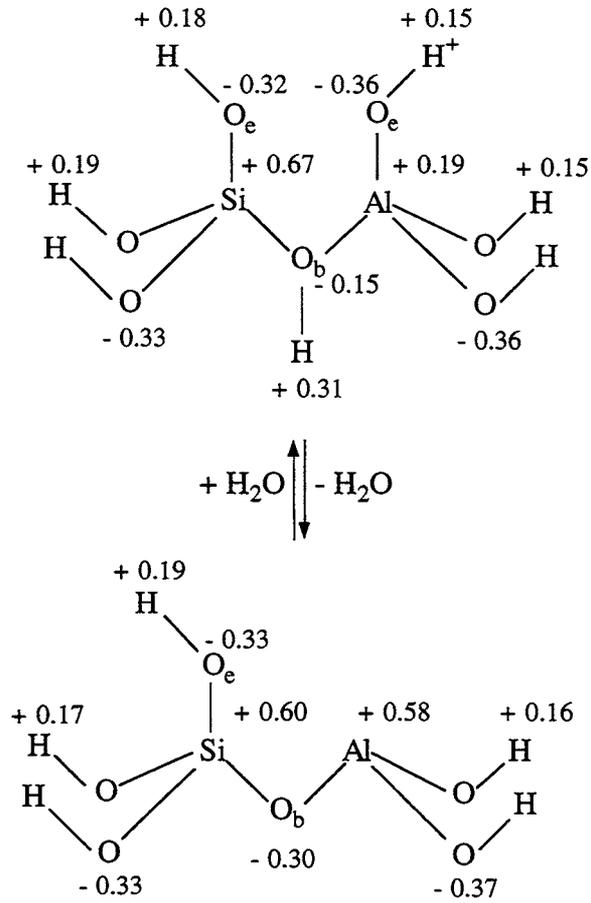
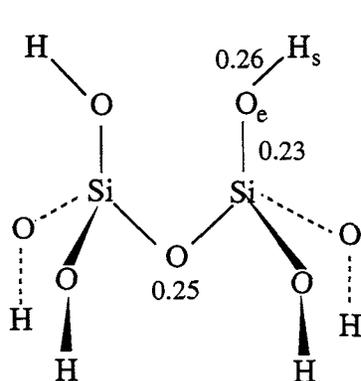


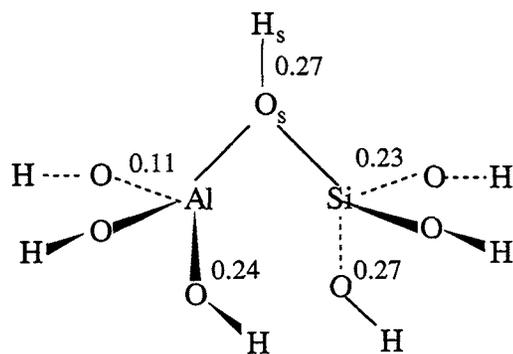
Schéma 5

Yoshida¹⁰² a réalisé des calculs par mécanique quantique pour la structure des sites acides de la silice-alumine. Dans ce modèle (Schéma 6), l'entité **X** représente la structure de la silice ayant servi de base pour les calculs. Ici, hormis l'atome H_3 , tous les autres atomes d'hydrogène ont été utilisés à la place des unités SiO_3 , afin de simplifier les calculs.



$$(\Delta E = 22.7 \text{ eV})$$

X



$$(\Delta E = 17.5 \text{ eV})$$

XI

Schéma 6

La force de ce site acide est exprimée par l'énergie nécessaire (ΔE) pour dissocier H_s^+ . La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium diminue l'énergie ΔE du système. En outre, les liaisons du pont $Al-O_s-Si$ sont très faibles, par comparaison avec celles des ponts $Al-O-Al$ et $Si-O-Si$. Les calculs impliquent que H_s devienne plus protonique, donc plus fort, par la coordination d'un atome d'oxygène O_s à un atome d'aluminium.

2.1.2. Méthodes de Préparation des Catalyseurs Supportés

La dénomination *catalyseurs supportés* englobe plusieurs méthodes de préparation. La confection du catalyseur supporté peut se faire en milieu organique, à partir de complexes organométalliques, dotés de ligands labiles¹⁰³ tels que des entités allyliques et des phosphines. Pour des composés volatils, le phénomène de sublimation peut servir à faire le dépôt, sans avoir à utiliser de solvant. Ce procédé d'immobilisation permet l'obtention d'une gamme variée d'états d'oxydation.¹⁰⁴ Il peut être suivi de traitements de réduction et d'oxydation, qui conduisent, respectivement, à la formation de particules métalliques et d'oxydes très dispersés. Il est encore à mentionner l'immobilisation de agrégats métalliques qui engendrent la transition d'un état moléculaire (agrégat) à un état métallique (particules métalliques), plus réactif.¹⁰⁵⁻¹⁰⁸ La structure de l'agrégat n'est maintenue qu'en conditions extrêmement douces.^{109,110} En phase aqueuse, des sels métalliques, de solubilité adéquate, peuvent être greffés.¹¹¹ Des traitements ultérieurs de calcination et de réduction donnent des oxydes et des particules

métalliques supportés. De plus, selon les conditions de préparation, plusieurs types de fixation sur le support ont été mis en évidence.¹¹² Parmi ceux-ci, quatre se détachent : l'imprégnation, la déposition-précipitation (et la coprécipitation), l'échange ionique et le greffage.

2.1.2.1. L'Imprégnation

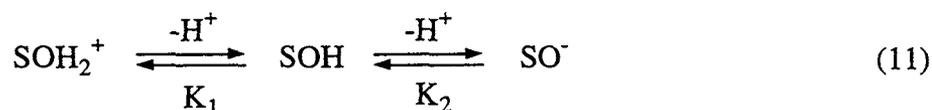
Dans la technique d'imprégnation, comme le nom lui-même l'indique, un support préactivé est imprégné par une solution, contenant le complexe ou le sel métallique. Le réactif est ainsi d'abord transféré du solvant à la surface externe du support, puis diffuse à travers les pores, pour finalement s'y déposer. L'élimination du solvant par évaporation concentre la solution d'imprégnation, engendrant la précipitation du complexe ou du sel métallique. Un modèle de ce phénomène a été proposé par Weisz.^{113,114} La concentration en espèces supportées peut encore être augmentée en effectuant plusieurs imprégnations successives.

2.1.2.2. La Déposition-Précipitation et la Coprécipitation

La méthode de déposition-précipitation consiste en la précipitation d'un sel métallique sur la surface d'un oxyde, en faisant varier le pH de la solution. Il s'en suit un phénomène de nucléation. D'un autre côté, dans la méthode de coprécipitation, la précipitation simultanée d'ions métalliques et des ions du support est réalisée, ce qui entraîne un mélange intime des deux phases, car, après la calcination, le solide final contiendra le composant actif dispersé, tant au sein qu'en surface du support. A titre d'exemple, on peut citer des systèmes tels que NiO-MgO et CoO-MgO, où l'oxyde MgO joue un rôle de solvant solide.^{112f}

2.1.2.3. L'Echange Ionique

En solution aqueuse, la surface des oxydes se trouve électriquement chargée, selon le pH de la solution, en raison de l'équilibre suivant :



où K_1 , K_2 sont les constantes d'acidité.

Le point isoélectrique (IEP) d'un oxyde est défini par la valeur $\text{pH} = (\text{pK}_1 + \text{pK}_2)/2$, ce qui correspond à la neutralité de la surface.¹¹⁵ Ainsi, au-dessous de cette valeur, la surface se trouve positivement chargée et les anions peuvent être adsorbés, tandis qu'au-dessus de cette valeur, la surface, négativement chargée, retient seulement les cations. Le support fonctionne comme les plaques d'un condensateur, permettant l'adsorption sélective de cations ou d'anions.

2.1.2.4. Le Greffage

Le greffage consiste en la formation de liaisons fortes, de covalence et/ou de coordination, entre les complexes et les groupements fonctionnels de la surface. La stœchiométrie de la réaction dépend de la concentration superficielle des groupes fonctionnels du support, c'est-à-dire de la température de prétraitement.^{112f}

2.1.2.5. Autres Méthodes

Citons deux autres méthodes qui sont l'adsorption solide-solide et le dépôt en phase vapeur. Dans la première, le complexe et le support sont mécaniquement mélangés et chauffés, de façon à ce que la phase active se disperse spontanément sur le support.¹¹⁶ Pour les composés volatils, le dépôt en phase vapeur a aussi été employé.^{53,112g, 117}

Au cours de notre travail, deux méthodes d'immobilisation ont été choisies : le greffage à partir de solutions organiques et le dépôt en phase vapeur. Ce choix repose d'abord sur la nature des composés employés, qui, dans notre cas, écarte les techniques telles que la précipitation, la coprécipitation ou l'échange ionique, plus adaptées à la formation de films ou d'oxydes métalliques. En outre, le besoin de connaître, dans une première approche, la teneur maximale d'étain fixée, tout comme la force de l'interaction organostannane-support, exige

l'utilisation d'une technique qui inclut une étape de lavage, ce qui rend la méthode de greffage la plus adéquate. La méthode de dépôt en phase vapeur représente un moyen alternatif de préparation de ces systèmes supportés surtout utile pour des études particulières.

2.1.3. Composés Organostanniques Supportés

La bibliographie concernant les composés d'étain supportés est très succincte. La plupart des travaux dans ce domaine se rapportent à la fixation d'hydrures stanniques sur des polymères organiques. D'autres alkylstannanes ont également fait l'objet de publications.

2.1.3.1. Hydrures Organostanniques

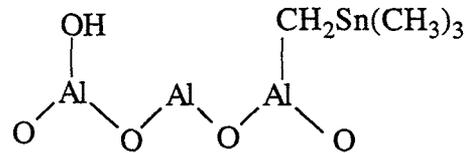
Les composés hydrure organostanniques trouvent une large application dans le domaine de la synthèse organique.^{14,118,119} La réduction de groupes fonctionnels organiques par ces hydrures est devenue l'une des méthodes les plus usuelles. Parmi ces fonctions, on peut citer les halogénures d'alkyle, les composés carbonylés (cétones, aldéhydes, halogénures d'acyle), les dérivés soufrés, sélénisés et tellurés. D'autres exemples comprennent encore la dénitrification,^{14,120} la décarboxylation^{121,122} et des réactions de cyclisation.¹¹⁸ Toutefois, l'utilisation de ces composés nécessite la totale séparation de l'étain du milieu réactionnel. Or cette séparation est longue et fastidieuse (chromatographie, extraction sélective, transformation chimique ...), et elle est de surcroît pas toujours efficace.

La préparation d'hydrures organostanniques supportés se présente comme une voie alternative pour pallier les inconvénients de la réaction en milieu homogène. L'immobilisation sur des polystyrènes est l'une des méthodes les plus employées.¹²³⁻¹²⁹ Les solides résultants sont caractérisés en spectroscopie IR par la présence de la bande $\nu(\text{Sn-H})$ à 1800 cm^{-1} .

D'autres exemples concernent l'immobilisation de l'hydrure de trialkoxosilyléthylidibutyl étain sur silice et alumine,¹³⁰ ou encore le greffage d'hydrures organostanniques sur Amberlite, polystyrène macroporeux réticulé.¹²⁹

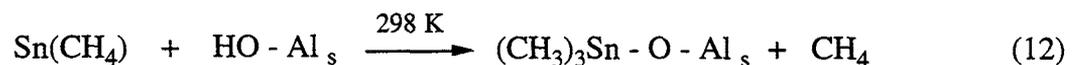
2.1.3.2. *Tétraalkylstannanes*

L'immobilisation d'alkylstannanes sur des supports inorganiques permet des modifications de la surface. Le composé tétraméthylétain a été adsorbé sur l'alumine γ et étudié par spectroscopie Mössbauer. Des espèces de surface (XII) ont été proposées.¹³¹

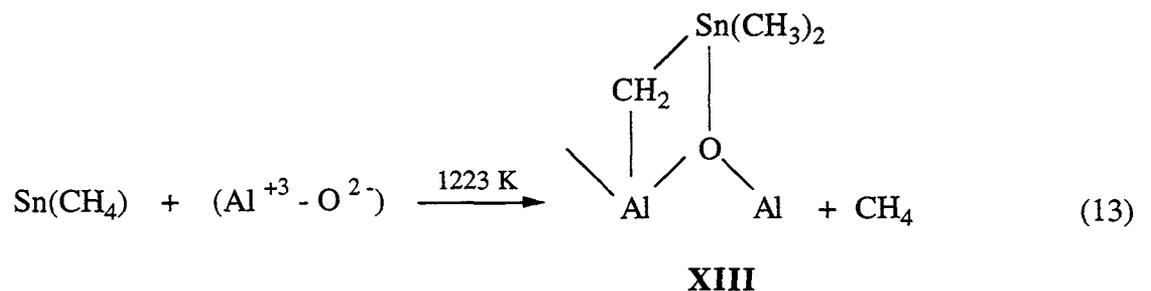


XII

Le système résultant du dépôt de $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ sur alumine, activée à 773-1223 K, se montre catalytiquement actif pour la métathèse du propène et d'autres alcènes, avec une activité catalytique comparable à celle du système $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.¹³² Un excès de composé entraîne la désactivation du système. Des mesures volumétriques de méthane libéré suggèrent la réaction suivante :

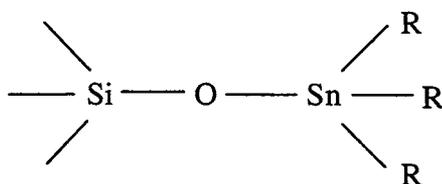


L'espèce active proposée (XIII) est celle résultante d'une autre réaction, étant donné la haute activité obtenue lorsque l'alumine a été totalement déshydroxylée. Il y a aussi libération significative de méthane (éq. 13).



Le système $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4/\text{SiO}_2$ se montre inactif pour la métathèse d'alcènes.

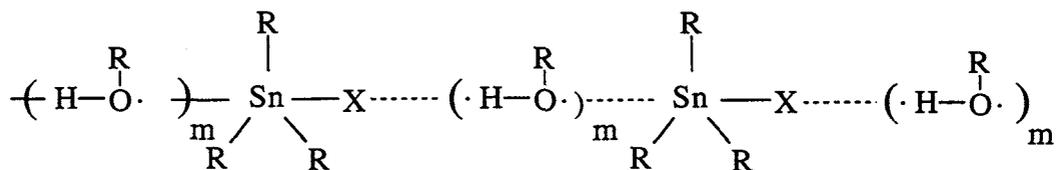
Récemment, une étude de l'imprégnation de tétraalkylstannane et de l'hydrure de trialkylstannane sur silice,¹³³ a été réalisée par des techniques de volumétrie et de spectroscopies IR et RMN ¹³C MAS. La réaction entre les composés et les groupements OH de surface n'a lieu qu'à partir de 373 K, et conduit à la formation d'espèces du type **XIV**.

**XIV**

2.1.3.3. Stannoxanes, Hydroxo- et Alcoxostannanes

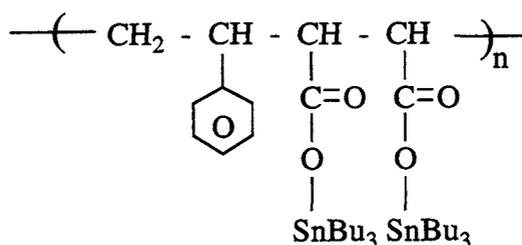
L'immobilisation de l'hexabutyldistannoxane, (Bu₃Sn)₂O, connu pour ses propriétés fongicides, a été réalisée sur silice, alumine et argile pour conduire à des matériaux employés dans la protection de graines.¹³⁴ Dans le même but, Bu₃SnOMe a été greffé sur silice Cab-O-SilM-S.¹³⁵ Il en est de même pour une série de quinze stannanes, parmi lesquels Bu₃SnOMe et Ph₃SnOMe, qui a été incorporée dans des acétates de sodium, de potassium et de calcium entre 423 et 433 K¹³⁶ par réaction en sel fondu. Les verres obtenus sont solubles dans l'eau et fonctionnent comme des vecteurs de composés d'étain.

En synthèse organique, le composé dialkyldiméthoxostannane greffé sur silice (Corasil II) est un catalyseur de transfert d'hydrogène pour la réduction de cétones et d'aldéhydes.¹³⁷ Des stannanes du type R_nSnX_{4-n} (R = alkyl, X = halogène ou groupement carboxylate ; n = 0-4), catalysent l'addition nucléophile d'un alcool sur un isocyanate pour la formation d'uréthanes. L'immobilisation de ces espèces catalytiquement actives sur des matrices polymériques a été suggérée comme moyen alternatif pour pallier la tendance d'association des composés avec des molécules d'alcool (**XV**), ce qui engendre une augmentation de la viscosité du milieu causant une baisse d'activité catalytique.



XV

Ainsi, $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ a été supporté sur un copolymère styrène-anhydride maléique (XVI). Le catalyseur supporté a été contrôlé par spectroscopie IR ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$). Il possède alors une activité de 10 à 100 fois supérieure à celle des analogues de bas poids moléculaire.¹³⁸



XVI

2.2. RESULTATS

L'étude bibliographique, que nous avons présentée, a permis de rappeler l'importance d'un certain nombre de paramètres qui déterminent la nature de l'interaction d'une phase supportée avec le support. En particulier, avec les systèmes organométalliques, une simple physisorption ou bien la chimisorption peut avoir lieu à température ambiante.

2.2.1. Isothermes d'Adsorption de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Alumine et Silice

La détermination de la quantité d'étain fixé, en fonction de la concentration initiale de la solution, a permis de connaître s'il y avait physisorption ou chimisorption dès la température ambiante. Ainsi, la méthode d'immobilisation choisie a comporté une étape de lavage. Le protocole opératoire, à température ambiante, a été le suivant :

- activation du support sous vide à 723 K pendant une nuit,
- mouillage du support (0,400 g) avec le solvant (15 cm³),
- introduction de la solution d'organostannane (5 cm³) sur le support mouillé avec un temps de contact de 10 min,
- lavage avec le solvant, avec des parties aliquotes (2 à 8 fois 2,5 cm³), afin d'éliminer l'excès de composé n'ayant pas réagi,
- séchage du solide sous vide pendant trois heures à température ambiante.

Pour cette étude, deux solvants, le pentane et le dichlorométhane, ont été utilisés. L'alumine est de type Degussa Oxyde C (95 m² g⁻¹), et la silice de type Degussa Aerosil (196 m² g⁻¹). Le pourcentage d'étain fixé a été déterminé par analyse élémentaire de l'étain, de l'aluminium ou du silicium. La concentration des solutions de départ se situe dans la gamme de 1-22 % massique par rapport au support.

2.2.1.1. Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂ sur Alumine

La Figure 1 reporte les isothermes d'adsorption obtenues, sur alumine, pour les composés Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂, à partir de solutions dans le dichlorométhane. Les courbes sont représentées en portant le pourcentage massique d'étain fixé en fonction du pourcentage massique initial en solution par rapport au support.

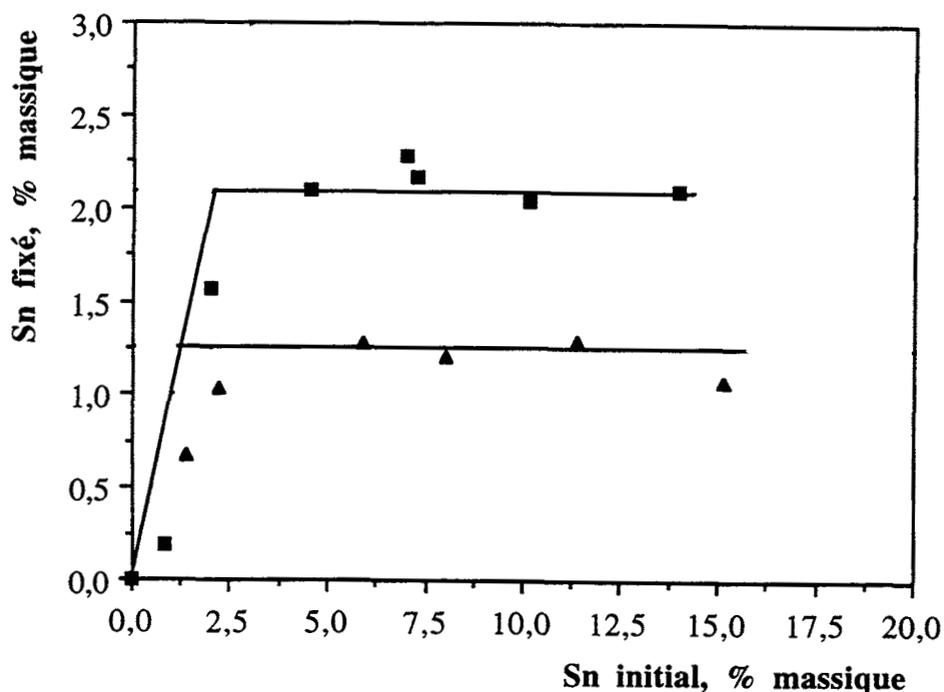


Figure 1. Isothermes d'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (■) et Bu_3SnOMe (▲) sur Al_2O_3 à partir de solutions dans CH_2Cl_2 , à 298 K.

Les deux courbes obtenues montrent qu'au-delà d'une certaine concentration initiale en étain, il y a une saturation de la surface, ce qui indique un phénomène de chimisorption lors du greffage. Pour des valeurs inférieures à celle de la saturation, la quantité d'étain fixé est inférieure à celle présente en solution, ce qui traduit un équilibre entre les espèces greffées et celles en solution. La stœchiométrie de la réaction de greffage varie avec la nature du composé organostannanique de départ. A partir de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, une teneur maximale de $2,08 \% \pm 0,14$ est obtenue tandis qu'avec Bu_3SnOMe , elle est de $1,20 \% \pm 0,06$.

2.2.1.2. Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Silice

De la même manière, la Figure 2 présente les isothermes d'adsorption sur silice pour les composés Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en solution dans le dichlorométhane.

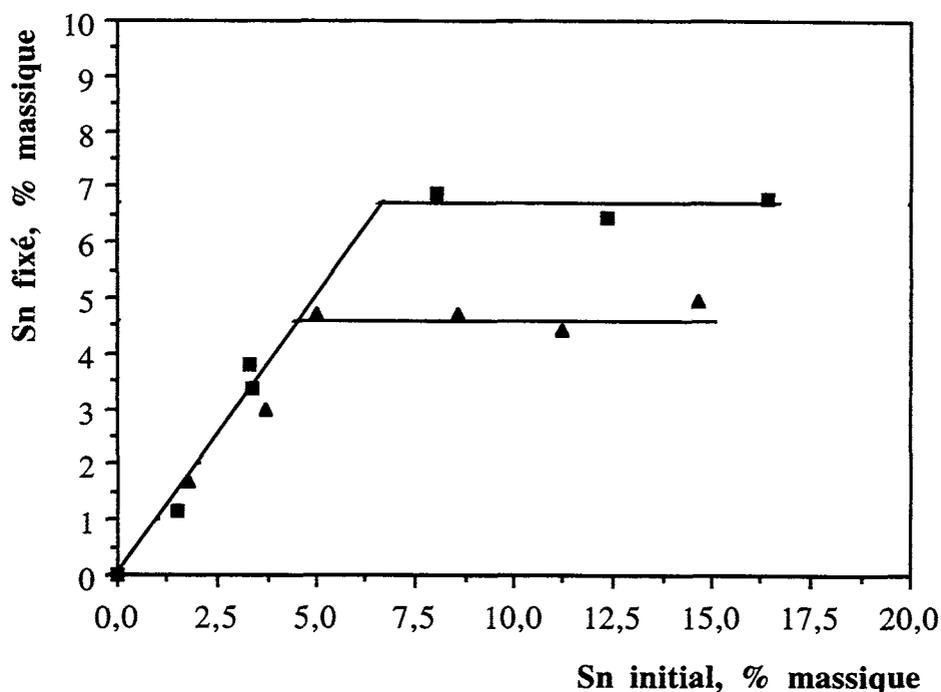


Figure 2. Isothermes d'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (■) et Bu_3SnOMe (▲) sur SiO_2 à partir de solutions dans CH_2Cl_2 , à 298 K.

Comme dans le cas de l'alumine, la surface de la silice atteint une valeur de saturation en étain. Mais, pour des valeurs de greffage inférieures à celle de la saturation, tout l'étain présent en solution est fixé sur le support, ce qui traduit une réaction quantitative. Il y a donc une interaction plus forte avec la silice qu'avec l'alumine. A nouveau, la teneur obtenue avec le composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ est supérieure : $6,8 \% \pm 0,5$ contre $4,8 \% \pm 0,3$ avec Bu_3SnOMe . Cependant, ceci correspond à une augmentation de 42 % au lieu de 73 % dans le cas de l'alumine.

2.2.1.3. Comparaison des Isothermes d'Adsorption sur Alumine et sur Silice, Effet du Solvant

La Figure 3 compare les isothermes d'adsorption sur alumine et sur silice pour le composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en solution, soit dans le dichlorométhane, soit dans le pentane.

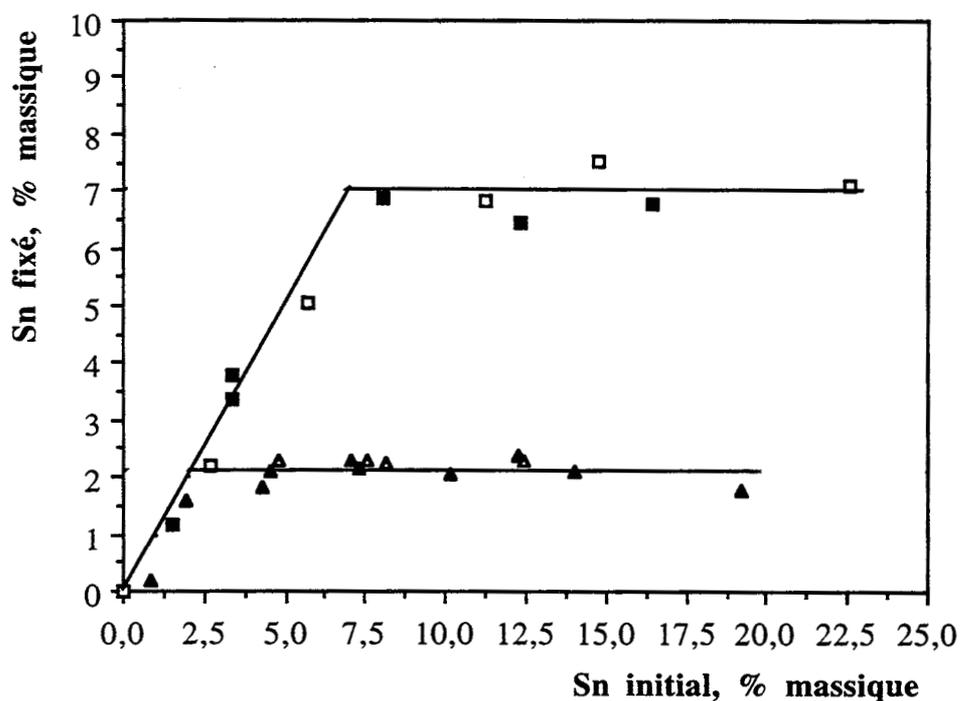


Figure 3. Influence du solvant sur les isothermes d'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Al_2O_3 (\blacktriangle CH_2Cl_2 , \triangle pentane) et sur SiO_2 (\blacksquare CH_2Cl_2 , \square pentane), à 298 K.

Aucune différence n'est détectée au niveau de la teneur maximale d'étain fixé ou de l'allure de l'isotherme d'adsorption si le dichlorométhane ou le pentane est utilisé comme solvant.

En ce qui concerne le support, la teneur maximale obtenue sur silice est plus de trois fois supérieure à celle sur alumine. La silice ayant une aire spécifique deux fois plus grande que celle de l'alumine, ce résultat indique une différence du nombre de sites de greffage entre les deux supports.

Quant à la comparaison du comportement du composé Bu_3SnOMe sur alumine et sur silice en fonction de la nature des solvants, les mêmes tendances sont observées (Figure 4).

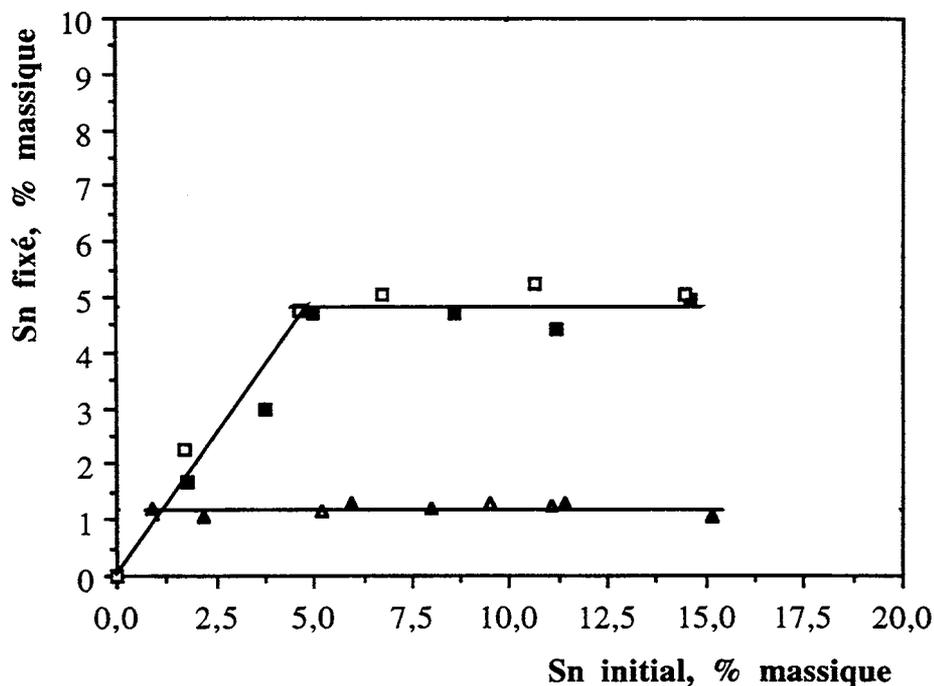


Figure 4. Influence du solvant sur les isothermes d'adsorption de Bu_3SnOMe sur Al_2O_3 (▲ CH_2Cl_2 , △ pentane) et sur SiO_2 (■ CH_2Cl_2 , □ pentane), à 298 K.

Il n'y a pas d'effet de solvant. La teneur maximale sur silice est quatre fois supérieure à celle sur alumine.

Ces résultats mettent clairement en évidence qu'il se produit une réaction chimique entre les organostannanes Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et des groupes fonctionnels des deux supports, indépendante des deux solvants utilisés. La réaction est quantitative avec la silice. Les groupes fonctionnels de greffage sont en nombre différent sur les deux supports, et montrent une réactivité spécifique pour les deux précurseurs de l'étain.

Dans la suite de l'étude, nous avons opté pour le dichlorométhane comme solvant de greffage car il est plus adéquat pour l'ensemble des autres composés utilisés.

2.2.2. Effet d'autres Paramètres sur la Teneur Maximale de Fixation à partir de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

D'autres paramètres ont été examinés, comme le temps de contact entre la solution et le support, le prémouillage du support et la température de greffage, pour être sûr de la reproductibilité des préparations. Puis, une étude succincte sur l'influence de la température d'activation du support a été entreprise dans le but de faire varier la nature et la concentration des groupes fonctionnels de surface.

2.2.2.1. Influence du Temps de Contact Solution-Support et du Mouillage du Support

Des modifications du protocole usuel, **a**, ont été essayées dans le but d'optimiser les préparations. Ainsi, le système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a été préparé selon cinq variantes, à partir de solutions initiales contenant 12 % d'étain par rapport à la silice :

- **a** : mouillage (15 cm^3), solution (5 cm^3), temps de contact 10 min,
- **b** : mouillage ($0,5 \text{ cm}^3$), solution (5 cm^3), temps de contact 10 min,
- **c** : pas de mouillage, solution (5 cm^3), temps de contact 10 min,
- **d** : mouillage (15 cm^3), solution (5 cm^3), temps de contact 30 min,
- **e** : mouillage (15 cm^3), solution (5 cm^3), temps de contact 120 min.

Le Tableau II présente les teneurs en étain obtenues pour ces cinq protocoles.

Tableau II. Teneurs Massiques en Etain pour les Protocoles **a-e**.

Protocole	% Sn
a	$6,8 \pm 0,5$
b	6,0
c	6,4
d	7,3
e	7,9

Dans les cas **b-e**, une seule préparation a été réalisée pour chaque protocole. Ainsi, nous considérons que les différences observées dans les valeurs des teneurs maximales en étain fixé ne sont pas significatives. Ces systèmes ont été aussi analysés par désorption en température programmée. Les thermogrammes obtenus sont semblables, ce qui indique que les mêmes espèces superficielles sont présentes. Le protocole **a** a donc été suivi pour l'ensemble des préparations d'autres composés supportés.

2.2.2.2. Influence de la Température de Greffage

Le système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été préparé à partir de solutions dans le pentane et le dichlorométhane à reflux. Le support a été laissé en contact avec la solution, au reflux, pendant 60 min, puis le solide a été lavé avec des parties aliquotes de $2,5 \text{ cm}^3$ du même solvant.

La préparation de ce système à reflux, dans les conditions initiales de saturation de la surface (7 % Sn initial), conduit à la même fixation d'étain qu'à température ambiante. A partir d'une solution dans le pentane, la teneur fixée à saturation est de 2,3 %, et à partir d'une solution dans le dichlorométhane de 2,2 %.

2.2.2.3. Influence de la Température d'Activation du Support

Le Tableau III présente les valeurs obtenues pour les teneurs maximales de fixation d'étain sur l'alumine et la silice, activées sous vide à 403 et 723 K, à partir de solution dans le dichlorométhane.

Tableau III. Teneurs Maximales d'Etain Fixé en Fonction de la Température d'Activation de l'Alumine et de la Silice.

Composé	% Sn/ Al_2O_3		% Sn/ SiO_2	
	403 K	723 K	403 K	723 K
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	2,1	2,1	4,8	6,8
Bu_3SnOMe	1,5	1,2	3,9	4,8

Pour l'alumine, la température d'activation ne semble pas avoir d'effet sur la teneur d'étain fixé, tandis que, pour la silice, une augmentation de la température d'activation permet la création de sites d'ancrage.

2.2.3. Greffage d'autres Organostannanes sur Alumine, Silice et Silice-Alumine. Stabilité des Espèces Greffées vis-à-vis du Méthanol et du Tétrahydrofurane

Le travail initial, reporté ci-dessus, portait sur quatre systèmes : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Al_2O_3 et SiO_2 , Bu_3SnOMe sur Al_2O_3 et SiO_2 . Une fois les conditions de préparation des solides établies, l'étude a été développée pour d'autres systèmes, comprenant d'autres composés organostannaniques et le support silice-alumine. Chaque nouveau système a été préparé à partir d'une solution dans le dichlorométhane contenant de 10 à 20 % massique d'étain, par rapport au support, pour se situer à la saturation du greffage. En outre, la stabilité des espèces supportées a été évaluée à partir de lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol. Les résultats sont présentés successivement par support.

2.2.3.1. L'Alumine

Le Tableau IV rassemble les teneurs obtenues pour les systèmes en présence d'alumine.

Tableau IV. Teneurs Maximales en Etain Fixé sur Alumine à partir d'Organostannanes
Effet des Lavages avec le THF et MeOH.

Composé	% Sn/Al ₂ O ₃		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
Bu ₄ Sn	0,57		0,13
Bu ₃ SnH	0,53		0,05
Bu ₃ SnCl	0,64		0,05
Bu ₂ SnCl ₂	1,2	0,69	0,29
Bu ₃ SnOMe	1,20 ± 0,06	0,4	<0,09
(Bu ₃ Sn) ₂ O	1,9		0,19
Bu ₂ Sn(OMe) ₂	2,08 ± 0,14	1,9	0,52
Bu ₂ Sn(OBu ^t) ₂	2,1	2,1	0,56
Sn(OBu ^t) ₄	1,9	1,7	1,8

Selon le précurseur utilisé, trois teneurs d'étain sont obtenues pour la saturation de la surface. La valeur la plus faible, voisine de 0,5 %, est observée à partir des composés Bu₄Sn, Bu₃SnH et Bu₃SnCl. La seule donnée bibliographique sur ce type de systèmes concerne l'imprégnation de Sn(Me)₄ sur alumine.¹³² De 5 à 50 µmol d'étain par gramme d'alumine ont été fixées, ce qui se trouve dans le même domaine que le nôtre. Par exemple, 0,57 % Sn/Al₂O₃ obtenu avec Bu₄Sn équivaut à 48 µmol d'étain par gramme d'alumine. La valeur de greffage voisine de 1 % est observée à partir des composés Bu₂SnCl₂, Bu₃SnOMe, tandis qu'il est possible de fixer 2 % à partir de Bu₂Sn(OBu^t)₂, Sn(OBu^t)₄, Bu₂Sn(OMe)₂ et (Bu₃Sn)₂O. S'il est concevable que deux fois plus d'étain puisse être fixé à partir de Bu₂Sn(OMe)₂ et (Bu₃Sn)₂O puisque ces deux composés sont à l'état de dimère,¹³⁹ même en solution, cette explication n'est pas valable pour Bu₂Sn(OBu^t)₂ et Sn(OBu^t)₄.

Les expériences de lavage avec le tétrahydrofurane montrent que plus de la moitié de l'étain est éliminée à partir des précurseurs Bu₂SnCl₂ et Bu₃SnOMe, alors qu'il n'y a aucun effet à partir de Bu₂Sn(OBu^t)₂, Sn(OBu^t)₄ et Bu₂Sn(OMe)₂. Ainsi, l'interaction varie selon le précurseur utilisé, même si la nature des fragments organiques reste identique et que seul leur nombre relatif varie, comme c'est le cas pour Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂. La solubilisation de l'étain indique qu'il y a compétition de coordination entre la surface de l'alumine et le THF, ce

qui tend à montrer que des sites donneurs de l'alumine, des oxygènes, sont impliqués dans l'interaction avec Bu_2SnCl_2 et Bu_3SnOMe .

Les expériences de lavage avec le méthanol, solvant protique, montrent que tous les systèmes, exception faite de $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, subissent une réaction de protonolyse qui conduit au passage de l'étain en solution. Toutefois, les systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont ceux qui perdent le moins d'étain puisque 25 % restent fixés.

2.2.3.2. La Silice

Le Tableau V rassemble les résultats obtenus sur la silice à partir des mêmes précurseurs organostanniques.

Tableau V. Teneurs Maximales en Etain Fixé sur Silice à partir d'Organostannanes
Effet des Lavages avec le THF et MeOH.

Composé	% Sn/SiO ₂		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
Bu_3SnCl	0,13		0,05
Bu_2SnCl_2	0,77	0,10	0,13
Bu_3SnH	0,6		0,5
Bu_4Sn	0,7		0,3
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	4,7		1,5
Bu_3SnOMe	$4,8 \pm 0,3$	4,4	4,8
$\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$	4,9	5,0	4,8
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$	5,0	5,0	3,5
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	$6,8 \pm 0,5$	6,8	4,7

Les chlorures stanniques ne réagissent pratiquement pas avec la silice contrairement à ce qui a été observé avec l'alumine. Ce résultat est à rapprocher de ceux de la bibliographie¹⁴⁰ qui montrent l'inertie des groupements OH de la silice vis-à-vis des halogénures. Il en est de même

pour Bu_4Sn et Bu_3SnH . Sur ce type de systèmes, un seul travail récent reporte des teneurs comprises entre 0,5 et 6,0 % d'étain fixé par imprégnation.¹³³ Des dosages de chlore effectués sur le système $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2/\text{SiO}_2$ préparé à partir d'une solution de pentane donne un rapport Sn : Cl égal à 1,1. Après lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol, ce rapport devient égal à 0,05, ce qui montre qu'il y a eu chloruration de la surface de la silice.

Des teneurs beaucoup plus élevées sont obtenues pour les butylstannanes qui comportent une fonction oxygénée. Les composés $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, Bu_3SnOMe , $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ conduisent à une fixation de 5 % d'étain, alors que $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ donne une valeur supérieure de 6,8 %. Les lavages avec le tétrahydrofurane n'entraînent pas de solubilisation de l'étain. Les lavages avec le méthanol sont beaucoup moins agressifs que dans le cas de l'alumine, puisque ce n'est que pour les systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ qu'une solubilisation partielle est observée : 30, 42 et 68 %, respectivement.

Lorsque la silice est un silicagel (Merck 60, $413 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), les teneurs obtenues à partir de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sont identiques : 10 et 9,6 %, respectivement. Ce résultat peut être comparé à celui obtenu lors du greffage de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, où la teneur massique d'étain fixé correspond à 8,8 %.¹³⁴

2.2.3.3. *La Silice-Alumine*

Le Tableau VI rassemble les résultats obtenus sur la silice-alumine ($630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) à partir des mêmes précurseurs organostanniques.

Tableau VI. Teneurs Maximales en Etain Fixé sur Silice-Alumine à partir d'Organostannanes
Effet des Lavages avec le THF et MeOH.

Composé	% Sn/SiO ₂ -Al ₂ O ₃		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
Bu ₃ SnCl	0,45		0,12
Bu ₂ SnCl ₂	0,27		0,11
Bu ₃ SnH	0,95		0,44
Bu ₄ Sn	0,70		0,30
(Bu ₃ Sn) ₂ O	7,5		3,1
Bu ₃ SnOMe	9,5 ± 1,7 ^a	9,5	2,1
Bu ₂ Sn(OBu ^t) ₂	9,0	7,4	7,5
Bu ₂ Sn(OMe) ₂	9,2	8,5	9,0
Sn(OBu ^t) ₄	12,7 ± 1,7 ^a	12,9	12,5

^a moyenne sur deux préparations

Comme dans le cas de la silice, des teneurs beaucoup plus élevées sont observées pour les butylstannanes qui comportent une fonction oxygénée. La gamme plus étendue de valeurs obtenues, 7,5-12,7 %, ne nous semble pas caractéristique du précurseur organostannique. Ceci provient plus probablement d'une variation de la concentration en OH superficiels des lots de silice-alumine activée. Nous n'avons trouvé aucune référence concernant l'immobilisation des composés d'étain sur silice-alumine.

Les lavages avec le tétrahydrofurane n'entraînent pas de solubilisation de l'étain. Les lavages avec le méthanol ont un effet un peu différent de ceux observés dans le cas de la silice. Aucune solubilisation de l'étain n'intervient à partir des précurseurs Bu₂Sn(OBu^t)₂, Bu₂Sn(OMe)₂ et Sn(OBu^t)₄, alors qu'une solubilisation apparaît à partir de (Bu₃Sn)₂O et Bu₃SnOMe.

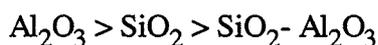
2.3. DISCUSSION

Les résultats obtenus mettent en évidence que les surfaces de l'alumine, de la silice et de la silice-alumine se comportent différemment vis-à-vis des organostannanes étudiés. Une comparaison peut être effectuée en exprimant les teneurs en étain par unité de surface. Le Tableau VII reporte les valeurs calculées par nm².

Tableau VII. Nombre d'Atomes d'Etain par nm² sur Alumine, Silice et Silice-Alumine.

Composé	Sn nm ⁻²		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiO ₂ -Al ₂ O ₃
Bu ₃ SnCl	0,33	0,03	0,03
Bu ₂ SnCl ₂	0,59	0,20	0,02
Bu ₃ SnH	0,28	0,15	0,08
Bu ₄ Sn	0,30	0,17	0,05
(Bu ₃ Sn) ₂ O	1,02	1,21	0,60
Bu ₂ Sn(OBu ^t) ₂	1,12	1,29	0,72
Bu ₂ Sn(OMe) ₂	1,11 ± 0,07	1,75 ± 0,01	0,74
Bu ₃ SnOMe	0,64 ± 0,03	1,24 ± 0,08	0,76 ± 0,13
Sn(OBu ^t) ₄	1,02	1,26	1,02 ± 0,13

Pour les composés Bu₃SnCl, Bu₂SnCl₂, Bu₃SnH et Bu₄Sn, la concentration en surface diminue dans l'ordre suivant des supports:



Ce résultat est directement lié au nombre de sites d'ancrage des supports, puisque l'encombrement stérique des organostannanes monomères doit se situer autour du nm².

Pour les systèmes avec des fonctions oxygénées, les valeurs proches de 1 Sn nm⁻² qui sont obtenues, quel que soit le support, peuvent correspondre à une saturation de la surface par encombrement stérique. Par contre, la valeur de 1,75 obtenue avec Bu₂Sn(OMe)₂/SiO₂ laisse penser que le composé est présent sous forme polynucléaire ; en solution, c'est un dimère.¹³⁹

La silice est le support pour lequel la densité d'étain est la plus importante. Le diagramme, représenté par la Figure 5, permet une meilleure comparaison pour un même précurseur.

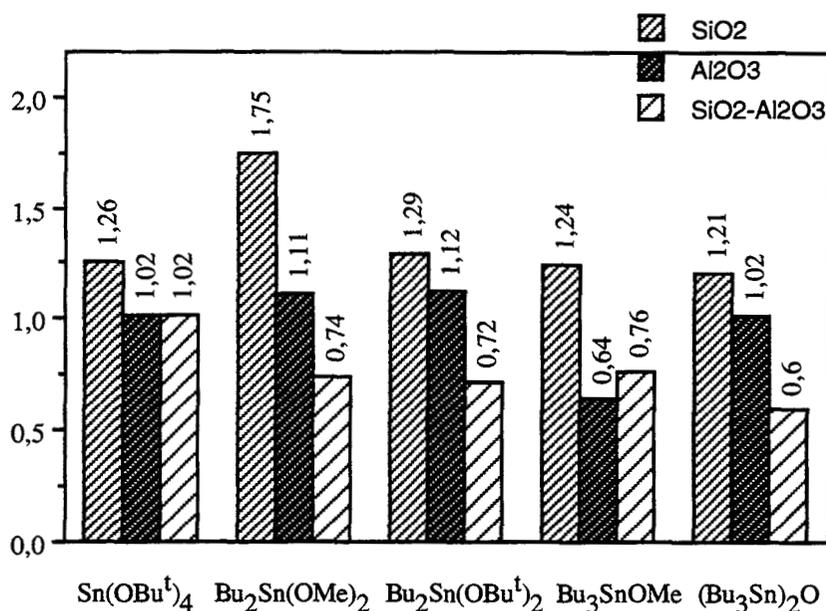
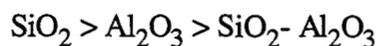


Figure 5. Densité d'étain fixé, Sn nm⁻², sur la silice, l'alumine et la silice-alumine en fonction du précurseur organostannique.

Pour les précurseurs Bu₂Sn(OMe)₂, Bu₂Sn(OBu^t)₂ et (Bu₃Sn)₂O, la concentration en surface diminue dans l'ordre suivant des supports :



avec des valeurs identiques pour chaque support, hormis le cas particulier de Bu₂Sn(OMe)₂/SiO₂. Ce résultat indique que, pour un support donné, le même nombre de sites est impliqué lors du greffage des organostannanes. La situation est différente pour Sn(OBu^t)₄ et Bu₃SnOMe. L'alumine et la silice-alumine fixent la même quantité d'étain, celle-ci variant avec le précurseur.

Une autre indication de la nature de l'interaction des organostannanes est obtenue par les expériences réalisées avec les lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol. La Figure 6 compare la densité d'étain obtenue pour chaque organostannane, avant et après lavages, en fonction du support.

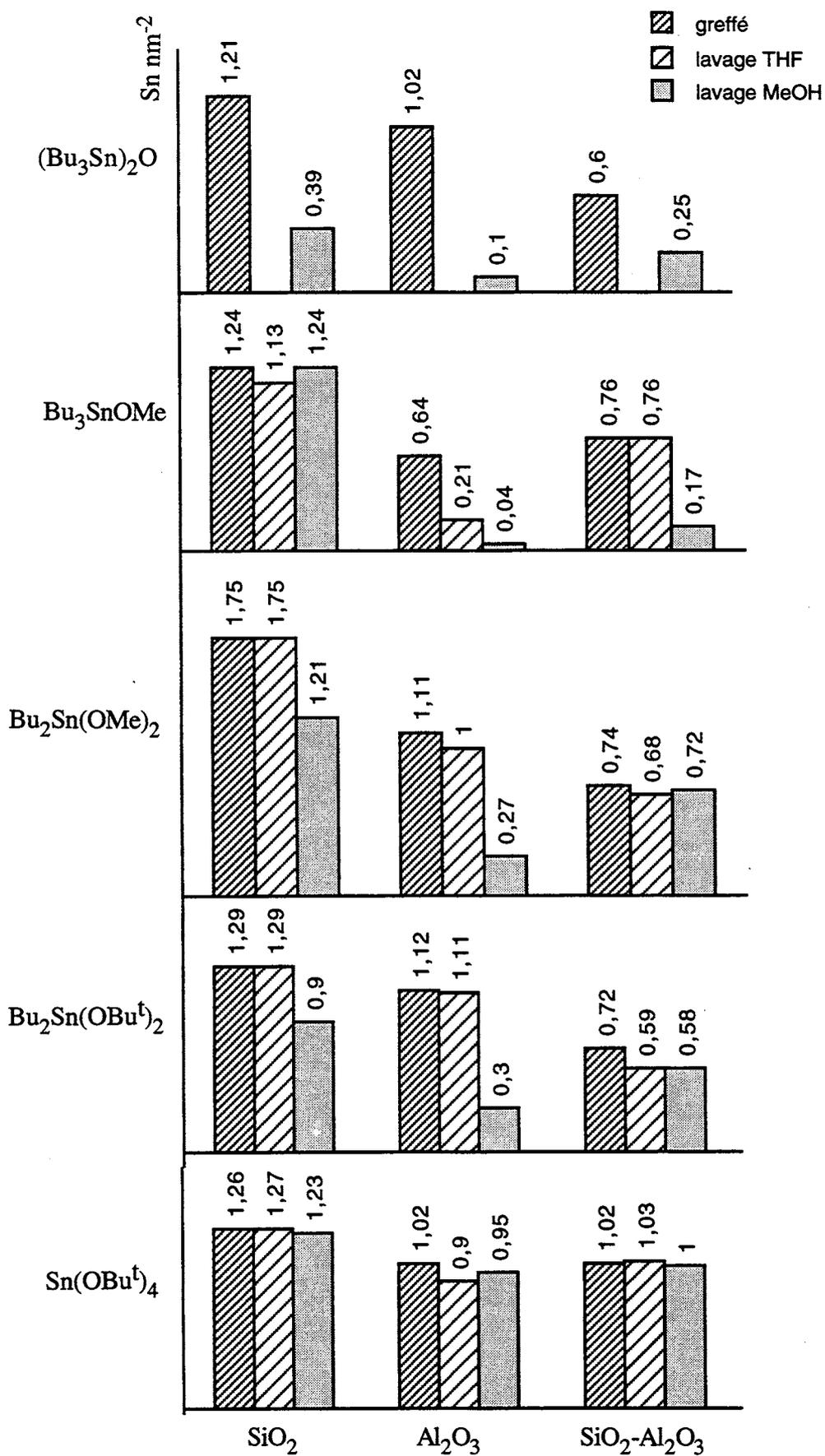


Figure 6. Densité d'étain fixé, Sn nm^{-2} , sur silice, alumine et silice-alumine en fonction du précurseur organostannique après greffage et lavages avec THF et MeOH.

La nature des liaisons pour le greffage de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et Bu_3SnOMe est différente sur silice puisque que, même le méthanol, n'enlève pas d'étain à partir de Bu_3SnOMe contrairement au cas de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Les espèces greffées issues de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ ont le même comportement vis-à-vis des lavages, quel que soit le support. Il est fort probable que la nature des liaisons mises en jeu soit la même. Enfin, $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ se comporte différemment des autres précurseurs. C'est le seul qui donne une interaction forte avec la surface, sans élimination d'étain.

L'étude approfondie de la préparation d'organostannanes supportés a permis d'établir un protocole opératoire reproductible de synthèse. La détermination du taux maximum de greffage a permis d'obtenir des informations comparatives sur les sites de fixation des supports sans toutefois les avoir identifiés. Leur identification nécessite d'autres techniques. Pour cela nous avons entrepris l'étude de la stabilité thermique des adduits, paramètre important pour la catalyse, puis réalisé des mesures du nombre de groupes hydroxyle par volumétrie, et enfin caractérisé les espèces de surface par spectroscopie IR. Les résultats obtenus sont successivement décrits dans les chapitres suivants.

3

**STABILITE THERMIQUE
DES ORGANOSTANNANES GREFFES
SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE**

3.1. INTRODUCTION

L'Analyse Thermique permet d'étudier les variations d'une propriété donnée d'un système avec la température, au cours d'un chauffage programmé. Cette méthode est fondée sur le principe que les transformations d'un système ont lieu dans un intervalle précis de température, de telle façon que toute variation de matière et/ou d'énergie est passible d'être détectée et mesurée. Le principe de la mesure est très variable.¹⁴¹ A titre d'exemples, citons la différence de température entre l'échantillon et la référence (analyse thermique différentielle ou DTA), la variation de masse de l'échantillon (thermogravimétrie ou TG) ou de susceptibilité magnétique (analyse thermomagnétique ou TA), ou encore l'analyse continue de la phase gazeuse qui entoure un solide (désorption ou TPD, réduction ou TPR) par des moyens de détection tels que le catharomètre, le détecteur à ionisation de flamme ou de masse.

Les techniques de TPD et TPR sont devenues assez usuelles dans la dernière décade. Elles ont été initialement décrites par Cvetanovic et Amenomiya¹⁴² en 1972, puis révisées par Hurst et al.¹⁴³ en 1982, Falconer et Schwartz¹⁴⁴ en 1983, Lemaître¹⁴¹ en 1984, Jones et McNicol¹⁴⁵ en 1986, et plus récemment, en 1990, par Bhatia et al.¹⁴⁶ La TPD a été développée par Amenomiya et Cvetanovic¹⁴⁷ à partir de travaux réalisés antérieurement par Ehrlich¹⁴⁸ sur la désorption des gaz de filaments métalliques chauffés sous haut vide. Le système gaz/solide, une fois en équilibre, est soumis à une montée de température dans des conditions bien définies, tandis que le gaz désorbé est analysé en continu. En outre, la TPD est utilisée couramment dans l'étude de l'interaction d'adsorbats sur des surfaces catalytiques. La température, T_m , correspondant au maximum d'un pic de désorption, caractérise la force de liaison adsorbat/surface : plus forte sera l'interaction, plus haute sera la température T_m , pour des conditions expérimentales identiques. En TPR, proposée initialement par Robertson et al.,¹⁴⁹ le solide est traité par un gaz réducteur, usuellement l'hydrogène au cours d'une montée programmée de température. Le taux de réduction est mesuré par analyse de la composition du gaz à la sortie du réacteur.

Par analogie avec la TPD et la TPR, d'autres méthodes ont été développées telles que l'oxydation (TPO)¹⁵⁰ et des réactions de surface (TPSR) où le gaz de mesure n'est plus inerte mais réactif. A titre d'exemples, citons l'hydrogénation de CO et de CO₂ (méthanation),¹⁵¹ la réaction de l'ammoniac avec des sites acides des zéolites,^{152,153} la conversion d'oxydes en sulfures par H₂S,¹⁵⁴⁻¹⁵⁶ et la formation de carbures.¹⁵⁷ Toutes ces méthodes ont trouvé un

grand nombre d'applications au cours de ces dernières années dans l'étude de systèmes catalytiques.

L'analyse thermique des organostannanes est assez restreinte.¹⁵⁸⁻¹⁶² Les travaux publiés concernent l'étude de la stabilité relative, dans un même composé, de la liaison Sn-C des différents ligands alkyle ou aryle, vis-à-vis d'autres liaisons Sn-X (X = F, Cl, H, O) sous différentes atmosphères gazeuses, en employant des techniques telles que la thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle.

Dans la décomposition de diorganocarbohydratostannanes, R_2SnL (R = Me, Bu, Oct et L = aldoses ou cétooses), le produit final dépend de la nature du type de sucre. Les dérivés polyhydroxoaldéhydiques donnent généralement SnO, tandis que les polyhydroxocétooses conduisent à SnO₂. Les propriétés réductrices des aldoses expliquent la réduction de Sn(IV) en Sn(II), engendrant l'oxydation de la fonction aldéhydique en acide.¹⁵⁸

La décomposition de diaryldichlorostannanes de formule générale $Z-Ar_2SnCl_2 \cdot L_2$ (Z = Me, CF₃, F, Cl, OMe, H, et L = 2,2'-bipyridine), a été étudiée sous air avec une montée de température, β , de 4 K min⁻¹ et dans un domaine de température compris entre 298 et 593 K.¹⁶⁰ Dans ces conditions, la décomposition des complexes commence seulement à partir de 473 K. Dans la limite de température employée (593 K), le résidu obtenu est constitué des dérivés $Z-Ar_3SnCl$ et $Z-ArSnCl_3 \cdot L$. Parmi ces composés, ceux contenant les substituants OMe et Cl ont une stabilité supérieure. La décomposition contrôlée de ces précurseurs a été proposée comme une voie de préparation des aryltrichlorostannanes.

D'autres exemples citent des températures similaires pour la rupture de la liaison Sn-C. Le composé *o*-trichlorostannylbenzylidèneméthylamine, sous azote, accuse la scission de la liaison Sn-C entre 476 et 555 K (β de 5 K min⁻¹).¹⁵⁹ La rupture de la liaison Sn-Cl ne commence qu'à partir de 779 K. La décomposition de composés Me_2SnX_2 (X = FSO₃, CF₃SO₃), sous azote (β = 5, 10 K min⁻¹), indique la perte de soufre aux environs de 448 K.¹⁶¹ Les groupes méthyle sont libérés entre 598 et 753 K, engendrant la formation de SnO₂. Dans le cas du diméthyl-difluorostannane, la décomposition (accompagnée de sublimation) a lieu à 633 K. D'un autre côté, Blunden et al.,¹⁶² trouvent une stabilité thermique inférieure pour la liaison Sn-C. Une série de mono- et diorganostannoxanes, tout comme les carboxylates correspondants, ont été analysés, sous air et sous oxygène, entre 298 et 753 K (β = 50 K min⁻¹). Sous air, ces auteurs

trouvent des valeurs comprises entre 433 et 443 K, pour la rupture de la liaison Sn-C. Sous oxygène, un abaissement de 10 à 20 K de la température de décomposition est observé.

Ainsi, d'après ces travaux la liaison Sn-C possède une stabilité thermique supérieure, dans la plupart des cas, à 473 K.

3.2. RESULTATS

L'utilisation de la technique TPD sous hélium nous a permis :

- le contrôle immédiat de la fixation des organostannanes sur le support,
- la caractérisation de la nature des ligands présents autour de l'étain,
- l'établissement d'une empreinte digitale de chaque système supporté, conduisant à déterminer leur stabilité thermique, pour leur emploi en catalyse,
- l'évaluation de la réactivité des espèces de surface vis-à-vis les lavages au méthanol et au tétrahydrofurane, pour une meilleure identification, le méthanol étant l'un des réactifs en catalyse.

La réalisation de la TPD sous hydrogène se présente comme un éventuel outil de simplification des courbes de thermodésorption.

3.2.1. Etudes Préliminaires

Un paramètre expérimental important au cours d'un procédé de thermodésorption est le débit du gaz vecteur. Si celui-ci est élevé, le phénomène de réadsorption des espèces libérées peut être négligeable. D'un autre côté, dans les conditions d'un faible débit, l'échantillon peut se trouver alors en équilibre avec le gaz qui l'entoure, permettant une réadsorption. Les thermogrammes du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour différents débits d'hélium, avec une montée de température, β , de 7 K min^{-1} , sont représentées sur la Figure 7. L'allure des courbes, tout comme les températures des sommets T_m , restent identiques, ce qui indique qu'il n'y a pas de phénomène de réadsorption dans ces conditions expérimentales. En fait, la meilleure résolution obtenue, à mesure que le débit diminue, est due à l'augmentation de la sensibilité de détection du catharomètre. Ainsi nous avons opté pour le débit de $10,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

pour toutes les analyses TPD. Pour ce même système, la réalisation de la thermodésorption, en établissant un palier à 478 K, pour une période de 50 min., permet la séparation totale des deux portions de la courbe.

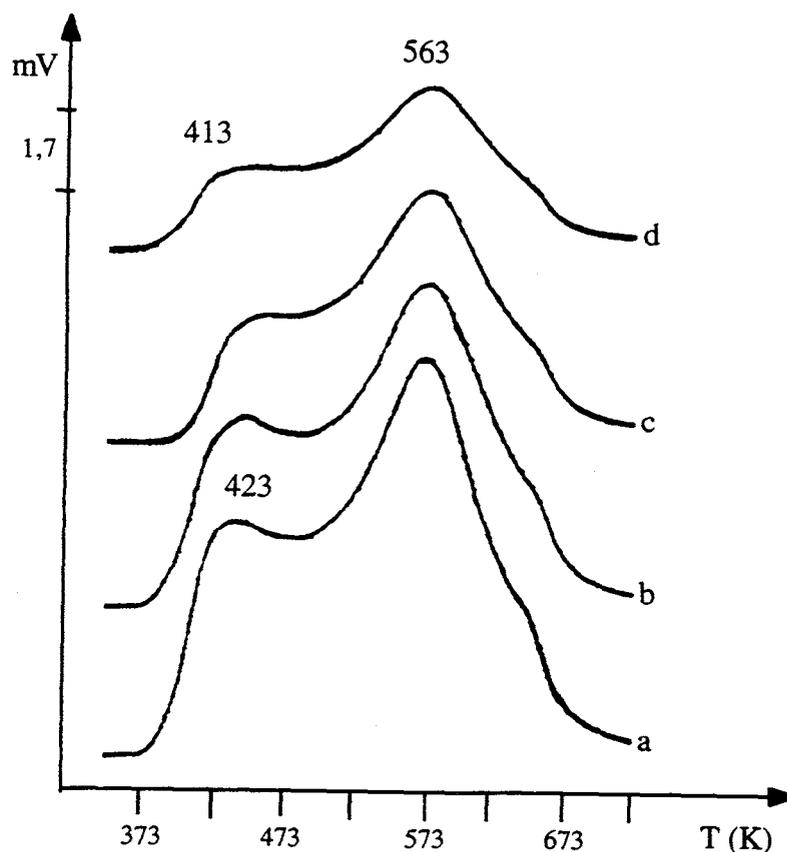


Figure 7. TPD sous hélium de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$:
 (a) $10,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($m = 0,075 \text{ g}$), (b) $14,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($m = 0,070 \text{ g}$),
 (c) $16,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($m = 0,074 \text{ g}$), (d) $33,3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ($m = 0,070 \text{ g}$).

L'analyse thermique a été réalisée dans les mêmes conditions de débit de gaz vecteur, mais dans une configuration du montage où le flux gazeux est d'abord analysé par un détecteur catharométrique, puis par un détecteur à ionisation de flamme, FID. Le principe de mesure de chaque détecteur est distinct, et la comparaison des deux courbes peut révéler l'existence de composés présents dans le thermogramme du catharomètre, mais non détectés (ou mal détectés) par le FID, comme par exemple H_2O , CO , CO_2 et MeOH . La Figure 8 représente l'analyse de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ par le détecteur catharométrique (a) et par le détecteur FID (b).

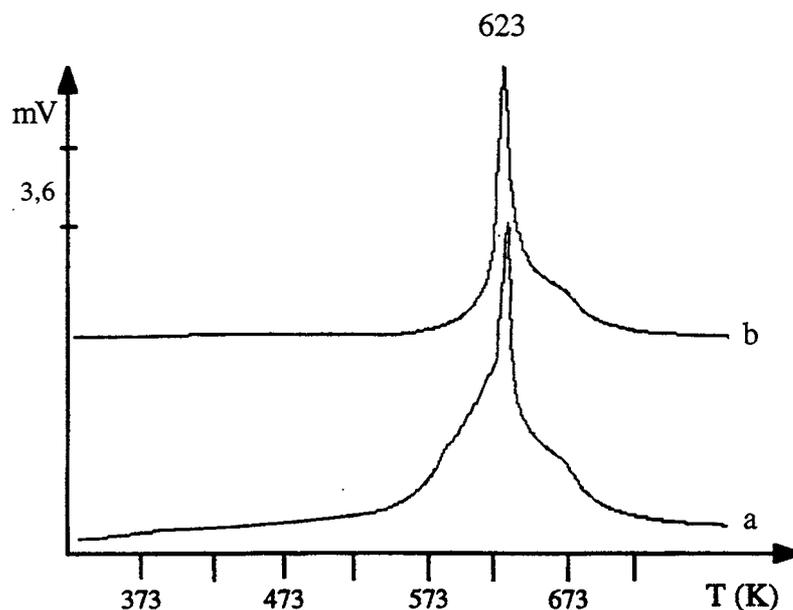


Figure 8. TPD sous hélium de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$: (a) détecteur catharométrique, (b) détecteur FID ($m = 0,070 \text{ g}$, $\beta = 7 \text{ K min}^{-1}$, débit = $10,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$).

Le détecteur FID étant beaucoup plus sensible que le catharomètre,¹⁶³ sur l'échelle de la Figure 8, le thermogramme du détecteur FID est atténué de 17 fois. Le détecteur catharométrique fournit la même analyse, avec peut-être l'épaule vers 660 K plus intense. Les mêmes observations ont été faites avec les systèmes $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, avant et après lavages au méthanol et au tétrahydrofurane.

La disposition de notre montage d'analyse TPD permet encore des injections délibérées du flux gazeux, à la sortie du catharomètre, dans une colonne chromatographique, connectée à un détecteur à ionisation de flamme, pour identifier les molécules carbonées. Les thermogrammes ont été réalisés sous hélium, avec une montée de température, β , de 7 K min^{-1} et des masses d'échantillons comprises entre 0,070 et 0,076 g. La reproductibilité des températures T_m est de $\pm 3 \text{ K}$.

3.2.2. Interaction Solvant/Support

Au cours des préparations par voie humide, il ne faut pas négliger une éventuelle interaction entre le solvant et le support, voire une compétition entre ce premier et les organostannanes pour les mêmes sites d'adsorption du support. L'analyse TPD des systèmes solvant/support permet de vérifier le comportement des solvants employés, soit au cours des préparations (pentane et CH_2Cl_2), soit durant les lavages (THF et MeOH), vis-à-vis de l'alumine, de la silice et de la silice-alumine.

Par mouillage, les quatre solvants cités ci-dessus s'adsorbent sur l'alumine, le pentane donnant le profil TPD le plus "plat" (Figure 9).

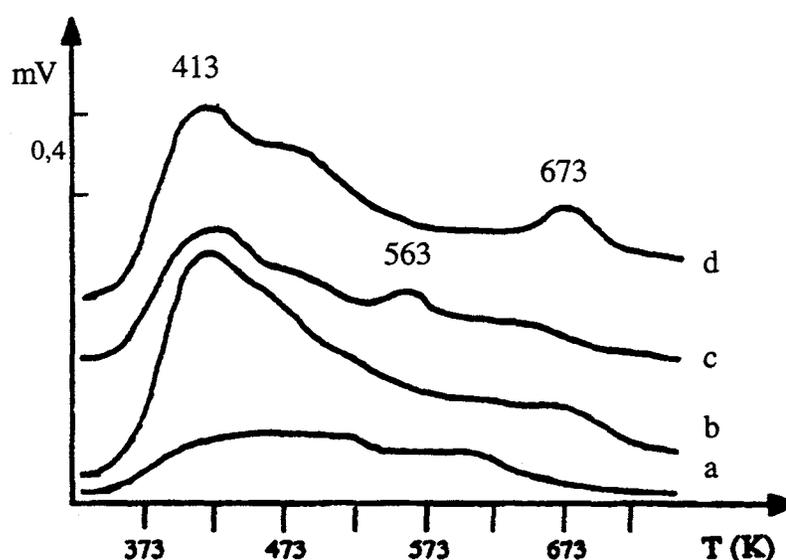


Figure 9. TPD sous hélium des systèmes solvant/ Al_2O_3 : (a) pentane ($m = 0,073$ g), (b) CH_2Cl_2 ($m = 0,073$ g), (c) THF ($m = 0,075$ g), (d) MeOH ($m = 0,075$ g).

L'analyse au cours du thermogramme du système pentane/ Al_2O_3 , a, révèle la désorption du solvant à 355 K, puis sa dégradation à partir de 423 K. Pour le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, b, il n'y a pas de désorption du solvant, mais la libération majoritaire de méthane, d'éthylène et d'éthane entre 503 K et 573 K. Lors de l'interaction THF/ Al_2O_3 , c, des produits de décomposition constitués d'hydrocarbures en C_1 , C_2 et C_3 sont observés à partir de 503 K. Pour le système MeOH/ Al_2O_3 , d, l'alcool est libéré entre 373 et 473 K, tandis que du

méthoxyméthane apparaît entre 473 et 573 K, et des hydrocarbures C_1 et C_2 à partir de 483 K. Ce résultat est en accord avec la bibliographie.¹⁶⁴ Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption de méthanol a lieu par l'interaction de la fonction alcool, soit avec un groupe hydroxyle de surface, soit avec un site acide de Lewis, conduisant à une adsorption associative du méthanol et une adsorption dissociative, cette dernière donnant des fragments méthoxo de surface. L'ensemble de ces espèces, lié à l'hétérogénéité de la surface de l'alumine, donne nécessairement un thermogramme compliqué.

La Figure 10 représente les thermogrammes obtenus en présence de la silice.

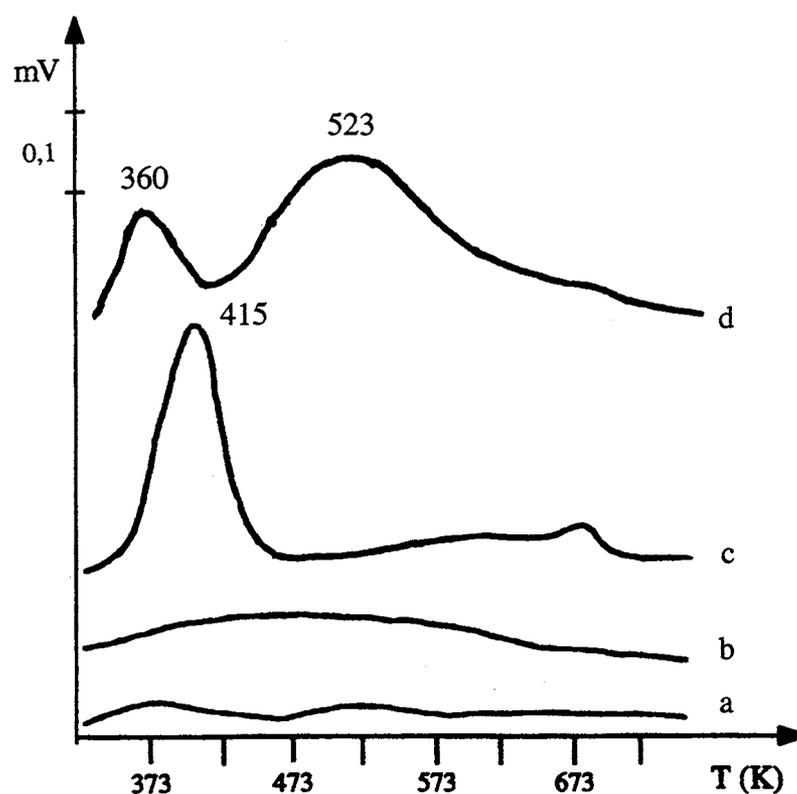


Figure 10. TPD sous hélium des systèmes solvant/SiO₂ : (a) pentane ($m = 0,075$ g), (b) CH₂Cl₂ ($m = 0,070$ g), (c) THF ($m = 0,075$ g), (d) MeOH ($m = 0,075$ g).

Les profils **a** et **b** sont pratiquement "plats", ce qui indique que les solvants de préparation, pentane et CH₂Cl₂, ne s'adsorbent pas sur la silice. L'analyse chromatographique du système THF/SiO₂, **c**, montre l'apparition de tétrahydrofurane à partir de 350 K, des hydrocarbures C_3 - C_4 à partir de 390 K, et C_1 - C_2 à partir de 450 K. La désorption du méthanol, **d**, se caractérise

par deux pics à 360 et 523 K. Le méthanol est libéré entre 343 et 543 K, tandis que le méthoxyméthane est formé entre 473 et 673 K.

Pour la silice-alumine, l'adsorption du pentane n'a pas été réalisée car toutes les préparations concernant ce support ont employé CH_2Cl_2 comme solvant. Pour le système $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 11a), la libération d'hydrocarbures, $\text{C}_1\text{-C}_3$, a lieu entre 553 K et 673 K. Le thermogramme du système $\text{THF}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, **b**, présente un seul pic dont le sommet se situe à 427 K. L'analyse chromatographique indique la libération du solvant à partir de 400 K, accompagné des produits de décomposition (hydrocarbures $\text{C}_3\text{-C}_4$, puis $\text{C}_1\text{-C}_2$, à partir de 490 K). Pour le système $\text{MeOH}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, **c**, l'alcool est détecté entre 378 et 473 K et le méthoxyméthane devient majoritaire jusqu'à 673 K. Des hydrocarbures C_1 et C_2 sont libérés entre 503 et 673 K.

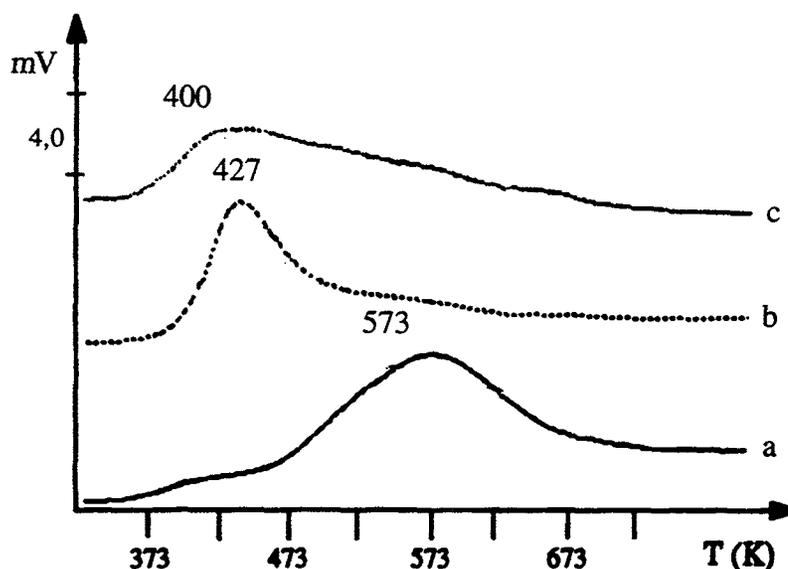


Figure 11. TPD sous hélium des systèmes solvant/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) CH_2Cl_2 ($m = 0,070$ g), (b) THF ($m = 0,075$ g), (c) MeOH ($m = 0,075$ g).

Dans le Chapitre précédent, il a été montré que l'emploi du pentane ou de CH_2Cl_2 comme solvant de préparation des organostannanes greffés conduisait aux mêmes teneurs en étain. Les courbes de thermodésorption ne révèlent aucune différence. A titre d'exemple, la Figure 12 montre celles correspondant à $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$.

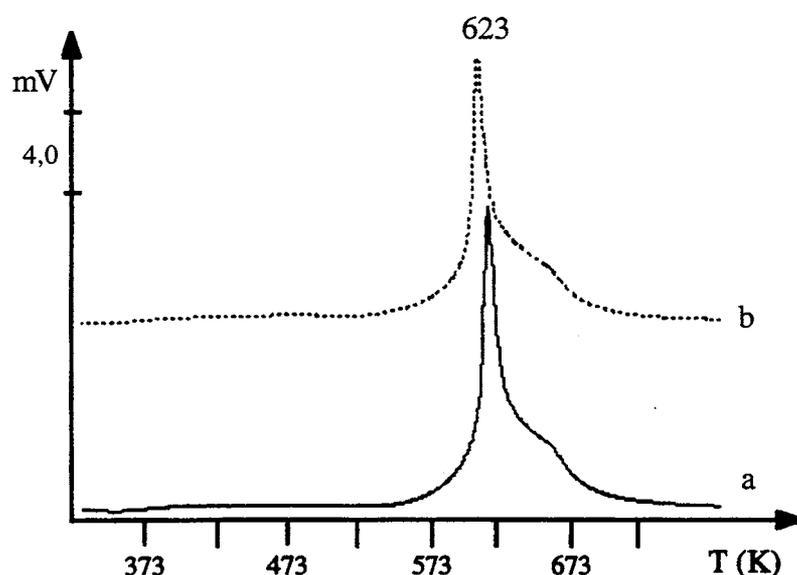


Figure 12. TPD sous hélium du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$:
 (a) CH_2Cl_2 ($m = 0,070$ g), (b) pentane ($m = 0,076$ g).

Les thermogrammes sont identiques et l'analyse des produits libérés est la même. Ainsi, tous les résultats présentés dans la suite de ce Chapitre, sont ceux issus de préparations dans CH_2Cl_2 .

3.2.3. Systèmes Organostannanes Greffés

Les thermogrammes des composés organostanniques greffés sont présentés par support, et classés en deux groupes. Le premier est constitué des chlorures Bu_2SnCl_2 et Bu_3SnCl , de l'hydruure Bu_3SnH et du tétraalkylstannane Bu_4Sn . L'analyse de ces systèmes a permis de compléter les informations obtenues pour le second groupe, constitué des systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, Bu_3SnOMe , $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ et de l'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, candidats potentiels pour la réaction de carboxylation des alcools.

3.2.3.1 Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnCl , Bu_3SnH , Bu_4Sn sur Alumine

Les thermogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 13.

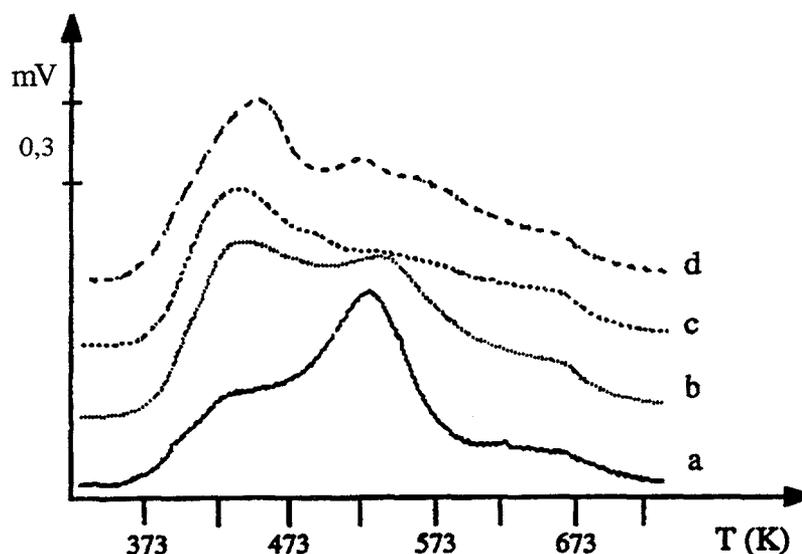


Figure 13. TPD sous hélium de systèmes greffés sur Al_2O_3 :
 (a) Bu_2SnCl_2 (1,2 % Sn, $m = 0,072\text{g}$), (b) Bu_3SnCl (0,64 % Sn, $m = 0,071\text{ g}$),
 (c) Bu_3SnH (0,53 % Sn, $m = 0,071\text{ g}$), (d) Bu_4Sn (0,57 %, $m = 0,076\text{ g}$).

Les deux courbes, **a** et **b**, pour les chlorures organostanniques sont similaires avec une intensité relative des deux premiers pics qui est fonction du nombre de groupements butyle du précurseur. Ainsi, la présence de trois groupements butyle pour Bu_3SnCl , augmente l'intensité du pic à 423 K, qui correspond à la libération de *n*-butane, observés dès 353 K. Avec Bu_2SnCl_2 , le départ de *n*-butane commence à plus haute température (388 K). Dans ces deux systèmes le *n*-butane est le produit majoritaire, tout au long de l'analyse, mais au-delà de 423 K, les butènes apparaissent et parmi eux, le but-1-ène prédomine. Les hydrocarbures issus de la fragmentation des C_4 sont détectés à partir de températures encore supérieures : méthane à 503 K, éthane, éthylène et propène à 573 K.

L'analyse chromatographique des systèmes avec Bu_3SnH et Bu_4Sn indique le départ de *n*-butane à partir de 393 K, qui reste le produit majoritaire tout au long de la thermodésorption. A partir de 493 K, méthane, éthane, éthylène, propène, et finalement butènes sont détectés.

Les systèmes résultants des lavages avec le méthanol possèdent des thermogrammes semblables (Figure 14), dont l'allure est très proche de celle de l'alumine lavée à cet alcool (Figure 9d).

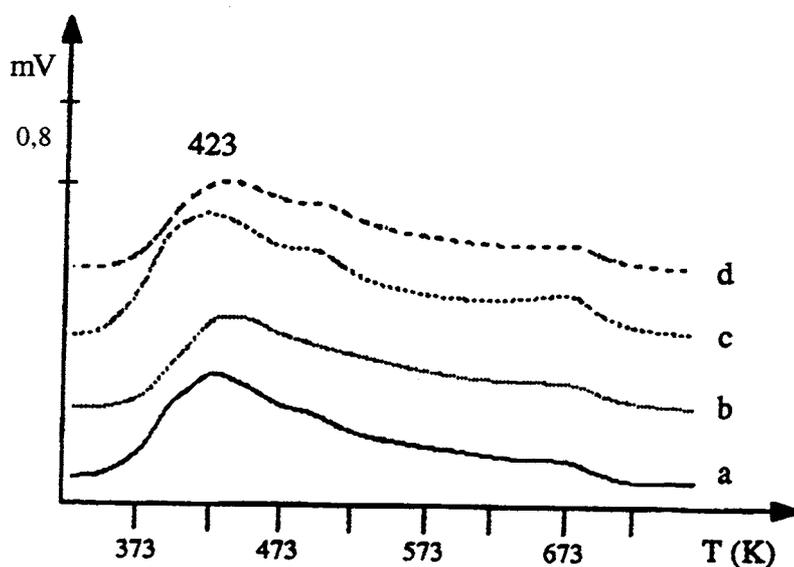


Figure 14. TPD sous hélium après lavage avec MeOH :

- (a) Bu_2SnCl_2 (0,29 % Sn, $m = 0,071$ g), (b) Bu_3SnCl (0,05 % Sn, $m = 0,076$ g),
 (c) Bu_3SnH (0,05 % Sn, $m = 0,076$ g), (d) Bu_4Sn (0,13 % Sn, $m = 0,070$ g).

D'ailleurs l'analyse élémentaire donne une teneur résiduelle en étain extrêmement faible, comprise entre 0,05 et 0,29 %. Par analyse chromatographique, on détecte le méthanol entre 403 et 437 K, température à partir de laquelle le méthoxyméthane est libéré jusqu'à 573 K. Les hydrocarbures (méthane, éthane, éthylène, *n*-butane et butènes) sont détectés à l'état de traces, à partir de températures relativement élevées : 523 K.

3.2.3.2. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, Bu_3SnOMe , $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ sur Alumine

La Figure 15 rassemble les thermogrammes des organostannanes ayant une fonction oxygénée.

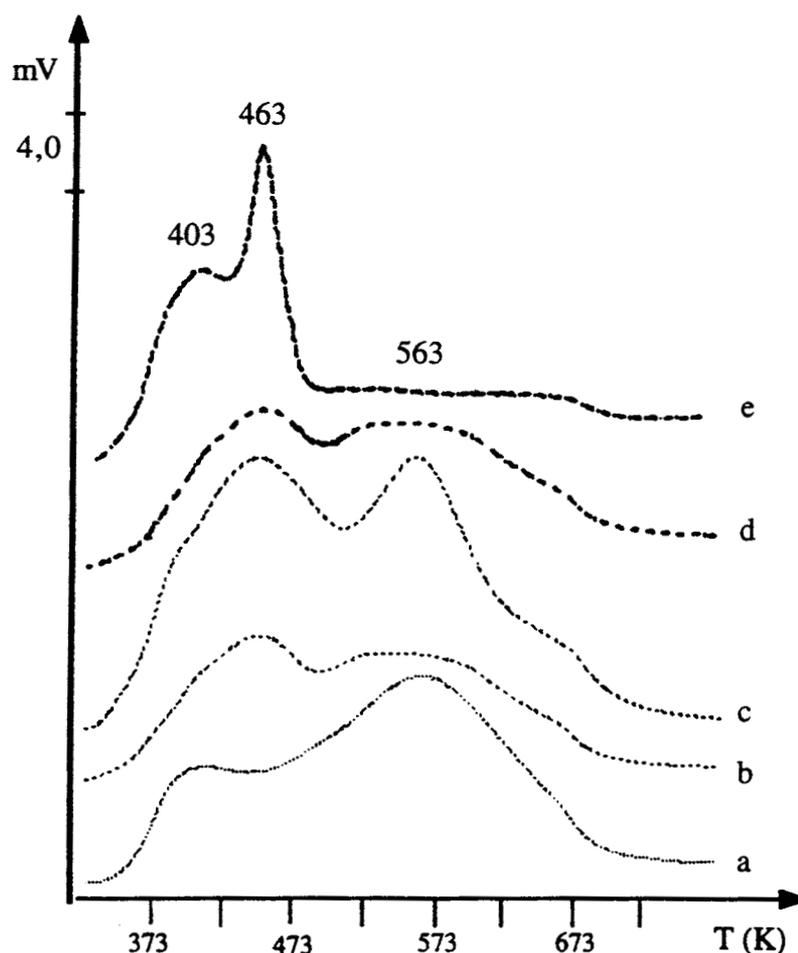


Figure 15. TPD sous hélium de système greffés sur Al_2O_3 :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (2,08 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBU}^t)_2$ (2,1 % Sn, $m = 0,071$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (1,20 % Sn, $m = 0,076$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (1,9 % Sn, $m = 0,072$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$ (1,9 % Sn, $m = 0,071$ g).

Les courbes **a-d**, correspondant aux composés contenant des groupes butyle, présentent deux pics principaux vers 463 et 563 K.

Pour la courbe **a**, le premier pic correspond à la libération de *n*-butane, à partir de 338 K, et de méthanol entre 343 et 393 K. La second pic est dû à la formation de méthoxyméthane (393-593 K), de méthane, d'éthane, d'éthylène, de propène, et de butènes. La détection d'hydrocarbures en C_4 montre que des ligands butyle sont présents autour de l'étain. Afin de mieux cerner le mode de décomposition des ligands butyle, l'analyse chromatographique des hydrocarbures a été étudiée plus en détail. La Figure 16 représente la distribution relative des hydrocarbures en C_4 et de la fraction $\text{C}_1\text{-C}_3$ ($< \text{C}_4$) pour quatre domaines de température : 343-453, 453-523, 523-623 et 623-673 K.

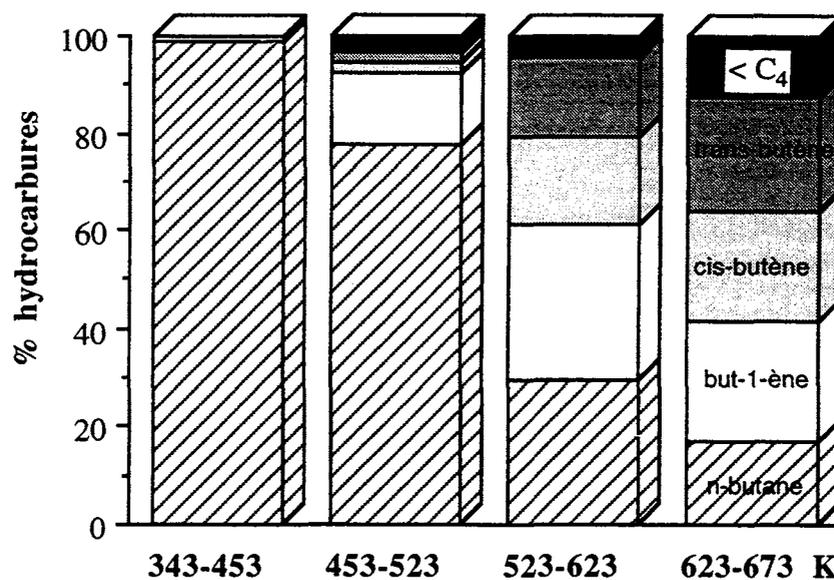


Figure 16. Distribution des hydrocarbures formés lors de la TPD sous hélium de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Le *n*-butane est le C_4 libéré en premier. La formation aisée de *n*-butane implique de trouver une source d'hydrogène qui ne peut provenir que de la surface de l'alumine. Puis à partir de 453 K, le but-1-ène apparaît, et les but-2-ènes à plus hautes températures. La fraction $\text{C}_4^=$ devient prépondérante dès 523 K. Ce résultat montre que le but-1-ène est le produit primaire. Son mécanisme de formation doit impliquer la surface de l'alumine et redonner des groupements OH comme le montrera l'étude IR décrite dans le Chapitre 5. L'apparition des but-2-ènes indique la présence de sites d'isomérisation, mais l'isobutène est absent.

Pour la courbe **b** de la Figure 15, le premier pic se présente plus intense, par rapport à celui du système précédent. Il est constitué uniquement d'isobutène, qui est libéré dès 373 K. Le *n*-butane n'est détecté qu'à partir de 453 K. Les butènes sont détectés dès 513 K. La comparaison des systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}^i\text{Bu})_2$ montre que la substitution de OMe par O^iBu entraîne une plus grande stabilité thermique des groupes butyle (458 vs 335 K), qui est peut-être associée au mode de décomposition différent du ligand alcoxo.

Pour la courbe **c**, le premier pic correspond à la libération de *n*-butane, à partir de 343 K, et de méthanol, entre 393 et 443 K. L'analyse du deuxième pic indique la présence, outre de *n*-butane, d'hydrocarbures C₁-C₃ à partir de 493 K, de méthoxyméthane entre 473 et 543 K, et de but-1-ène, à partir de 420 K, avec les isomères *cis*- et *trans*-butène à l'état de traces à partir de 543 K. En comparant ce système à Bu₂Sn(OMe)₂/Al₂O₃, courbe **a**, nous constatons que la présence d'un ligand butyle de plus contribue à l'augmentation de l'intensité du premier pic, sans que la valeur T_m des pics soit beaucoup changée. De même, lorsque le précurseur contient deux groupes méthoxo, le départ de méthanol a lieu plus tôt (343 vs 393 K).

Avec (Bu₃Sn)₂O/Al₂O₃, courbe **d**, le *n*-butane est détecté depuis 338 K, tandis que le but-1-ène est libéré à partir de 498 K, en quantité croissante jusqu'à surpasser celle du *n*-butane. A 613 K, la fraction C₄ est constituée de 59 % de *n*-butane, 39 % de but-1-ène et de 3% de chaque isomère *cis* et *trans*. A partir de 673 K, les butènes prédominent sur le *n*-butane : 30 % de *n*-butane, 47 % de but-1-ène, 13 % de *trans*-butène, et 10 % d'isomère *cis*.

Le système Sn(OBu^t)₄/Al₂O₃ se distingue par l'allure de son thermogramme **e**. L'essentiel de la décomposition est terminée à 473 K, avec deux pics à 403 et 463 K. Le produit majoritaire est l'isobutène, libéré dès 390 K. Au-delà de 495 K, les hydrocarbures C₁-C₃ sont détectés à l'état de traces.

La Figure 17 rassemble les thermogrammes après le lavage au tétrahydrofurane. D'après l'analyse élémentaire, ces lavages enlèvent 67 % et 92 % d'étain, respectivement sur les systèmes Bu₃SnOMe et (Bu₃Sn)₂O/Al₂O₃, ce qui entraîne des thermogrammes **c** et **d** très peu intenses. Pour le système Bu₂Sn(OMe)₂, l'analyse élémentaire n'indique aucun changement dans la teneur d'étain initialement fixé. Le thermogramme **a** n'est pas modifié et le méthanol est encore détecté. Pour Bu₂Sn(OBu^t)₂/Al₂O₃, l'analyse chromatographique correspond aussi à celle du système greffé, avant le lavage.

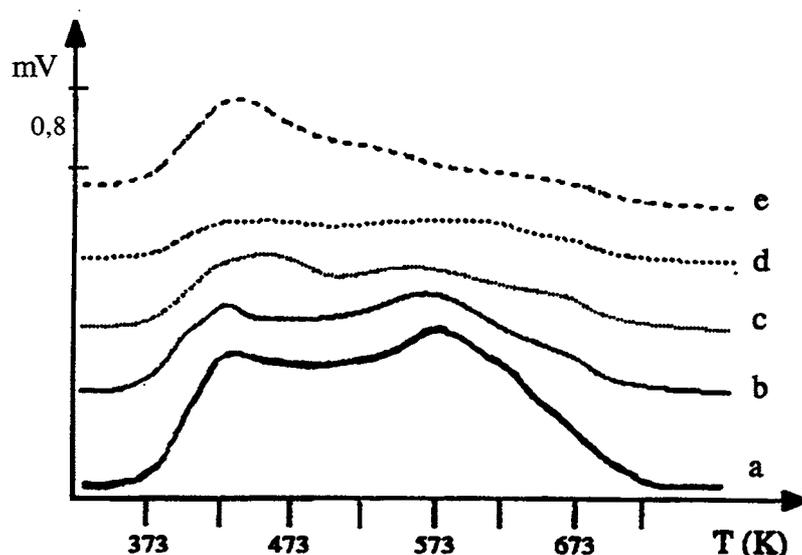


Figure 17. TPD sous hélium après lavage au THF :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (1,9 % Sn, $m = 0,076$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (2,1 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (0,4 % Sn, $m = 0,071$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (0,15 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (1,7 % Sn, $m = 0,071$ g).

Les lavages au tétrahydrofur modifient le thermogramme de $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$. Il n'y a plus qu'un pic large vers 423 K. L'analyse chromatographique annonce la libération d'isobutène uniquement entre 353 et 483 K. Plus tard, méthane, éthane, éthylène et propène sont détectés.

Les lavages avec le méthanol enlèvent 75 % de la teneur en étain avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, 90 % avec Bu_3SnOMe et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Les thermogrammes résultants ressemblent à celui de l'alumine lavée au méthanol (Figure 18). Le méthanol est détecté entre 403 et 437 K, température à partir de laquelle le méthoxyméthane est libéré jusqu'à 573 K. D'ailleurs, le pic à 495 K dans le thermogramme c est constitué essentiellement de méthoxyméthane.

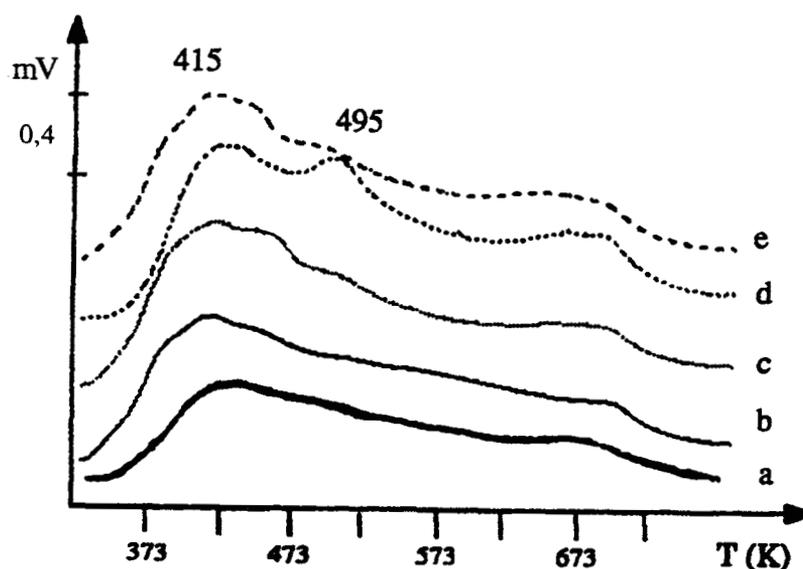


Figure 18. TPD sous hélium après lavage avec MeOH :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (0,52 % Sn, $m = 0,071$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBU}^t)_2$ (0,56 % Sn, $m = 0,072$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (< 0,09 % Sn, $m = 0,076$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (0,19 % Sn, $m = 0,075$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$ (1,8 % Sn, $m = 0,070$ g)

Dans le système $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, qui ne perd pas d'étain, il y a seulement formation de méthoxyméthane entre 463 et 546 K. Les ligands alcoxo subissent aisément la transalcoolyse ; c'est d'ailleurs le principe de synthèse des alcoolates métalliques inférieurs. Ainsi, la substitution de OBU^t par OMe explique l'absence de dérivés en C_4 dans la phase gazeuse.

Le départ très rapide de *n*-butane dans les systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ nous a conduit à examiner l'effet de la teneur en étain. Des injections, espacées de 4 min ont été réalisées, de manière à déterminer T_{BuH} , la température, à partir de laquelle, des traces de *n*-butane deviennent détectables. En considérant cet intervalle de temps, et en tenant compte de la montée de température β employée, l'erreur est au maximum de 10 K. La Figure 19 reporte les variations de T_{BuH} en fonction de la teneur en étain fixé. Des teneurs supérieures à celles du greffage maximum ont été réalisées par la méthode d'imprégnation pour Bu_3SnOMe (> 1,20 %).

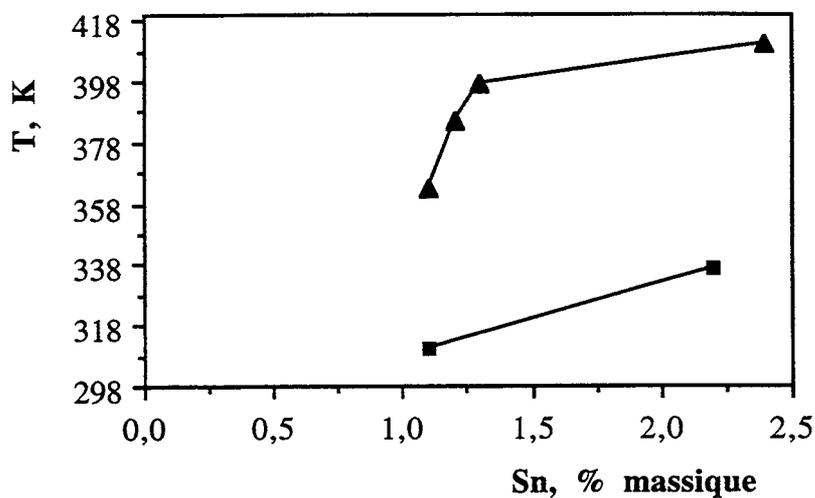


Figure 19. Variation de la température de libération du *n*-butane avec la teneur en étain :
 Bu₂Sn(OMe)₂/Al₂O₃ (■) et Bu₃SnOMe/Al₂O₃ (▲).

Nous remarquons une relation entre la teneur en étain et la température de libération de *n*-butane : plus haute est la teneur fixée, plus haute est la température de détection de *n*-butane. Ce résultat suggère l'intervention d'atomes d'hydrogène provenant de la surface.

3.2.3.3. Bu₂SnCl₂, Bu₃SnCl, Bu₃SnH, Bu₄Sn sur Silice

La Figure 20 présente les thermogrammes obtenus.

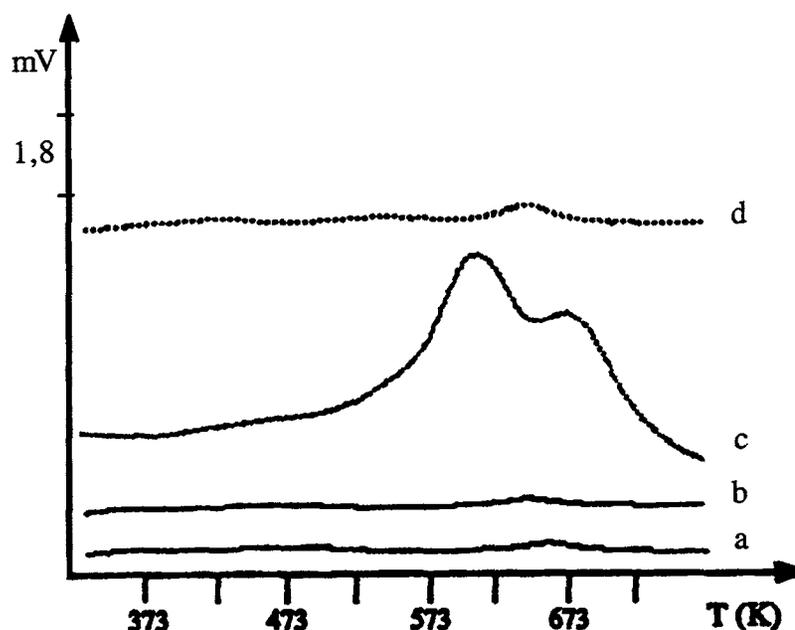


Figure 20. TPD sous hélium de systèmes greffés sur SiO_2 :

- (a) Bu_2SnCl_2 (0,77 % Sn $m = 0,071$ g), (b) Bu_3SnCl (0,13 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (c) Bu_3SnH (0,60 % Sn/ SiO_2 , $m = 0,072$ g), (d) Bu_4Sn (0,70 % Sn, $m = 0,072$ g).

Les thermogrammes avec Bu_2SnCl_2 et $\text{Bu}_3\text{SnCl}/\text{SiO}_2$, courbes **a** et **b**, sont pratiquement "plats". Des traces de *n*-butane sont détectées à partir de 473 K et de méthane, d'éthane, d'éthylène et de butènes, à partir de 663 K. Un comportement semblable est obtenu pour Bu_4Sn (courbe **d**). Seul Bu_3SnH présente un thermogramme possédant deux pics à des températures très élevées : 598 et 663 K. Le premier pic est constitué uniquement de *n*-butane, qui est libéré à partir de 565 K. Les hydrocarbures issus de la décomposition des ligands butyle sont détectés au-delà de 640 K. Cette différence de comportement, alors que les teneurs en étain sont du même ordre, peut s'expliquer par une interaction plus forte de Bu_3SnH avec la surface. Les autres composés seraient désorbés avant d'être décomposés et se condenseraient sur la partie froide du réacteur.

Les lavages au méthanol de ces systèmes enlèvent de 15 à 80 % de la teneur en étain. Les thermogrammes correspondants sont représentés sur la Figure 21.

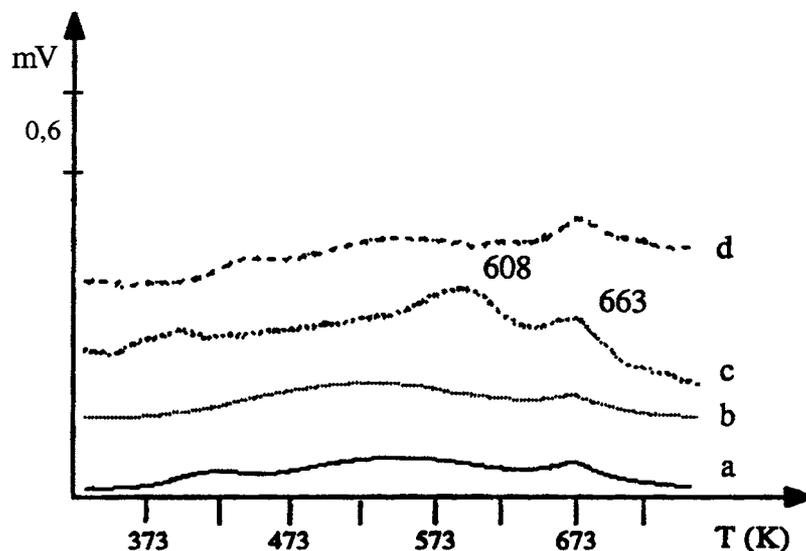


Figure 21. TPD sous hélium après lavage au MeOH :

- (a) Bu_2SnCl_2 (0,13 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) Bu_3SnCl (0,05 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (c) Bu_3SnH (0,5 % Sn/ SiO_2 , $m = 0,070$ g), (d) Bu_4Sn (0,30 % Sn, $m = 0,070$ g).

Pour le système $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{SiO}_2$, bien que l'analyse élémentaire indique une perte de 10 % de la teneur initiale, après les lavages au méthanol, l'intensité des deux pics est réduite, en déplaçant le premier sommet vers des températures supérieures : 608 K. L'analyse chromatographique des produits libérés coïncide avec celle du système initial. La présence des composés organostanniques sur la surface de la silice n'entraîne pas la fixation de méthanol. Dans aucun cas, ni méthanol, ni méthoxyméthane ne sont détectés au cours de l'analyse chromatographique.

3.2.3.4. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, Bu_3SnOMe , $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ sur Silice

Les thermogrammes des composés du deuxième groupe donnent trois familles de courbes (Figure 22) : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, Bu_3SnOMe et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, et $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$.

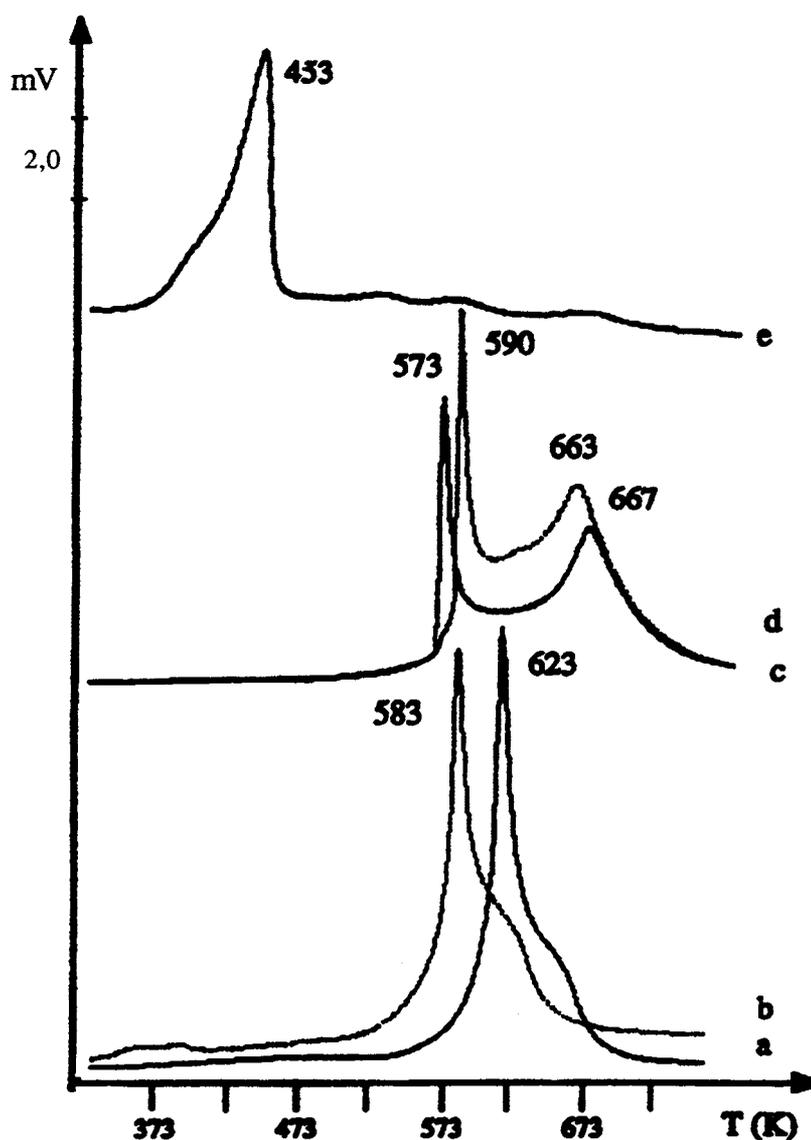


Figure 22. TPD sous hélium de systèmes greffés sur SiO_2 :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (6,8 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (5,0 % Sn, $m = 0,075$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (4,8 % Sn, $m = 0,070$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (4,7 % Sn, $m = 0,076$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (4,9 % Sn, $m = 0,076$ g).

L'allure générale est beaucoup plus simple que dans le cas de l'alumine, et les températures de décomposition sont plus élevées.

Les deux dibutyldialcoxostannanes possèdent des thermogrammes, **a** et **b**, extrêmement semblables, dotés d'un seul pic à 623 K et à 583 K. Dans le premier système, le méthanol est libéré entre 383 et 553 K, et le pic à 623 K est constitué essentiellement d'hydrocarbures. L'analyse du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ signale le départ d'isobutène à partir de 383 K et de *n*-

butane, à partir de 523 K. Le rapport des aires de ces deux thermogrammes, rapportées à la même masse, est proche de l'unité (0,95). Le remplacement du ligand OMe par OBu^t diminue la stabilité thermique de 40 K. Indépendamment, l'analyse de la solution par CPV au cours de la préparation, après le contact avec le support, indique la présence des alcools MeOH et Bu^tOH, respectivement. Dans aucun cas, le *n*-butane n'a été détecté.

La distribution des hydrocarbures au cours de la décomposition du système Bu₂Sn(OMe)₂/SiO₂ est représentée sur la Figure 23. Ici, la gamme des températures d'analyse a été partagée en trois domaines : 473-523, 523-623 et 623-723 K.

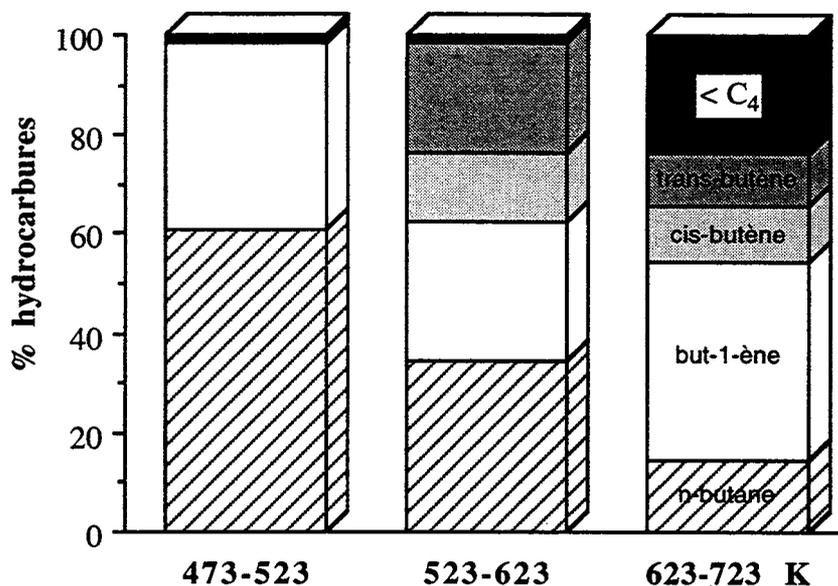


Figure 23. Distribution des hydrocarbures libérés au cours de la TPD du système Bu₂Sn(OMe)₂/SiO₂.

Le *n*-butane et le but-1-ène sont les premiers produits libérés. Entre 523-623 K, les butènes deviennent majoritaires, parmi lesquels le but-1-ène prédomine jusqu'à la fin de la décomposition thermique. La réaction d'isomérisation est moins importante que sur l'alumine.

L'allure des courbes, c et d, pour Bu₃SnOMe et (Bu₃Sn)₂O/SiO₂, ressemble à celle de a et b (Figure 22), mais le premier pic se trouve à 573 et 593 K, en même temps que l'épaule à 673 K devient ici un pic. L'analyse chromatographique pour Bu₃SnOMe/SiO₂ signale, une fois

de plus, la libération de *n*-butane à partir de 473 K, de ses produits de décomposition (méthane, éthane, éthylène et propène) et des trois isomères de position du butène à partir de 613 K, avec la prédominance du but-1-ène sur le *n*-butane depuis 623 K. Ni méthanol, ni méthoxyméthane ne sont détectés. Une analyse chromatographique similaire est obtenue à partir de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Le rapport entre les surfaces des deux courbes, **c** et **d**, rapportées à la même masse, est proche de 1 (1,1). Les deux systèmes possèdent, en principe, des fragments similaires (Bu_3Sn -), toutefois les espèces de surface ne doivent pas être complètement identiques, étant donné l'écart de 20 K entre les deux sommets du premier pic.

A l'instar de ce qui se passe sur l'alumine, le système $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4/\text{SiO}_2$ se distingue par sa faible stabilité. A 473 K, pratiquement tous les ligands ont été éliminés sous forme d'isobutène.

Les lavages avec le tétrahydrofurane (Figure 24) n'engendrent pas de modification de l'allure des thermogrammes **a** et **b**.

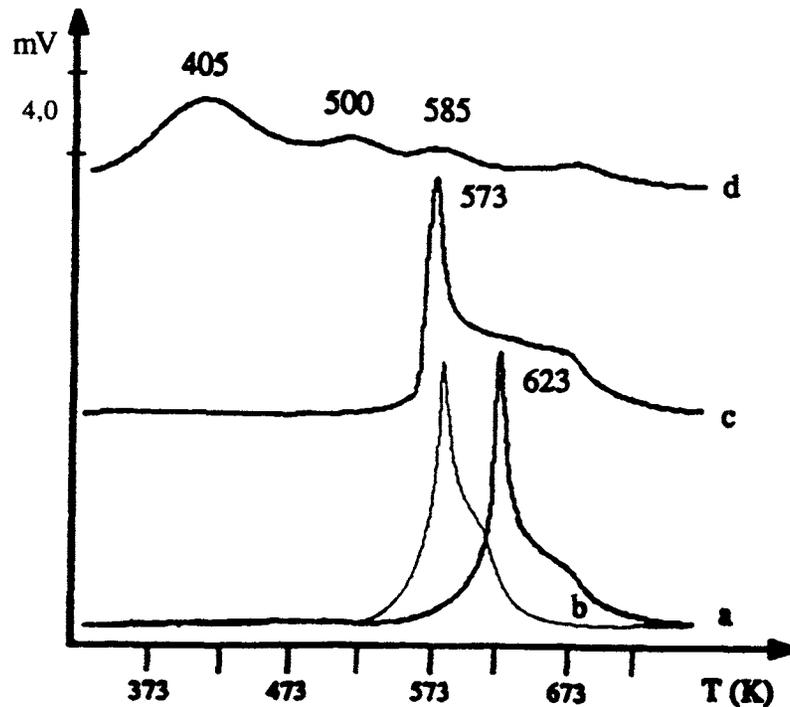


Figure 24. TPD sous hélium après lavage au THF :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (6,8 %, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (5,0 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (4,4 % Sn, $m = 0,070$ g), (d) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (5,0 % Sn, $m = 0,070$ g).

Pour le système $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$, le lavage enlève nettement le pic situé à 673 K (courbe c). La seule modification observée est celle provenant du but-1-ène libéré, qui ne devient plus, à partir de 623 K, le produit majoritaire parmi les C_4 . Pour le système $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4/\text{SiO}_2$, le pic principal (463 K) se trouve sensiblement réduit, quoique l'analyse élémentaire n'accuse aucune perte en étain par rapport au système de départ.

Les lavages au méthanol engendrent un élargissement et un déplacement systématique du pic principal vers une température supérieure de 25 K pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, 50 K pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, et 60 K pour Bu_3SnOMe . De même le système provenant du précurseur $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ possède une meilleure stabilité thermique (Figure 25). Une perte d'étain est observée pour $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (68 %), $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (30 %).

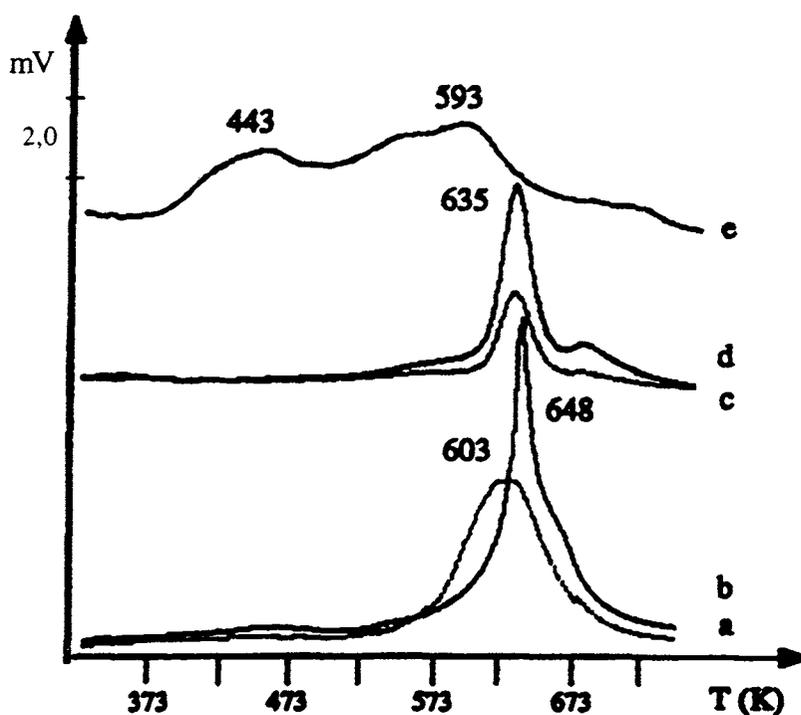


Figure 25. TPD sous hélium après lavage avec MeOH :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (4,7 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (3,5 % Sn, $m = 0,074$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (4,8 % Sn, $m = 0,070$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (1,5 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (4,8 % Sn, $m = 0,075$ g).

Une étude sur la température de libération du *n*-butane en fonction de la teneur en étain a été réalisée, comme pour l'alumine, à partir de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (Figure 26).

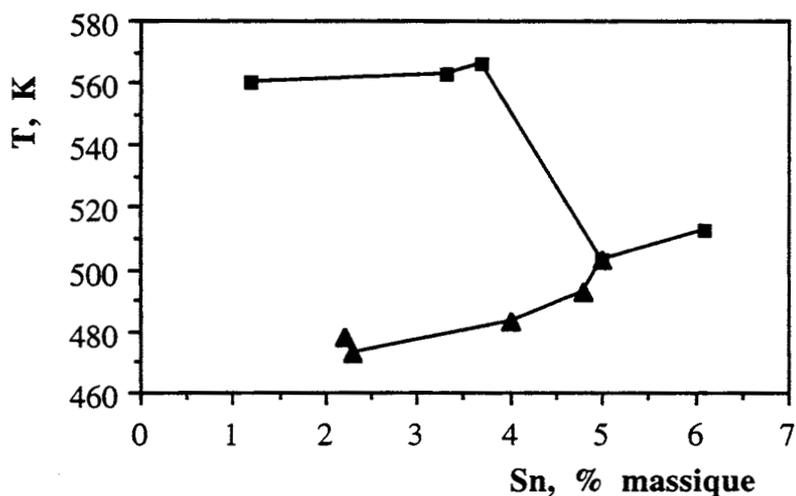


Figure 26. Variation de la température de libération de *n*-butane avec la teneur en étain : $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (■) et $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (▲).

Pour le système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, la température de libération du *n*-butane est constante jusqu'à 4 % en étain, puis diminue considérablement jusqu'à 4,8 % pour légèrement augmenter au-delà. Pour le système Bu_3SnOMe , une augmentation régulière de la température est observée avec celle de la teneur en étain. Les deux systèmes montrent la même température de libération à la teneur proche de 5 % en étain.

3.2.3.5. Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnCl , Bu_3SnH , Bu_4Sn sur Silice-Alumine

La première classe d'organostannanes greffés sur la silice-alumine conduit à de très faibles teneurs en étain, comprises entre 0,27 et 0,95 %. Leurs thermogrammes, eux aussi, possèdent des courbes de très faible intensité (Figure 27).

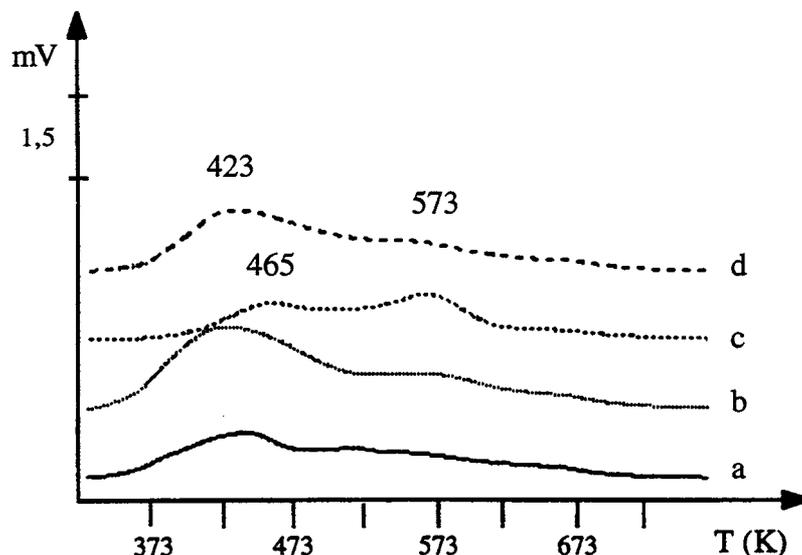


Figure 27. TPD sous hélium de systèmes greffés sur $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:
 (a) Bu_2SnCl_2 (0,27% Sn, $m = 0,071$ g), (b) Bu_3SnCl (0,45 % Sn, $m = 0,073$ g),
 (c) Bu_3SnH (0,95 % Sn, $m = 0,072$ g), (d) Bu_4Sn (% 0,70 Sn, $m = 0,073$ g).

Dans les systèmes **a** et **b**, le *n*-butane est détecté à partir de 423 K, qui reste le produit majoritaire tout au long de la TPD. A partir de 527 K, on détecte encore les hydrocarbures de décomposition et les quatre isomères du butène, parmi lesquels le *trans*-butène prédomine. A l'instar de ce qui se passe sur la silice, le système $\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, **c**, possède un thermogramme qui se distingue des trois autres par un pic à 573 K. Néanmoins, l'analyse chromatographique au cours du traitement thermique est en accord avec les deux systèmes antérieurs. Pour $\text{Bu}_4\text{Sn}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, des traces d'isobutène apparaissent à 323 K. A partir de 463 K, le *n*-butane est détecté, accompagné des produits de décomposition et des quatre butènes.

Les lavages au méthanol enlèvent entre 50 et 75 % de l'étain. Les thermogrammes résultants (Figure 28) ressemblent à ceux de la silice-alumine lavée au méthanol (Figure 11c). L'alcool est libéré entre 405 et 493 K, tandis que le méthoxyméthane est analysé, entre 493 et 583 K. Des traces de *n*-butane et ses produits de décomposition sont visibles à partir de 573 K.

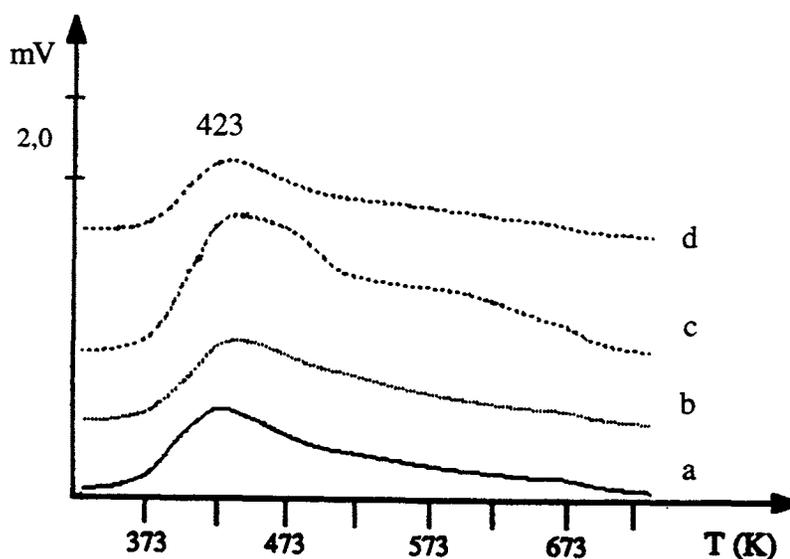


Figure 28. TPD sous hélium après lavage au MeOH :

- (a) Bu_2SnCl_2 (0,11 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) Bu_3SnCl (0,12 % Sn, $m = 0,076$ g),
 (c) Bu_3SnH (0,44 % Sn, $m = 0,076$ g), (d) Bu_4Sn (0,30 % Sn, $m = 0,070$ g).

**3.2.3.6. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, Bu_3SnOMe ,
 $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ sur Silice-Alumine**

Les thermogrammes des systèmes de la deuxième classe de précurseurs, supportés sur la silice-alumine se trouvent groupés sur la Figure 29.

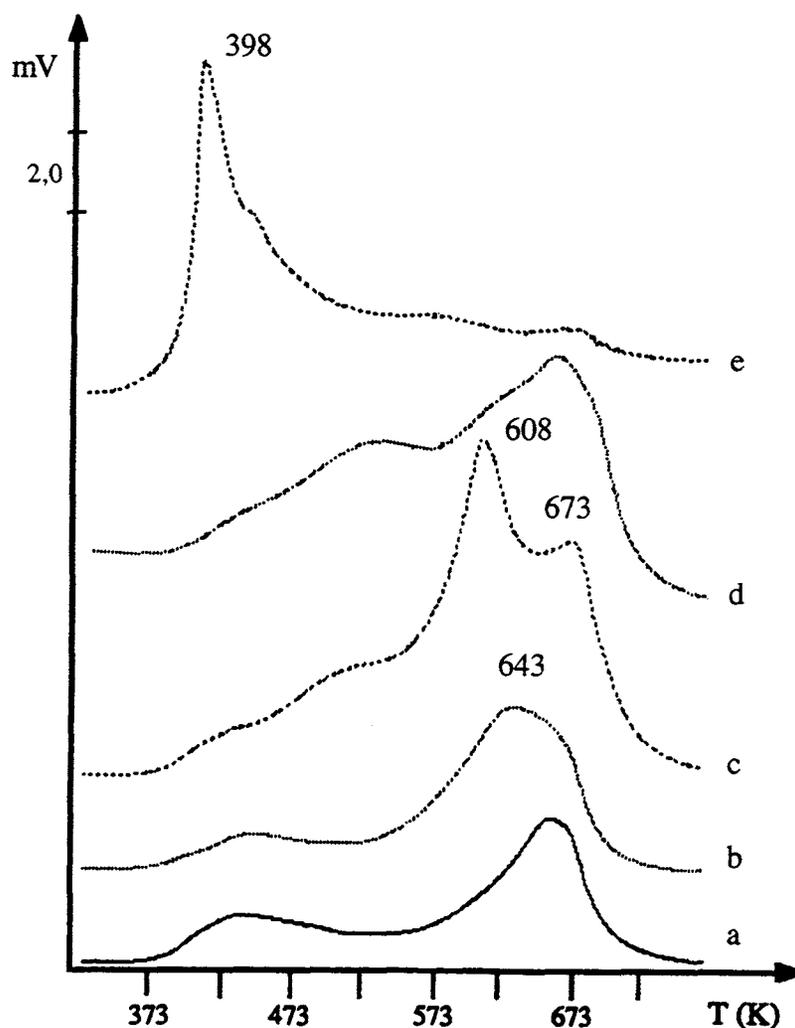


Figure 29. TPD sous hélium de systèmes greffés sur $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (9,2 % Sn, $m = 0,071$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (9,0 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (9,5 % Sn, $m = 0,071$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (7,5% Sn, $m = 0,076$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (12,7% Sn, $m = 0,073$ g).

D'une façon générale, les courbes sont plus complexes que dans le cas de la silice, mais les pics sont plus nets que ceux avec l'alumine. Le système $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ est à nouveau à part avec une stabilité thermique beaucoup plus faible.

Comme sur l'alumine et la silice, les deux dibutyldialcoxostannanes possèdent des thermogrammes, a et b, assez similaires. Le thermogramme a décrit une courbe avec deux pics à 423 et 653 K. Le premier pic correspond à la formation de méthanol (entre 383 K et 573 K) et de *n*-butane (à partir de 433 K). Le pic le plus intense (653 K) est constitué, outre des deux produits cités, aussi de méthane, d'éthane, d'éthylène (à partir de 513 K), de méthoxyméthane

(entre 611 et 638 K) et des butènes (à partir de 623 K).

La Figure 30 représente la distribution relative des hydrocarbures au cours de la décomposition du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les intervalles de température sont les mêmes que ceux établis pour l'alumine : 343-453, 453-523, 523-623 et 623-673 K.

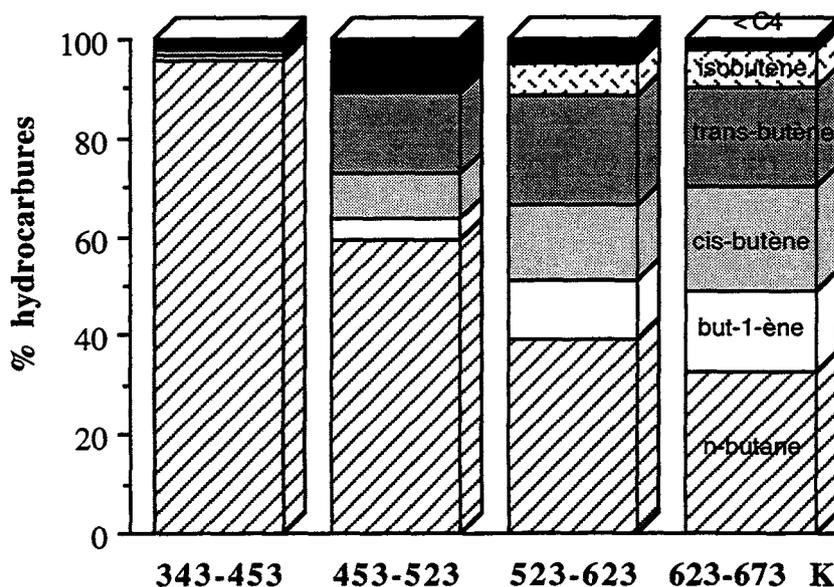


Figure 30. Distribution des hydrocarbures libérés au cours de la TPD du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le *n*-butane reste majoritaire jusqu'à 523 K. Contrairement à ce qui se passe sur l'alumine ou sur la silice, le but-1-ène n'est jamais majoritaire parmi les C_4 . L'isomère *trans* prédomine entre 523 et 623 K. Ce comportement est dû aux propriétés isomérisantes de la silice-alumine, qui possède des sites acides forts par comparaison avec l'alumine et la silice.

Le thermogramme **b** de la Figure 29, peut être partagé en deux parties. La première, jusqu'à 473 K, est constituée uniquement d'isobutène. A partir de 526 K, le *n*-butane est libéré. En outre, on détecte les quatre isomères du butène, parmi lesquels l'isomère *trans* prédomine. A partir de 585 K, les produits de décomposition (méthane, éthane, éthylène et propène) sont aussi détectés.

Le thermogramme c du système avec Bu_3SnOMe est différent. Autour du pic principal à 608 K, trois épaulements se distinguent à 395, 516 et 673 K. Le premier est dû au méthanol, entre 373-473 K, et au *n*-butane, à partir de 408 K. Le pic principal est constitué de *n*-butane et de but-1-ène (à partir de 673 K). Le méthane, l'éthane, l'éthylène et le propène (à partir de 573 K) sont détectés en faibles concentrations. Le méthoxyméthane n'est jamais détecté.

Le thermogramme de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, d, se caractérise par un pic large, placé à 673 K, précédé d'un épaulement aux environs de 523 K. Celui-ci est constitué uniquement de *n*-butane qui est libéré depuis 423 K. Les autres hydrocarbures de décomposition et d'isomérisation sont détectés à partir de 573 K.

Le thermogramme e, de $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$, est constitué d'un seul pic, à basse température : 398 K. L'analyse chromatographique montre essentiellement l'isobutène, qui est le seul produit détecté entre 323 et 543 K. A partir de cette température, le *n*-butane et des traces de propène et de méthane sont détectés, ainsi que des traces des isomères du butène pour des températures supérieures à 603 K.

Les lavages au tétrahydrofurane n'engendrent pas de modification par rapport aux systèmes de départ (Figure 31), les analyses d'étain ne montrant pratiquement aucune perte.

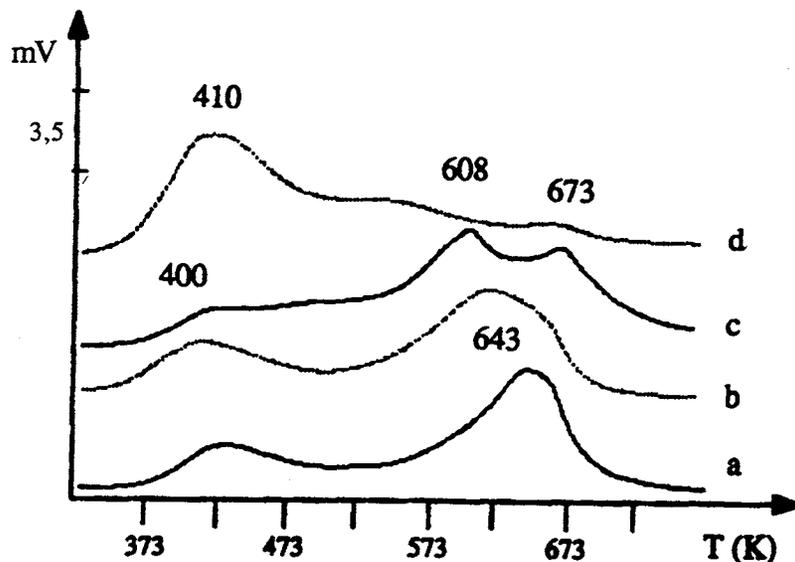


Figure 31. TPD sous hélium après lavage au THF :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (8,5% Sn, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (7,4% Sn, $m = 0,073$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (9,5% Sn, $m = 0,070$ g), (d) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (12,9% Sn, $m = 0,070$ g).

Les lavages au méthanol peuvent enlever jusqu'à 95 % de l'étain, selon le système. Les thermogrammes se trouvent réunis dans la Figure 32.

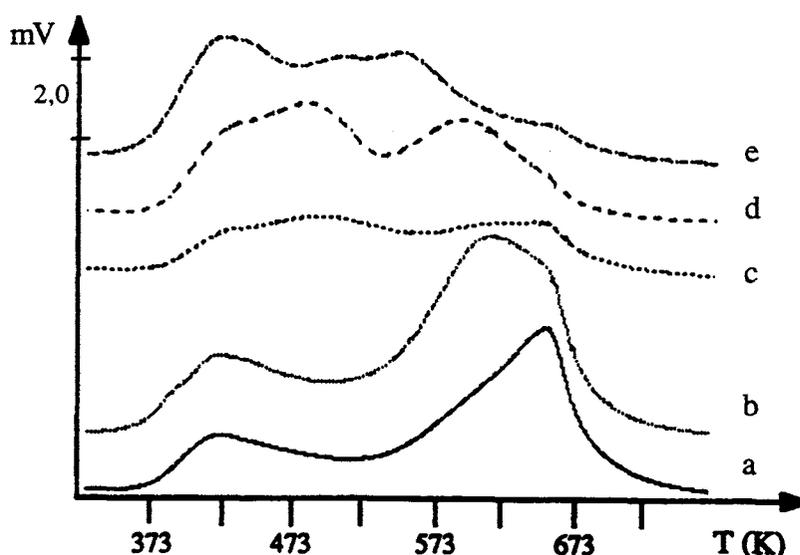


Figure 32. TPD sous hélium après lavage au MeOH :

- (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (9,0 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ (7,5 % Sn, $m = 0,074$ g),
 (c) Bu_3SnOMe (2,1 % Sn, $m = 0,071$ g), (d) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ (3,1 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (e) $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ (12,9 % Sn, $m = 0,070$ g).

Pour les cinq systèmes, méthanol et méthoxyméthane sont détectés dans les mêmes domaines de température que pour l'alumine : 376-530 K pour le méthanol, et 473-590 K pour le méthoxyméthane. Le lavage au méthanol de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'après les dosages d'analyse élémentaire, enlève seulement 2 % d'étain, ce qui peut aussi être observé par l'allure de la courbe **a**. L'analyse n'indique aucun changement en ce qui concerne les produits libérés. Le thermogramme **b**, de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ subit un léger élargissement du pic le plus intense. La transalcoolyse $\text{OBu}^t\text{-MeOH}$ a eu lieu. Pour le système $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, **c**, le lavage avec le méthanol entraîne une diminution de l'intensité de toute la courbe ; l'analyse élémentaire indique une perte de 78 % de la teneur initiale. Dans le dernier système, courbe **e**, l'analyse chromatographique donne exclusivement le méthanol (376-493 K) et le méthoxyméthane (420-605 K).

3.2.4. TPD sous Hydrogène

L'analyse par thermodésorption sous hydrogène a été réalisée avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et Bu_3SnOMe sur les trois supports. Sous atmosphère d'hydrogène, la nature des hydrocarbures thermodésorbés peut changer et engendrer une simplification des courbes. Les conditions d'analyse ont été les mêmes que celles employées pour l'analyse TPD sous hélium. Pour une comparaison plus aisée, les thermogrammes sous hélium sont reproduits.

3.2.4.1. L'Alumine

La décomposition thermique a lieu dans la même gamme de température que sous hélium, mais les thermogrammes sont différents (Figure 33).

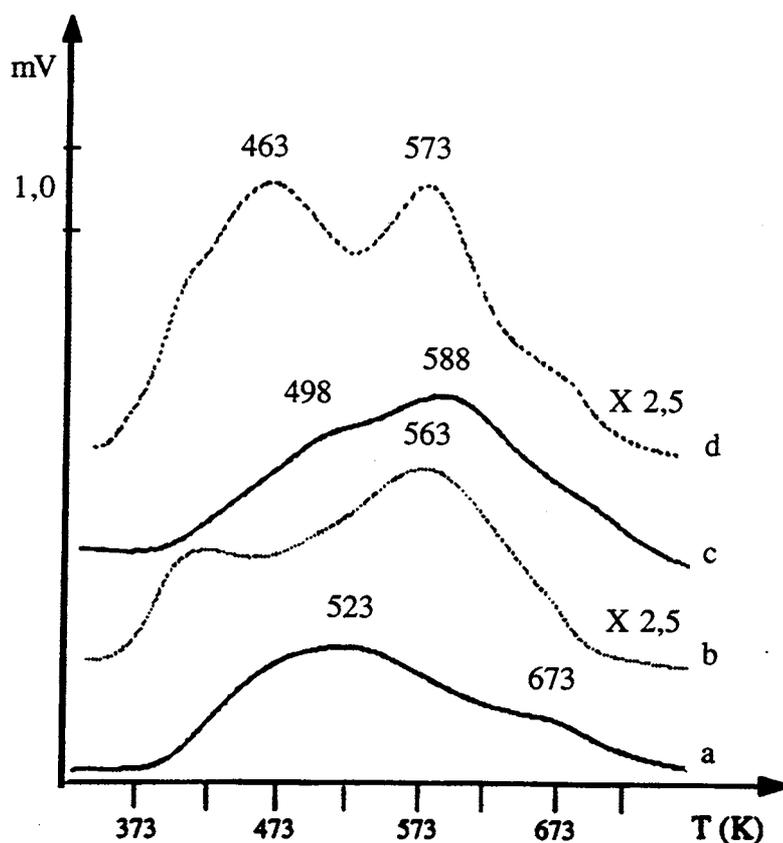


Figure 33. TPD de : (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$ (1,80 % Sn, $m = 0,070$ g),
 (b) He (2,08 % Sn, $m = 0,070$ g), (c) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$ (1,23 % Sn, $m = 0,072$ g),
 (d) He (1,20 % Sn, $m = 0,076$ g).

Avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, les deux pics présents sous hélium (433 et 563 K), sont remplacés par un pic, large, avec une valeur T_m intermédiaire (523 K). Le *n*-butane est libéré à une température supérieure (443 K) ; il en est de même pour le méthoxyméthane (583 K). Les produits insaturés butènes, propène et éthylène, sont encore présents. Le méthanol n'est pas détecté. Pour Bu_3SnOMe (Figure 33, courbes **c** et **d**), à l'instar de ce qui se passe dans le système précédent, les ligands sont décomposés à des températures supérieures : *n*-butane à 453 K, méthane à 518 K, propène à 573 K, éthane à 625 K et les butènes à 673 K. Le méthanol est détecté seulement aux alentours de 625 K, en l'absence de méthoxyméthane. Dans aucun des deux systèmes, les hydrocarbures insaturés n'ont été éliminés, seulement le méthanol est absent à partir de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et le méthoxyméthane à partir de Bu_3SnOMe .

3.2.4.2. La Silice

Les thermogrammes sont aussi différents de ceux sous hélium (Figure 34). Le système avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ présente un pic élargi, dont le sommet est déplacé de 25 K vers les plus hautes températures, courbes **a** et **b**. Le *n*-butane est détecté à partir de 463 K, et le méthanol entre 546 et 653 K. Les produits de décomposition du *n*-butane sont libérés à partir de 546 K. Les butènes deviennent majoritaires, par rapport au *n*-butane, à partir de 653 K. Pour Bu_3SnOMe (courbes **c** et **d**), la thermodésorption sous hydrogène se caractérise par un seul pic, large, à 630 K, constitué de *n*-butane (à partir de 538 K), de méthane, éthane, éthylène, propène et butènes à partir de 573 K. Comme dans le système sous hélium, ni méthanol, ni méthoxyméthane ne sont détectés.

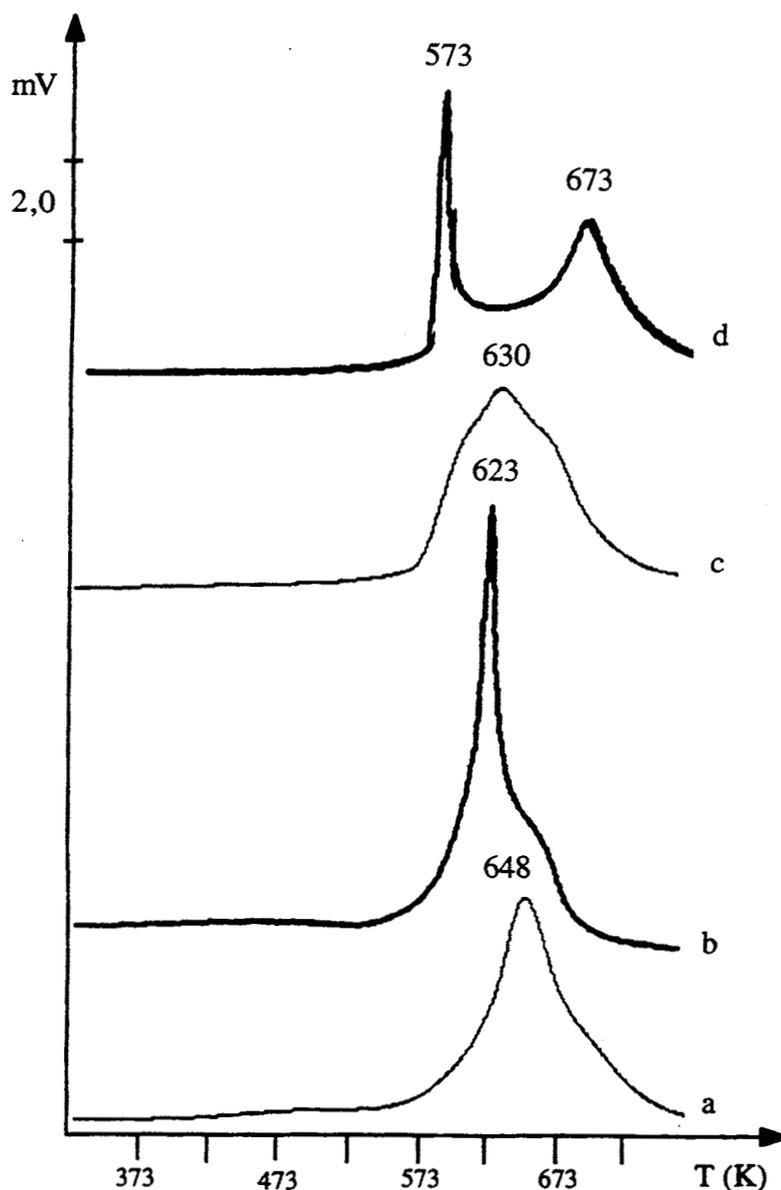


Figure 34. TPD de : (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2 - \text{H}_2$ (6,2 % Sn, $m = 0,076$ g),
 (b) He (6,8 % Sn, $m = 0,070$ g), (c) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2 - \text{H}_2$ (5,0 % Sn, $m = 0,076$ g),
 (d) He (4,8 % Sn, $m = 0,076$ g).

3.2.4.3. La Silice-Alumine

Les thermogrammes sont reportés sur la Figure 35. Ceux sous hydrogène sont très ressemblants (a et c), mais à nouveau différents de leurs homologues sous hélium. Avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, il y a un pic à 668 K, précédé d'un épaulement vers 533 K (a). L'analyse indique la libération de *n*-butane à partir de 463 K, de méthane, éthane, éthylène et propène à partir de 503 K. Le méthanol est détecté entre 473 et 673 K, et le méthoxyméthane au-delà.

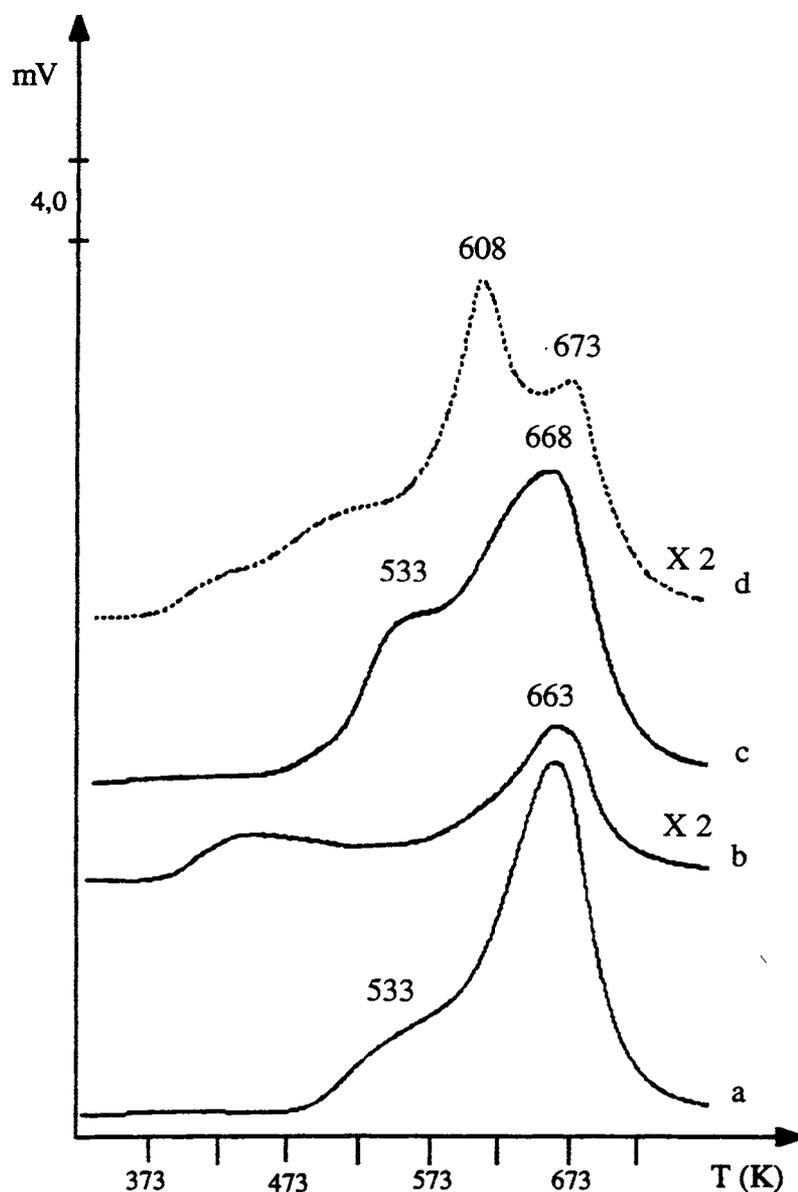


Figure 35. TPD de : (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$ (9,2 % Sn, $m = 0,070$ g), (b) He (9,2 % Sn, $m = 0,071$ g), (c) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$ (9,5 % Sn, $m = 0,071$ g), (d) He (9,5 % Sn, $m = 0,071$ g).

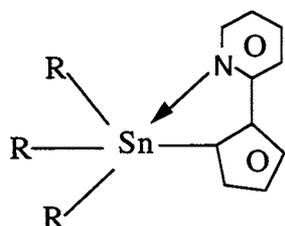
Pour Bu_3SnOMe (c), le *n*-butane part à partir de 420 K. Les $\text{C}_1\text{-C}_3$ sont détectés à partir de 533 K, le méthanol entre 473 et 668 K, température à partir de laquelle le méthoxyméthane apparaît. L'épaulement vers 533 K est plus intense lorsqu'il y a trois butyle sur le précurseur.

En réalisant cette étude, nous pouvions espérer supprimer les hydrocarbures insaturés, ce qui n'est pas le cas. Cependant, l'hydrogène ne peut pas être considéré comme un gaz inerte. Il agit plus spécifiquement sur le méthanol et le méthoxyéthane. La compréhension du phénomène dépasse le cadre de ce travail.

3.3. DISCUSSION

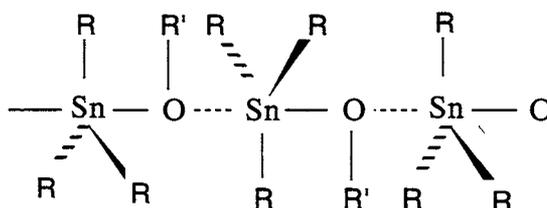
La fixation des alcoxostannanes sur la surface peut s'envisager de plusieurs façons : soit par coordination avec augmentation du nombre de ligands, soit par consommation d'un ou plusieurs ligands. Evidemment, dans nos systèmes, toute espèce résultant d'une simple physisorption peut être écartée, puisque celle-ci serait déjà éliminée, par les lavages réalisés au cours des préparations.

Rares sont les organostannanes où l'atome d'étain (IV) maintient une tétracoordination. Cela se passe seulement dans le cas de ligands stériquement encombrants ou de faible électronégativité. Autrement dit, l'atome d'étain atteint une coordination supérieure à quatre, plus couramment cinq et six, bien que des exemples à sept et huit soient connus.¹⁶⁵ L'augmentation du nombre de coordination peut être atteinte par liaison avec des atomes donneurs, tels que des azote (XVII),¹⁶⁶ et des oxygène (XVIII).¹⁶⁷



R = *p*-tolyl

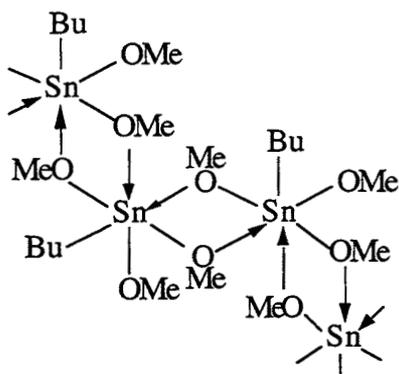
XVII



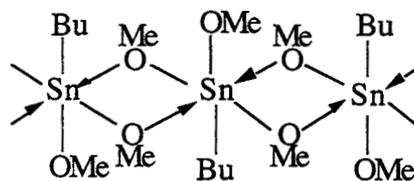
R = Bu, R' = Me

XVIII

Dans le cas d'organostannanes dotés de liaisons Sn-O (oxydes, alkoxydes, hydroxydes), l'association intermoléculaire par des ponts oxygène est très courante.¹⁶⁵ En solution, le degré de polymérisation est très variable. Pour les trialkylalcoxostannanes, la structure proposée implique l'association monodimensionnelle en chaîne des unités $[R_3Sn]$, planaires ou pyramidales selon l'encombrement du groupe alkyle, avec des atomes d'oxygène pontants (XVIII) ; c'est le cas de Bu_3SnOMe .¹⁶⁵ A l'instar d'autres alcoolates métalliques, la structure de ceux de l'étain est fonction de la taille du ligand, allant de formes polymères très associées pour $Sn(OMe)_4$ jusqu'à la forme monomère pour $Sn(OBu^t)_4$.¹⁶⁸ Kennedy et al.¹⁶⁹ ont étudié des trialkoxostannanes par spectroscopie RMN multinoyaux et par détermination de masse moléculaire. Les structures XIX et XX ont été proposées :



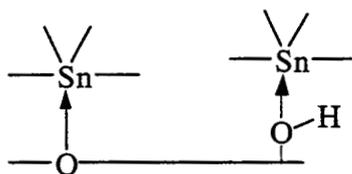
XIX



XX

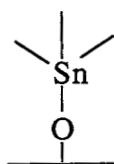
En solution, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ est un dimère, avec deux ponts méthoxo.¹³⁹ Comme l'augmentation du volume du ligand alcoxo rend l'association moins favorable, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ se trouve sous la forme monomère,¹³⁹ même à l'état pur. L'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ se trouve sous la forme de polymère.¹⁷⁰ Une description plus détaillée de ces structures se trouve au Chapitre 7.

La surface de l'alumine, de la silice ou de la silice-alumine comporte des atomes d'oxygène dans les enchaînements M-O-M et M-OH qui sont potentiellement des sites d'ancrage pour les organostannanes :

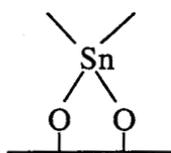


XXI

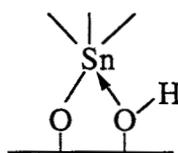
De plus, les groupes hydroxyle peuvent réagir avec les ligands butyle et alcoxo en libérant le *n*-butane et l'alcool pour donner des espèces adsorbées où la surface joue le rôle de ligand mono-, didentate et pontant :



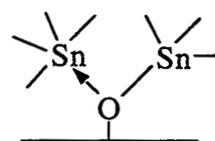
XXII



XXIII



XXIV



XXV

Rappelons-nous que, d'après la bibliographie, la liaison Sn-C possède une stabilité relativement élevée, où, dans la plupart des exemples, la scission a lieu à partir de 473 K. En comparant l'énergie de liaison E, des groupements présents dans nos systèmes (Tableau VIII), c'est en fait la liaison Sn-C la plus faible.

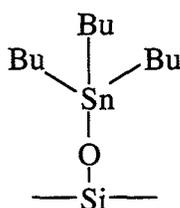
Tableau VIII. Energie de Liaison (kJ mol⁻¹).¹⁷¹

Liaison	E (kJ mol ⁻¹)
C-O	1076,5
C-C	607
Sn-O	548
C-H	338
Sn-C	240

L'analyse TPD nous a permis, dans une première approche, de caractériser la stabilité thermique d'un adduit, tout comme d'identifier la nature des produits gazeux formés, ce qui facilite la caractérisation des entités adsorbées.

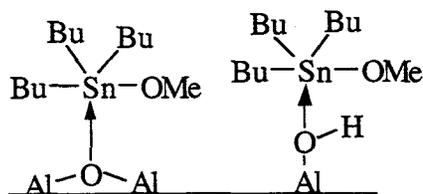
En ce qui concerne la stabilité thermique des alcoxoalkylstannanes, le début d'apparition des produits gazeux se situe dès ~373 K sur l'alumine et la silice-alumine, et vers 523 K sur la silice, la fin de décomposition se situant autour de 723 K, quel que soit le support. C'est avec Sn(OBu^t)₄ que la perte des fragments organiques se termine très tôt (< 473 K). La présence de plusieurs pics dans la plupart des thermogrammes indique que les décompositions s'effectuent en formant des intermédiaires, qui au fur et à mesure de la perte de fragments organiques deviennent plus stables.

Pour l'identification des produits gazeux formés, le cas le plus simple est celui de Bu₃SnOMe/SiO₂ puisque le méthanol n'est pas détecté et que les C₄ sont observés. Il est donc certain que le greffage s'effectue par la réaction d'un groupe hydroxyle avec le ligand méthoxo pour donner **XXIIa**. La même structure a déjà été proposée.¹³⁵



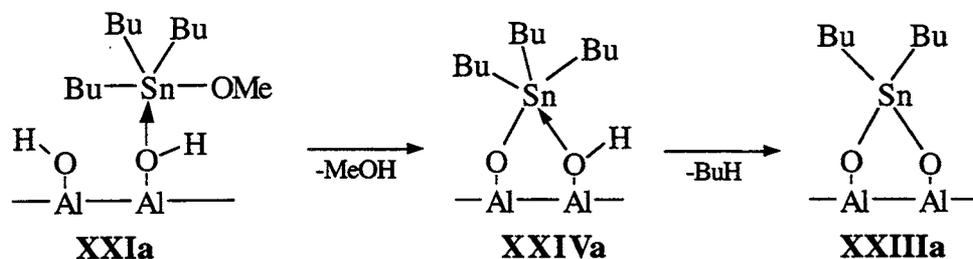
XXIIa

La grande ressemblance entre les thermogrammes de Bu_3SnOMe et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ suggère que les processus de thermolyse des groupes butyle doivent être voisins. Le *n*-butane apparaît avant le but-1-ène. Cependant, la réaction de greffage est différente puisque les lavages au méthanol élimine seulement de l'étain avec le distannoxane (68 %). Le composé Bu_3SnH , bien que fixé en moindre quantité (0,6 % vs 4,8 %), résiste aussi au méthanol, et présente les mêmes caractéristiques de décomposition. L'espèce **XXIIa** doit se former, mais la réaction de greffage à température ambiante est plus lente. Sur silice-alumine, il est difficile d'affirmer que l'espèce **XXII** est présente, car le méthanol est présent en thermodésorption, bien que les solutions de préparation en contiennent après contact avec le support. Les lavages au méthanol enlèvent de l'étain sur tous les systèmes, 78, 59 et 50 % pour X = OMe, O, H, respectivement. Le cas de l'alumine est différent car, bien que le méthanol soit aussi libéré au cours de la thermodésorption, les lavages au tétrahydrofurane et au méthanol enlèvent tout l'étain fixé. La réaction de greffage peut faire intervenir des espèces telles que **XXIa** :



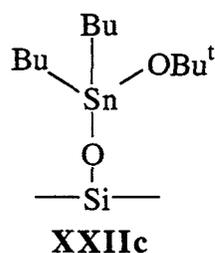
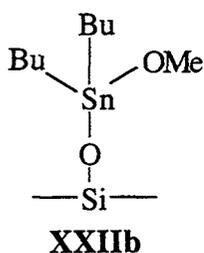
XXIa

D'ailleurs le départ de *n*-butane et de méthanol à très basse température, ~358 K, seulement avec l'alumine, peut impliquer une assistance nucléophile des groupes OH basiques :



Un tel mécanisme est à la base de l'inversion de réactivité observée avec des tétraalkylstannanes mixtes pour une substitution électrophile.¹⁷² Toutefois, nous ne pouvons pas considérer que la fixation a lieu par consommation exclusive de groupes butyle, car ni la teneur, ni le thermogramme du système $\text{Bu}_4\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne justifient cela (Figure 13). Indubitablement, la présence des groupements alcoxo joue un rôle. Il en est de même avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$; la température de départ de *n*-butane est encore plus basse, ~338 K, et diminue encore lorsque la teneur d'étain à saturation n'est pas atteinte (Figure 19).

L'interaction de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ avec l'alumine, tout comme celle de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$, est certainement plus forte que celle de Bu_3SnOMe , car le lavage au tétrahydrofurane n'élimine pas d'étain, et différente, car la teneur maximale fixée est double. D'autre part, le thermogramme est d'intensité plus faible ce qui suggère que l'organostannane greffé possède moins de fragments organiques (Figure 15). Il est difficile de proposer une structure sur la base de ces seuls résultats. Sur silice, l'analyse de méthanol entre 383 et 553 K indique que des ligands méthoxo sont maintenus. Contrairement au cas de Bu_3SnOMe , le départ de *n*-butane est indépendant de la teneur en étain jusqu'à ~ 4 %, valeur à partir de laquelle la température T_{BuH} diminue brusquement (Figure 26). Cela nous conduit à croire à la création d'une nouvelle espèce au-dessus de cette teneur. Rappelons-nous qu'après le lavage au MeOH, 30 % d'étain est éliminé, il reste 4,7 % Sn qui est la teneur initiale obtenue à partir de Bu_3SnOMe et de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$. Cette coïncidence permet de proposer qu'une partie de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ peut être sous la forme **XXIIb**, alors que $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}i\text{Bu})_2$ est sous la forme **XXIIc**, puisque de l'isobutène est détecté :



Malheureusement, des tentatives pour identifier les espèces enlevées par les lavages se sont soldées par des échecs car les lavages sont extrêmement lents, augmentant les risques d'hydrolyse. Le spectre IR de la solution de lavage indique la formation de $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$.

L'analyse de la distribution des hydrocarbures sur le système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ greffé sur alumine, silice et silice-alumine montre la présence de *n*-butane. Sa formation implique une source d'hydrogène : les groupes OH de la surface des supports. Sur silice, il est toujours accompagné des $\text{C}_4^=$, qui sont majoritaires aux pics de désorption. Ce n'est pas le cas pour l'alumine et la silice-alumine, le *n*-butane est majoritaire pour les premiers pics de désorption. Ce résultat indique que la surface de la silice contient moins d'hydroxyles libres que les deux autres supports. Les pics au-delà de 573 K, présents pour chaque support sont constitués en majorité des butènes, dont la distribution varie avec le support, ce qui montre que la surface intervient dans le processus d'isomérisation, le but-1-ène étant le produit primaire.^{173,174}

Sur les trois supports, la stabilité thermique de $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ est totalement différente de celles des butylstannanes, et beaucoup plus faible ; elle ne dépend pas beaucoup du support et produit de l'isobutène. L'isobutène est le produit primaire de la décomposition car il est présent dans le cas de la silice qui est un mauvais catalyseur de déshydratation des alcools. Il s'agit donc de la décomposition classique de l'alcoxyde par β -élimination d'un atome d'hydrogène. La teneur en étain sur alumine et silice est celle de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, mais l'espèce adsorbée n'est pas enlevée par le méthanol, et subit la réaction de transalcoolyse. Les aires sous la courbe du thermogramme avec l'alumine et la silice, rapportées à la même teneur en étain, sont identiques ($\pm 10\%$), montrant par là que le même nombre de groupes OBu^t sont présents. D'après ce raisonnement, l'espèce supportée est du type $-\text{Sn}(\text{OBu}^t)_3$, **XXII**. Sur silice-alumine, l'aire sous la courbe du thermogramme correspond à 65 % ($\pm 7\%$) des aires précédentes, ce qui correspond à un fragment $-\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, **XXIII**.

La technique de TPD fut un outil très pratique, et efficace, d'analyse des systèmes résultants du greffage des organostannanes sur un support, donnant une empreinte digitale pour chaque couple organostannane-support. Cependant, elle ne donne que des informations structurales indirectes, à partir du dégagement gazeux. D'autre part, l'adsorption de méthanol sur l'alumine et la silice-alumine induit des désorptions parasites. C'est sur la silice que les espèces greffées à température ambiante, à partir des butylalcoxostannanes, sont les plus stables thermiquement. Deux autres techniques complémentaires, dosage chimique des groupes OH et spectroscopie IR, ont été utilisées pour la caractérisation de ces systèmes, car elles permettent l'observation de la surface.

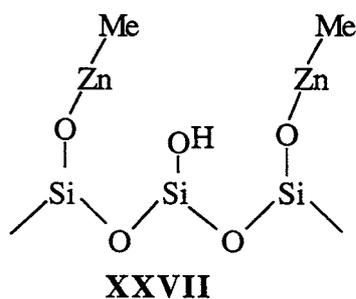
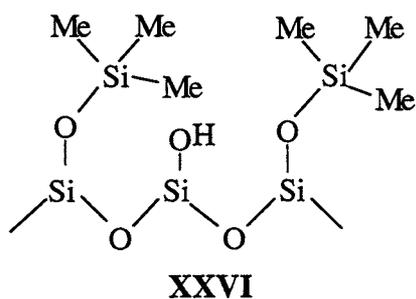
4

DOSAGE DES GROUPES HYDROXYLE

4.1. INTRODUCTION

La détermination du nombre de groupes hydroxyle d'une surface d'oxyde permet de connaître leur réactivité lors d'une réaction de greffage. La plupart des travaux réalisés dans ce domaine ne se restreint pas seulement à leur mesure, mais ils ont aussi pour but leur caractérisation (acides, basiques, terminaux, pontants, associés). Plusieurs méthodes ont été développées, comprenant la combinaison de réactions chimiques et de techniques physiques. Toutefois, il n'existe pas de méthode universelle de détermination de la densité des groupes hydroxyle, car la valeur mesurée est intrinsèquement liée à la réactivité des molécules sondes employées.

Le choix d'une méthode sera fonction du but du dosage et des propriétés intrinsèques du système à étudier. Dans le cas où l'intérêt est seulement de déterminer le nombre total des sites OH présents, des techniques thermiques, telles que l'analyse thermogravimétrique ou thermique différentielle, sont les plus pratiques et assez satisfaisantes.¹⁷⁵ Toutefois, de telles techniques ne permettent pas la distinction entre les divers types d'hydroxyles, puisque la perte continue d'eau a lieu sur un grand domaine de température. Le développement récent de la RMN du solide permet d'envisager leur différenciation.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Bien que le choix approprié d'un réactif permette la distinction entre les divers types de sites OH, le facteur stérique joue, lui aussi, un rôle important dans la valeur mesurée. Morrow^{179,180} a démontré que, pour la silice, le taux de réaction est inversement proportionnel à la taille du réactif. En outre, les espèces chimisorbées peuvent être capables d'empêcher la réaction des groupes silanol voisins, pour des raisons également stériques. Autrement dit, si l'on considère, par exemple, une chaîne de trois silanols liés par des ponts hydrogène, dans laquelle les groupement terminaux sont substitués par $-\text{SiMe}_3$, **XXVI**, le silanol du milieu sera plus masqué que s'il s'agissait d'une substitution par $-\text{ZnMe}$, **XXVII**.

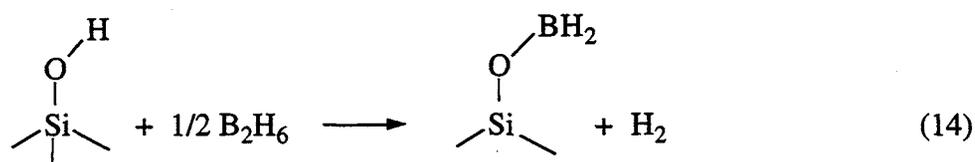


En outre, l'utilisation de la pression pour la préparation de pastilles pour les études par spectroscopie IR cause une augmentation du contact entre les particules, ce qui se traduit par un nombre plus grand de sites OH inaccessibles aux réactifs.¹⁸¹

Ces observations doivent être prises en compte selon la méthode de dosage employée. La négligence de telles considérations est plus grave pour la méthode par spectroscopie IR, où il y a la formation de plusieurs espèces de surface. Toutefois, la mesure devient plus simple lorsqu'il y a formation de gaz, et que ceux-ci sont dosés. En supposant que chaque site OH est capable de libérer un atome d'hydrogène, une molécule d'hydrocarbure, d'halogénure d'hydrogène ou d'hydrogène sera produite si le composé adsorbé comporte un ligand alkyle, halogéno ou hydruro. Nous donnerons un aperçu de la complexité du problème seulement à partir de tels exemples.

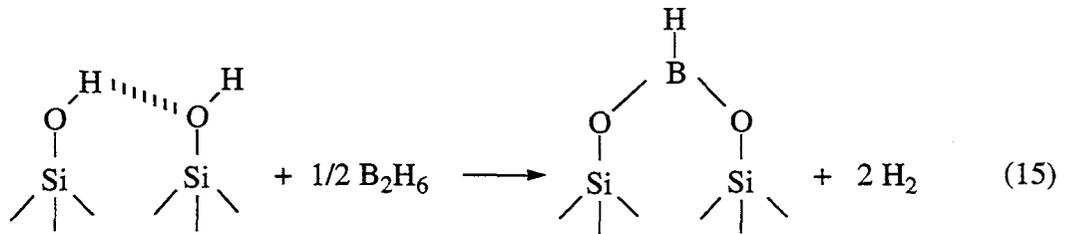
4.1.1. Le Diborane

Le diborane a été l'un des premiers réactifs employé pour la détermination de la densité de groupements hydroxyle sur les oxydes, en particulier sur la silice.¹⁸²⁻¹⁸⁶ Le rapport entre l'hydrogène libéré et le borane consommé a été utilisé pour déterminer, non seulement le nombre de groupes hydroxyle de surface, mais aussi la proportion relative entre ceux qui sont isolés et liés par des ponts hydrogène. Ce rapport est appelé "nombre de bore", **R** ou **B_n**. Ainsi, pour la réaction des groupes OH isolés, l'équation 14 rend compte de la stœchiométrie :

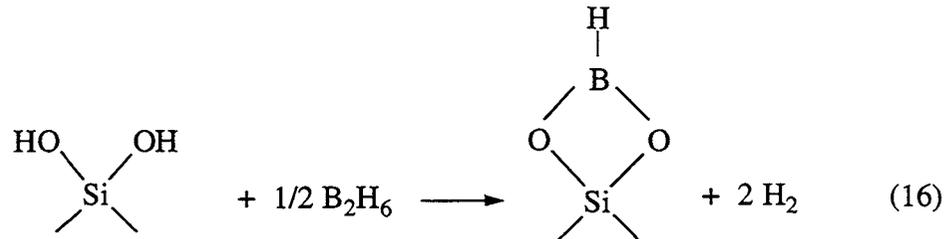


avec **R = 2**

Tandis que pour les groupements silanol en paire :



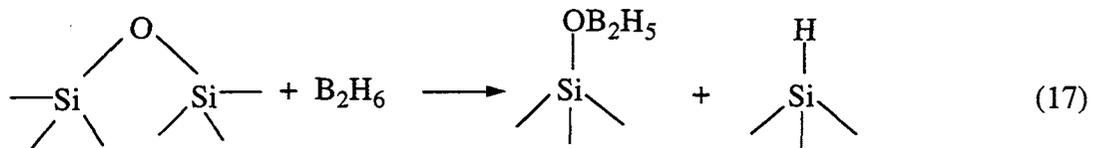
avec $R = 4$



avec $R = 4$

La réaction avec trois groupements hydroxyle, générant des espèces de surface du type $(\equiv\text{SiO})_3\text{B}$, dont la valeur R est de six, a été aussi envisagée.¹⁸⁷

Récemment, Morrow et McFarlane¹⁸⁸ concluent que le diborane peut réagir avec des groupements siloxane, selon l'équation ci-dessous :



En fait, cette méthode est toujours très critiquée, car les mesures peuvent être masquées par l'autolibération d'hydrogène au cours de la réaction des boranes consommés et formés.

4.1.2. L'Échange Isotopique

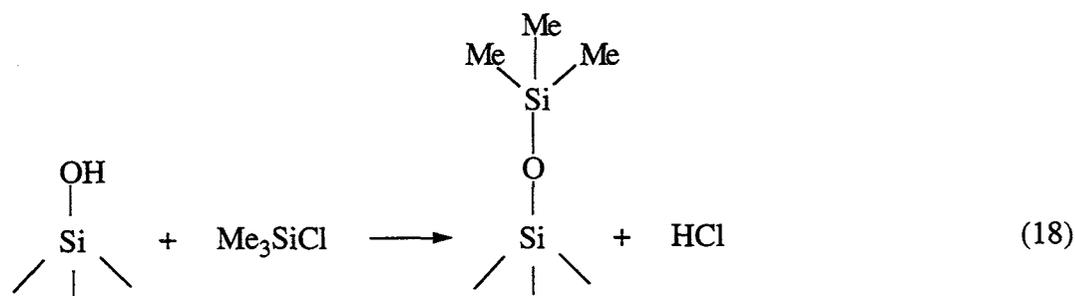
L'échange H/D est réalisé avec du deutérium¹⁸⁹⁻¹⁹² ou de l'oxyde de deutérium.¹⁹³⁻²⁰⁰ Il se traduit par la disparition des bandes IR $\nu(\text{OH})$ du solide et par l'apparition de celles correspondant aux groupes OD. Les bandes $\nu(\text{OH})$ sont classiquement situées dans la région $3800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, et les bandes $\nu(\text{OD})$ entre 2760 et 2200 cm^{-1} , après traitement avec D_2O .²⁰⁰

La réaction d'échange avec D_2O est rapide, même à des températures inférieures à 373 K.¹⁹³ D'ailleurs, cette méthode permet de distinguer les groupements hydroxyle facilement accessibles, qui s'échangent immédiatement, de ceux situés au sein des pores, qui sont d'accès plus difficile. Ces derniers subissent l'échange isotopique seulement à partir de 473 K. D'un autre côté, l'échange en présence de deutérium, D_2 , est lent ; le phénomène ne commence qu'à partir de 573 K. Le taux d'échange augmente modérément avec la température, de telle sorte que l'échange complet nécessite plusieurs heures à 973 K.

Quelques travaux, employant $H_2^{18}O$, ont été réalisés avec la silice.²⁰¹⁻²⁰⁴ Toutefois, le déplacement spectroscopique causé par la substitution d'un groupe ^{16}OH par ^{18}OH est bien moins important, par comparaison avec celui d'un échange par D_2O .

4.1.3. Les Composés Halogénés

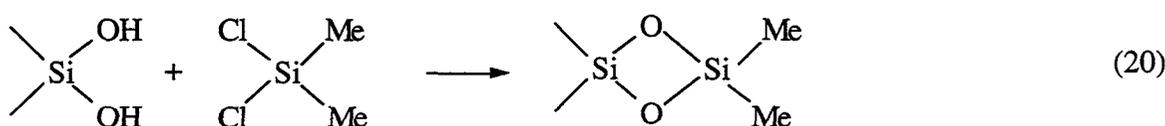
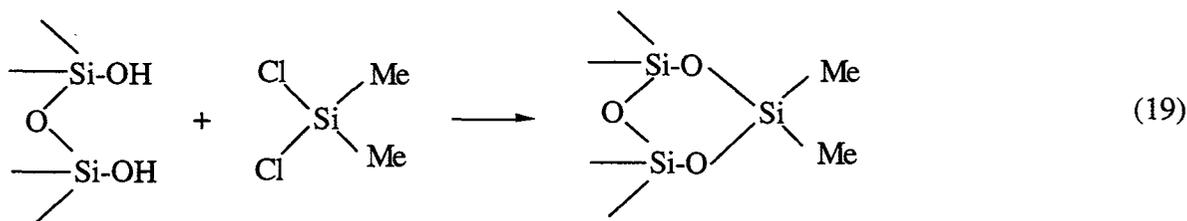
Le nombre de groupements hydroxyle peut être encore mesuré par réaction avec des halogénures volatils qui libèrent l'halogénure d'hydrogène correspondant, selon par exemple, l'équation ci-dessous :



Le dosage peut être réalisé en déterminant la consommation, soit des groupes OH, soit de l'halogénure métallique, ou encore en mesurant l'halogénure d'hydrogène libéré. Parmi les réactifs employés, citons : Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 et SiCl_4 ,^{82,199,205-216} TiCl_4 ,^{209,210,212,217-221} SnCl_4 ,^{212,218,222} GeCl_4 ,^{216,218,222} CCl_4 ,^{199,218,223} VCl_4 ,²²⁴ PCl_3 ,²²² AlCl_3 ,^{82,225} BCl_3 ,^{209,216,218,222,225-229} et BF_3 .^{226,229,230}

Le choix de l'halogénure permet de faire réagir sélectivement les sites des supports. Ainsi, l'utilisation de dérivés polyhalogénés rend possible la caractérisation et le dosage des

groupements hydroxyle en paire, soit vicinaux, soit géminaux.^{208,209} Les équations 19-20 illustrent la réaction d'un dichlorure du silicium avec la silice : ^{208,209}

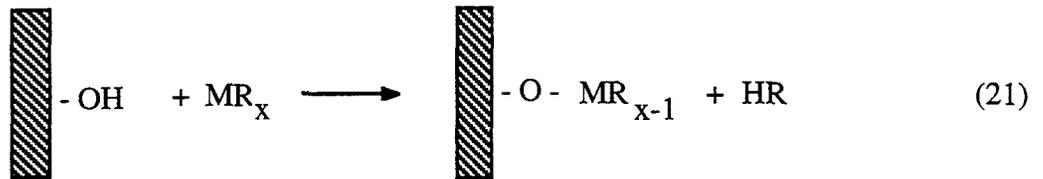


Hair et Hertl^{208,231} et Hockey²³² ont déterminé la proportion relative entre les groupements hydroxyle isolés et géminaux de la silice à partir de la comparaison des réactivités de SiCl_4 et de Me_3SiCl . Pratiquement tous les groupements hydroxyle isolés réagissent avec Me_3SiCl , tandis que ceux liés par des ponts hydrogène sont inactifs.

Le rapport entre les groupements hydroxyle isolés et adjacents pour la silice a été estimé à partir de la stœchiométrie de la réaction avec SiCl_4 et AlCl_3 ,²¹⁶ BCl_3 , TiCl_4 et Me_2SiCl_2 .²⁰⁹ Quelques réactions sont en partie possibles avec les ponts siloxane, surtout à des températures plus élevées.^{210,230,232}

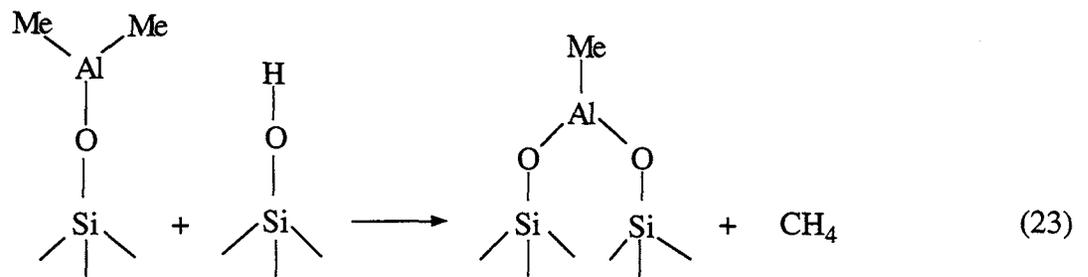
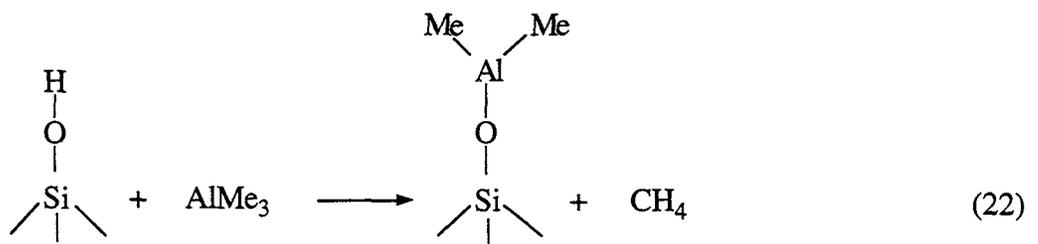
4.1.4. Les Composés Alkylmétalliques

Une autre méthode chimique est basée sur le principe de la réactivité du groupe OH avec certains composés organométalliques, où le dosage est réalisé par celui de l'alcane libéré, selon l'équation 21 :



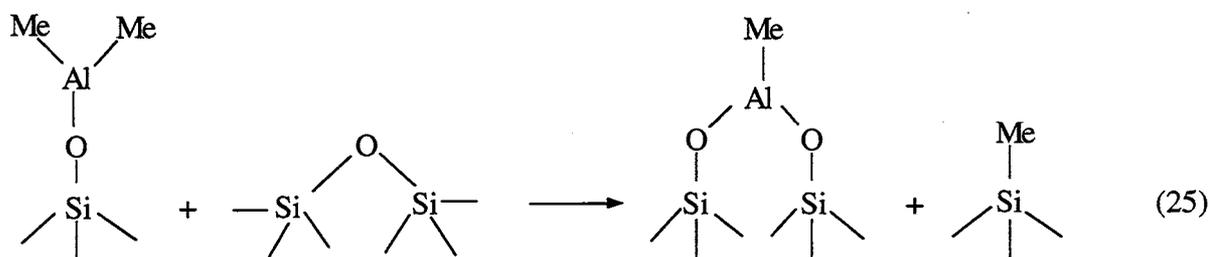
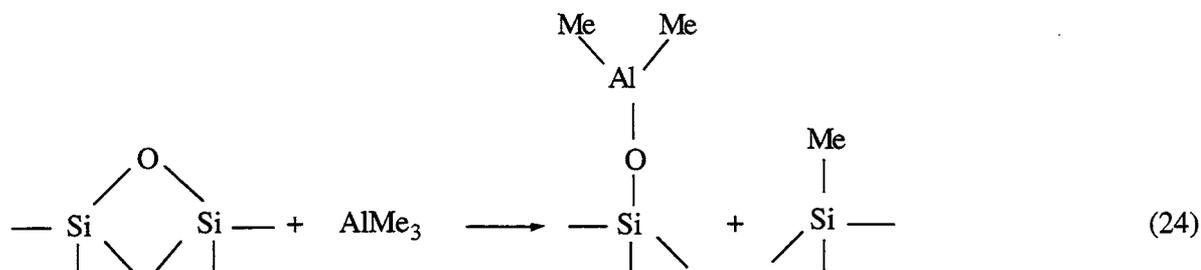
Deuel²³³ a été le premier à proposer l'utilisation de MeMgI pour le dosage des groupes hydroxyle à la surface d'argiles, en mesurant la quantité de méthane libéré. D'autres travaux appliquent la méthode à la silice.^{234,235}

Plusieurs composés ont été employés : LiMe, LiEt,^{234,236,237} ZnMe₂,²³⁸ ZnEt₂,²³⁹ GaMe₃,^{240,241} Al(Buⁱ)₃,²⁴² AlEt₃ et AlMe₃.²⁴³ Leur réactivité augmente avec le caractère ionique de la liaison métal-carbone. Ainsi, par la présence de différents groupements hydroxyle de surface, des résultats divers peuvent être trouvés, en employant plusieurs composés organométalliques. Le composé AlMe₃ est l'un des réactifs les plus utilisés. Plusieurs travaux ont été dédiés à l'étude des espèces formées avec les sites superficiels des oxydes.^{267,210,217,224,235,236,243-247} Pour la silice, les réactions suivantes ont été proposées :

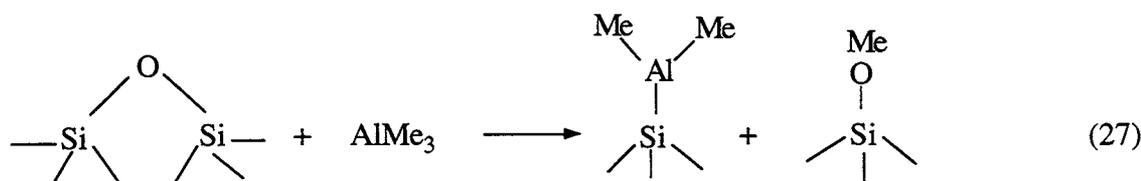
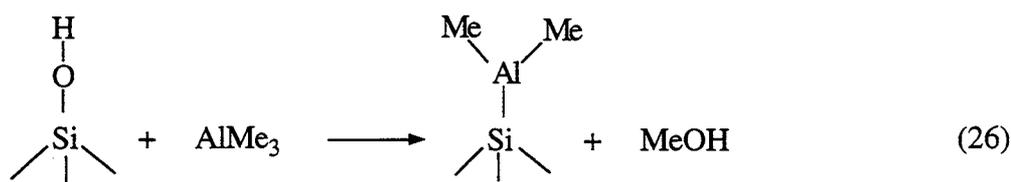


La réaction avec des groupements hydroxyle isolés forme des espèces Si-O-AlMe₂, capables de réagir avec des sites voisins. D'autre part, la réaction avec des ponts siloxane engendre la rupture de la liaison SiO-Si et la formation des espèces Si-O-AlMe₂ (éq. 24),

capables de réagir à nouveau avec des sites silanol (éq. 23) et siloxane (éq. 25), conduisant à des espèces Si-Me et alkylaluminium de surface :



Low²⁴⁵ suggère aussi la formation de méthanol, qui reste chimisorbé sur le support (éq. 26), ainsi que des espèces méthoxy et alkylaluminium (éq. 27) :



L'analyse a surtout été réalisée par spectroscopie IR en examinant les vibrations $\nu(\text{C-H})$. Cependant, d'autres techniques sont citées dans la bibliographie, à savoir le dosage de l'hydrocarbure libéré,^{235,236} la spectroscopie IR photo-acoustique,²⁴⁶ la thermogravimétrie²²⁵ et la spectroscopie Raman.²⁴⁷

4.1.5. Autres Méthodes Chimiques

L'hexaméthylidisilazane, $\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$, a aussi été employé.^{200,216,217} Plus récemment, Degussa a développé une méthode basée sur le dosage d'hydrogène libéré par réaction avec l'hydrure LiAlH_4 .²⁴⁸ Lowen et Broge²⁴⁹ et Burneau²⁵⁰ déterminent la quantité de groupements hydroxyle sur des silices par des dosages de carbone résiduel après estérification par des alcools.

4.1.6. Densité des Groupements OH sur Alumine, Silice et Silice-Alumine

La concentration de groupements hydroxyle de l'alumine est fonction de la température de prétraitement. Elle varie de $12,5 \text{ OH nm}^{-2}$ pour une surface totalement hydroxylée,²⁵¹ aux environs de 3 OH nm^{-2} après activation à 823 K .⁶⁰ La Figure 36 rassemble des résultats de la bibliographie, pour des alumines η et γ , selon trois méthodes de mesure (échange isotopique, thermogravimétrie et spectroscopie IR).⁶⁰

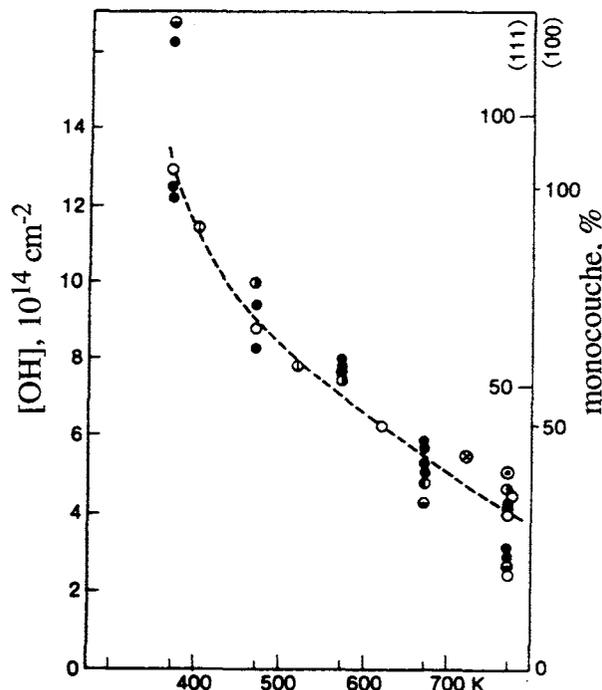


Figure 36. Nombre de groupes OH sur alumines η et γ en fonction de la température.⁶⁰

Cette Figure montre que la densité des groupes OH des deux variétés cristallographiques d'alumine est comparable à basses températures, mais peut varier énormément à plus hautes températures. La surface totalement hydroxylée comporte $14,5 \text{ OH nm}^{-2}$ sur la face (111), $9,3 \text{ OH nm}^{-2}$ sur la face (110) et $12,5 \text{ OH nm}^{-2}$ sur la face (100).

La silice a été l'un des supports les plus étudiés au cours du développement des méthodes de dosage. La valeur mesurée est fonction de la méthode, plus précisément de la réactivité des groupements hydroxyle vis-à-vis des réactifs. La Figure 37 réunit des résultats de la bibliographie obtenus par échange isotopique avec D_2O et par réaction avec MeMgI et LiMe , pour toute une gamme de silicagels dont les aires spécifiques varient de 39 à $410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.²⁵² La dispersion des valeurs est grande surtout si l'on considère le domaine des hautes températures.

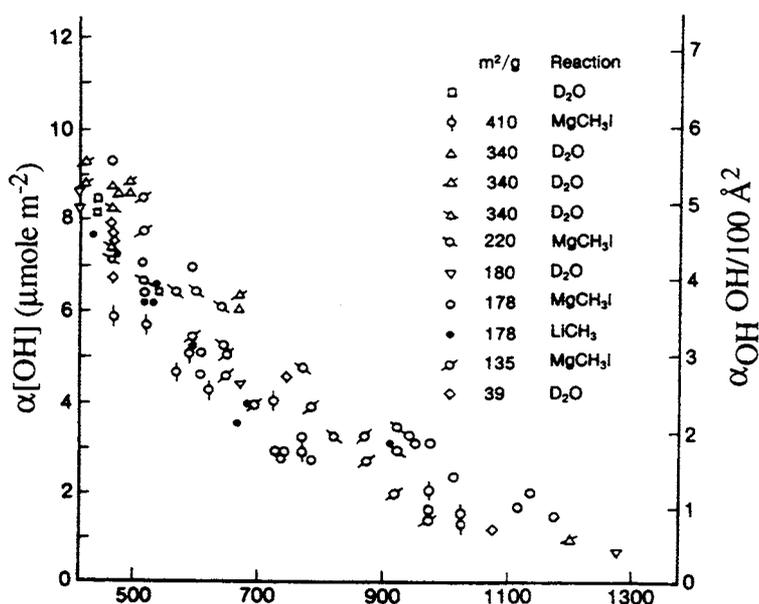


Figure 37. Nombre de groupes OH de silicagels en fonction de la température et des réactifs de dosage.²⁵²

Selon Zhuravlev,²⁵³ le nombre total de silanols n'est pas fonction de la nature de la silice. Plus de 100 échantillons de silices amorphes (silicagels, aérogels, verres poreux) ont été analysés. Ils diffèrent entre eux par leur préparation, leur aire spécifique et leur distribution de pores. En employant la méthode d'échange isotopique par D_2 , et analyse par spectrométrie de masse, une valeur moyenne de $4,9 \text{ OH nm}^{-2}$ a été trouvée, indépendante de l'origine et des caractéristiques structurales. D'ailleurs, cette valeur de $4,9 \text{ OH nm}^{-2}$ se trouve en accord avec

celle de la concentration en atomes de silicium sur une face octaédrique de cristobalite β ($\alpha_{Si} = 4,55 \text{ Si nm}^{-2}$), et avec d'autres valeurs de α_{Si} calculées par De Boer²⁵⁴ pour la cristobalite et la tridymite, dont la densité est proche de celle de la silice amorphe. Stöber²⁵⁵ a proposé la valeur théorique de $4,4 \text{ OH nm}^{-2}$.

Il faut encore mentionner les travaux de Mathias et Wannemacher,²⁴⁸ qui, en employant la méthode de dosage avec LiAlH_4 , ont démontré que, pour des silices Aerosil Degussa, totalement hydroxylées, la densité de silanols reste aux environs de $2,5 \text{ OH nm}^{-2}$, indépendamment de l'aire spécifique, exception faite de l'Aerosil OX50 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) où la densité de groupements hydroxyle est plus faible.

La silice-alumine a aussi été étudiée. La densité de groupes hydroxyle reste aux environs de $1,4 \text{ OH nm}^{-2}$.^{236,256} Schreiber et Vaughan²⁵⁷ ont réalisé de telles mesures par RMN. Le Tableau IX rassemble les valeurs trouvées, après activation 773 K , en fonction de la teneur en silicium et de l'aire spécifique.

Tableau IX. Détermination par RMN de la Densité de Groupements Hydroxyle sur des Silices-Alumines.²⁵⁷

Teneur SiO_2 , % massique	Aire spécifique, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	OH nm^{-2}	
		Si-OH	Al-OH
100	576	1.6	0
90	693	1.5	0
75	615	1.2	0
50	727	1.0	2,7
25	839	0.2	2,4
10	768	0	3,4
0	571	0	3,1

Ces résultats montrent que des groupements Al-OH ne sont pas détectés pour des échantillons de teneur en silice supérieure à 75 %. Déjà, pour des échantillons à 50 %, la densité de groupements Al-OH arrive à 75 % du total détecté. Autrement dit, on perçoit qu'il existe un changement dans la nature des groupements hydroxyle pour les échantillons de teneur en silice entre 75 et 50 %.

4.2. RESULTATS ET DISCUSSION

Le dosage des groupes hydroxyle, avant et après greffage de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur alumine, silice et silice-alumine, a été réalisé, à température ambiante dans le but de déterminer la stœchiométrie de greffage par les groupes hydroxyle. Les réactifs sondes AlMe_3 et LiAlH_4 ont été employées. La mesure est basée sur la quantité de gaz libéré, méthane ou hydrogène, déterminée par volumétrie. Des essais avec LiMe dans l'éthoxyéthane ont été impossibles, car le solvant s'évaporait au cours de l'analyse, masquant la vraie mesure de méthane dégagé. D'ailleurs, les solvants choisis dans notre étude possèdent des points d'ébullition assez élevés, afin de ne pas perturber les mesures de pression. Ainsi, AlMe_3 a été dissous dans le toluène ($T_{\text{éb}} = 383 \text{ K}$ à pression atmosphérique), tandis que LiAlH_4 a été mis en suspension dans le 1,2-éthoxyéthane ($T_{\text{éb}} = 391 \text{ K}$ à pression atmosphérique).

Pour les supports, les mesures ont été réalisées après trois traitements préalables :

- a : support traité sous vide à température ambiante pendant 30 min,
- b : support traité sous vide à 723 K pendant 16 h,
- c : support traité sous vide à 723 K pendant 16 h,
lavé au solvant employé pour les préparations des systèmes greffés,
puis séché sous vide pendant 3 h à température ambiante.

Pour les systèmes greffés, les échantillons ont été préparés avec la teneur à saturation en étain. Les mesures ont été réalisées au moins deux fois sur chaque préparation. L'erreur expérimentale n'a jamais dépassé 10 %.

4.2.1. L'Alumine

La Figure 38 rassemble les résultats des dosages, exprimés en OH nm^{-2} .

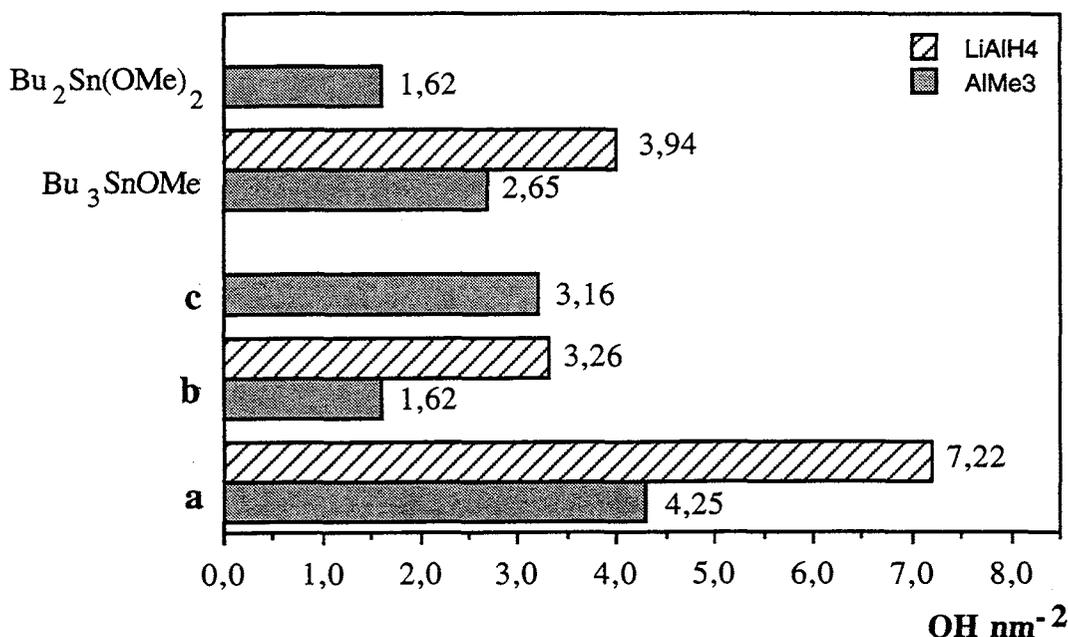
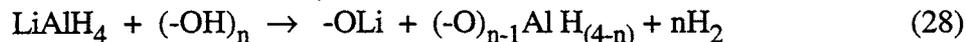


Figure 38. Dosage par AlMe₃ et LiAlH₄ avant et après greffage de Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂ sur Al₂O₃.

Pour l'alumine traitée sous vide à température ambiante, **a**, le dosage avec AlMe₃ indique une densité de 4,25 OH nm⁻², tandis qu'avec LiAlH₄, elle est de 7,22 OH nm⁻². Ces valeurs sont plus faibles que celles données par Knözinger et Ratnasamy pour une alumine totalement hydroxylée : 14,5 OH nm⁻² pour la face (111), 9,3 OH nm⁻² pour la face (110) et 12,5 OH nm⁻² pour la face (100).⁷⁷ En fait, nous avons obtenu 14,2 OH nm⁻² avec LiAlH₄, après avoir mis en contact l'alumine avec des traces d'eau.

Le traitement à 723 K, **b**, conduit à 1,62 et 3,26 OH nm⁻² avec, respectivement, AlMe₃ et LiAlH₄. Pour cette gamme de température d'activation, la valeur donnée dans la Figure 36 est au voisinage de 5 OH nm⁻². D'autres résultats par échange isotopique avec D₂ à 573 K donnent une population de 4,4 OH nm⁻², pour une alumine γ activée à 773 K,¹⁹² et de 2,4 OH nm⁻² (alumine γ , 191 m² g⁻¹), quand le support est activé à 823 K.²⁵⁶ Sato et al.²³⁶ ont obtenu 2,82 OH nm⁻² avec AlMe₃, pour une alumine d'aire spécifique de 249 m² g⁻¹. A notre connaissance, il n'y a pas de données bibliographiques en employant LiAlH₄. La valeur obtenue avec LiAlH₄ est deux fois plus grande que celle obtenue avec AlMe₃. C'est un résultat que nous retrouvons de manière systématique dans notre étude. Ainsi, LiAlH₄ dose plus de sites, en admettant l'absence de réactions secondaires. AlMe₃ est un composé neutre qui réagit pour former des

entités de surface telles que celles décrites au § 4.1.4 avec les problèmes stériques associés (cf. **XXVI** et **XXVII**), tandis que LiAlH_4 doit pouvoir réagir selon l'équation 28, par comparaison à son comportement en solution avec un alcool :



avec $n \leq 4$.

Le lavage aux solvants, **c**, correspond à l'étape qui précède le greffage des composés organométalliques. Celui-ci conduit au double de groupements hydroxyle dosés par AlMe_3 , par rapport au traitement **b**. Ce résultat confirme que les traces d'eau sont inévitables dans les solvants "déshydratés" pour la synthèse organométallique, l'alumine ayant un pouvoir déshydratant bien connu. Nous avons rencontré cette même difficulté lors de l'étude de l'interaction des composés de l'étain par spectroscopie IR. Pour cette technique, le greffage par OMCVD a aussi été utilisé.

Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ greffés conduisent, respectivement, à 0,64 et 1,11 Sn nm^{-2} . Le dosage avec AlMe_3 indique qu'il y a des fonctions OH après le greffage. Cependant, à partir de Bu_3SnOMe , 0,51 OH disparaît lorsque 0,64 Sn est fixé, ce qui conduit à une stoechiométrie OH:Sn de 1. Le même raisonnement avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ donne une stoechiométrie OH:Sn de 1,5, c'est-à-dire 3 OH pour 2 Sn. Ainsi, une nucléarité différente de l'espèce adsorbée peut être proposée. Le départ de ligands méthoxo lors du greffage a été mis en évidence par la formation de méthanol dans les solutions de préparation. L'étude TPD a montré la présence de méthanol adsorbé, ce qui sera confirmé par l'étude IR décrite dans le chapitre suivant. La présence de méthanol peut interférer avec le dosage des fonctions Al-OH.

D'autres travaux décrivent la consommation de plus d'un groupement hydroxyle pour le greffage de composés organométalliques sur l'alumine. Chien²²⁴ trouve un rapport OH:V de 2 pour le système $\text{VCl}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ par dosage du chlorure d'hydrogène après réaction à 363 K. Thomas²⁵⁸ donne une valeur OH:Zr de 2 pour $\text{Zr}(\text{benzyl})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ par dosage du toluène. Brenner et Burwell⁵² montrent qu'il y a libération de trois ligands carbonyle (dosage de CO), à 373 K, à partir de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ pour conduire à des espèces $\text{Mo}(\text{CO})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ γ avec une densité de 0,67 Mo nm^{-2} . Toutes les espèces de surface proposées sont de type mononucléaire, l'alumine jouant le rôle de ligand polydentate.

4.2.2. La Silice

La Figure 39 rassemble les résultats des dosages, exprimés en OH nm^{-2} .

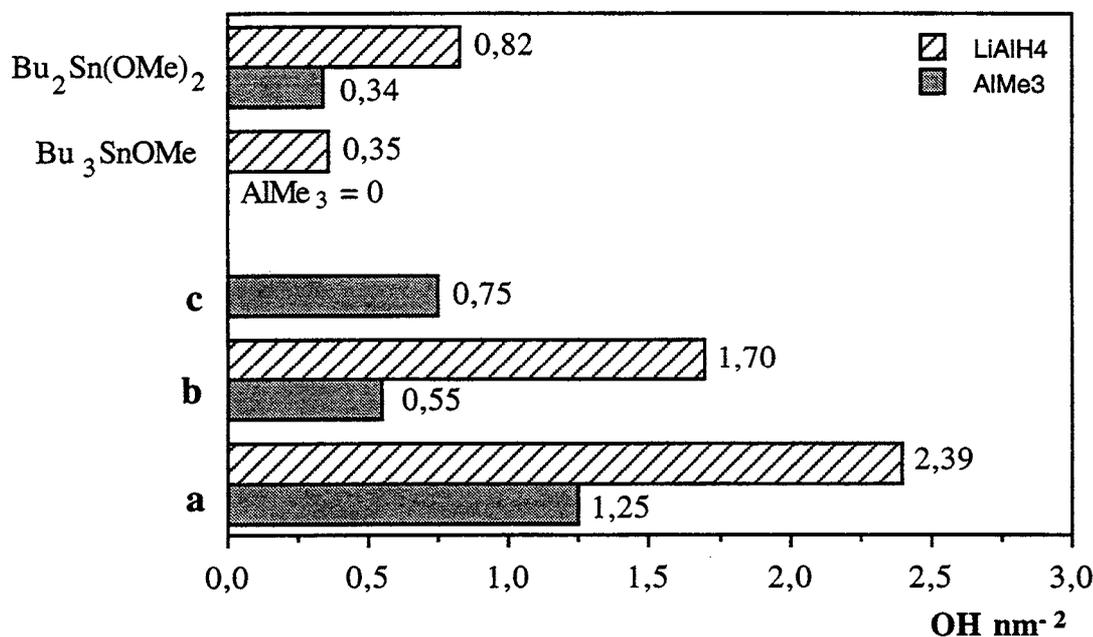


Figure 39. Dosage par AlMe_3 et LiAlH_4 avant et après greffage de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ sur SiO_2 .

Pour la silice traitée sous vide à température ambiante, **a**, le dosage avec AlMe_3 indique une densité de $1,25 \text{ OH nm}^{-2}$, tandis qu'avec LiAlH_4 , elle est de $2,39 \text{ OH nm}^{-2}$. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour la silice hydratée, $\sim 4,6 \text{ OH nm}^{-2}$.²⁵³

Le traitement à 723 K, **b**, conduit, respectivement, à $0,55$ et $1,70 \text{ OH nm}^{-2}$ avec AlMe_3 et LiAlH_4 . La valeur de $1,70 \text{ OH nm}^{-2}$ correspond à celles données, pour la même silice Degussa Aerosil 200, d'une part par Mathias et Wannemacher²⁴⁸ avec LiAlH_4 et par échange avec D_2O (prétraitement à 373 K), et d'autre part par Davydov²⁰⁰ avec CH_3MgI (prétraitement à 723 K). La valeur obtenue avec AlMe_3 est plus faible que celle préalablement publiée avec AlEt_3 : $1,3 \text{ OH nm}^{-2}$, pour un silicagel ($807 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ activé à 823 K).²³⁶ L'analyse thermogravimétrique fournit le dosage le plus total, indépendant de la réactivité chimique et d'effets stériques : $3,43 \text{ OH nm}^{-2}$ pour l'Aerosil ($278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).²²¹ Les valeurs obtenues par dosages chimiques donnent toujours des valeurs inférieures : $2,68 \text{ OH nm}^{-2}$ mesuré avec TiCl_4 (Aerosil $278 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, activé à 673 K), et $1,40 \text{ OH nm}^{-2}$ avec BCl_3 (silicagel).²⁰⁹

Le traitement, c, augmente les groupes OH dosés par AlMe_3 : 0,75 vs 0,55 OH nm^{-2} .

La fixation de Bu_3SnOMe avec la teneur maximale de $1,24 \text{ Sn nm}^{-2}$ fait disparaître tous les groupes dosés par AlMe_3 . L'espèce de surface, **XXIIa**, proposée dans le chapitre précédent, Si-O-Sn(Bu)_3 , conduit à une stœchiométrie OH:Sn de 1. Or la stœchiométrie de 0,75 trouvée ici doit indiquer que tous les sites de greffage ne sont pas dosés, et que la valeur fournie par LiAlH_4 devrait être plus significative. L'effet stérique ne doit pas être le paramètre limitant puisque le fragment $-\text{Sn(Bu)}_3$ est a priori plus encombrant. La fixation de $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ avec la teneur maximale de $1,75 \text{ Sn nm}^{-2}$ conduit à observer des groupes OH dosés aussi bien par AlMe_3 que par LiAlH_4 . En fait, les analyses TPD et IR montrent que ce système est plus compliqué car la présence de ligand méthoxo engendre la formation de méthanol. D'ailleurs, le rapport OH:Sn, voisin de 0,23, ne correspond pas à une relation simple.

4.2.3. La Silice-Alumine

La Figure 40 rassemble les résultats avec la silice-alumine, exprimés en OH nm^{-2} .

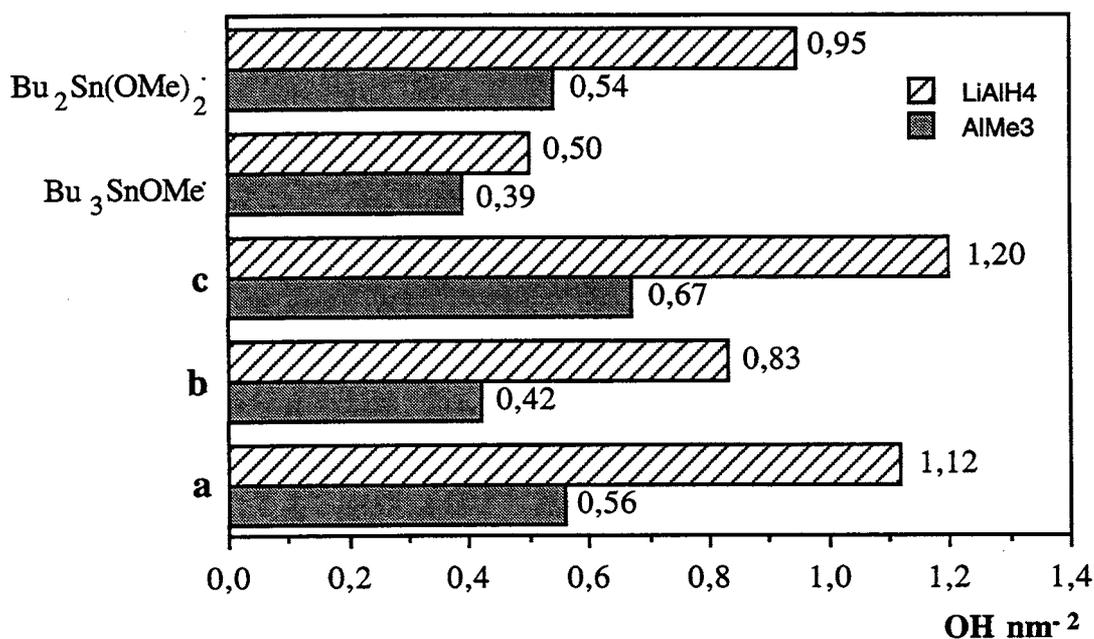


Figure 40. Dosage par AlMe_3 et LiAlH_4 avant et après greffage de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ sur $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le traitement sous vide à température ambiante, **a**, conduit à 0,56 et 1,12 OH nm⁻² avec AlMe₃ et LiAlH₄, respectivement. Les traitements **b** et **c** apportent les mêmes modifications que sur alumine et silice. La bibliographie pour de tels dosages est extrêmement succincte, et concernent des silices-alumines d'aires spécifiques deux fois plus faibles. Hall,²⁵⁶ par échange isotopique, donne 0,8 OH nm⁻² (12,5 % Al₂O₃, 253 m² g⁻¹, activation à 973 K). Sato,²³⁶ en employant AlMe₃, trouve 1,4 OH nm⁻² (343 m² g⁻¹, activation à 823 K). A notre connaissance, il n'y a pas de données concernant LiAlH₄.

Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂ conduisent, respectivement, à 0,76 et 0,74 Sn nm⁻². Les dosages avec AlMe₃ et LiAlH₄ indiquent qu'il y a des fonctions OH après le greffage. Le nombre de groupes OH dosés n'est pas directement associé à la teneur en étain, puisqu'à teneur égale il y a plus d'OH à partir de Bu₂Sn(OMe)₂. Il y aurait plus une corrélation avec le nombre de ligand méthoxo. D'ailleurs l'analyse TPD montre la formation de méthanol.

Cette étude a montré que le nombre de groupes OH mesurés dépend de la molécule sonde employée. Les valeurs obtenues pour les supports seuls sont en accord avec celles déjà publiées. Elles sont plus faibles dès que les organostannanes sont greffés. Les variations observées sur alumine, soit avec AlMe₃, soit avec LiAlH₄, indiquent que l'adsorption de Bu₃SnOMe donne plus de fonctions OH dosables que celle de Bu₂Sn(OMe)₂ : 84 % vs 50 % des OH initiaux. L'effet stérique peut jouer un rôle puisqu'il y a deux fois plus d'étain greffé à partir de Bu₂Sn(OMe)₂. L'opposé est observé avec la silice et la silice-alumine qui comportent une densité beaucoup plus faible de groupes hydroxyle : 0 % vs 45 % et 58 % vs 81 %, respectivement. Ce comportement peut indiquer des différences, soit de structure entre les espèces greffées à partir d'un même précurseur, soit d'effet stérique. En effet, la densité de 0,67 OH nm⁻² trouvée sur la silice-alumine avec AlMe₃ (ou 1,2 avec LiAlH₄) alors que seulement 0,75 Sn nm⁻² est fixé aussi bien à partir de Bu₃SnOMe que de Bu₂Sn(OMe)₂, montrent que tous les groupes hydroxyle initiaux (ou la plupart) réagissent, et que l'espèce de surface formée doit être monomère, du type -O-SnBu₃ ou -O-SnBu₂(OMe). L'encombrement stérique du fragment Bu₃Sn doit se situer au voisinage d'un nm². Sur silice, 0,75 OH nm⁻² dosé par AlMe₃ est trop faible par rapport à 1,3 Sn nm⁻² obtenus à partir de Bu₃SnOMe, mais tous les sites dosés sont consommés. L'étude par TPD montre que le système ne contient plus d'espèces pouvant libérer du méthanol. Une meilleure caractérisation nécessite l'emploi d'une technique directe d'examen de la surface. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude IR.

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE IR
DE Bu_3SnOMe ET $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ GREFFES
SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE**

5.1. INTRODUCTION

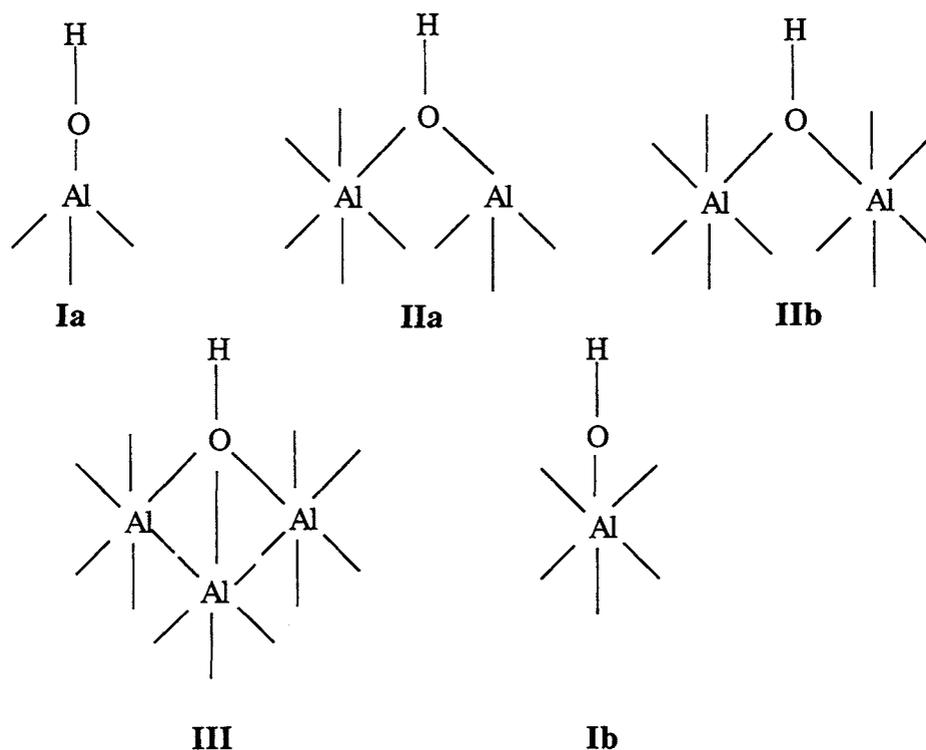
La spectroscopie IR présente deux grands avantages : une simplicité de manipulation et une bonne sensibilité, puisque des concentrations inférieures à 1% peuvent être détectées. La spectroscopie IR en transmission est la technique la plus utilisée à partir d'échantillons pastillés. Toutefois, afin de s'affranchir soit des problèmes de transparence, très courants chez les oxydes généralement employés, soit des propriétés mécaniques de la pastille, d'autres techniques d'échantillonnage, employant des agents de dispersion (KBr ou CsI, par exemple) ou d'enrobage de poudres (Nujol, hexachlorobutadiène, entre autres), peuvent être mises en œuvre.

D'autres dispositifs peuvent être utilisés, mais la plupart exigent des instruments plus sophistiqués et des modifications optiques des spectromètres. Nous pouvons citer : les spectroscopies en mode de réflexion diffuse (DRIFTS), ou interne (ATR et FMIR), d'émission (IRES), photoacoustique (PAS), de déflexion (PBDS) et Raman. La description de chacune de ces techniques, leur principe de mesure, leurs avantages et inconvénients, dépassent le but de ce mémoire, et se trouvent bien décrits dans la bibliographie.²⁵⁹ Ces techniques, bien que possédant quelques inconvénients relatifs aux conditions de mesures (température, gaz réactif, fluorescence, etc.), ont l'avantage de surmonter les problèmes liés à l'échantillonnage, puisque dans la plupart des cas le solide peut être analysé sous forme de poudre, car le principe de la mesure n'est pas basé sur la transmission de la radiation IR.

La spectroscopie IR a été largement utilisée pour la caractérisation des groupements hydroxyle de la surface des oxydes, tout comme leurs interactions avec des molécules adsorbées. Nous ne donnons qu'un bref résumé des travaux publiés sur la caractérisation des groupes OH de l'alumine, de la silice et de la silice-alumine.

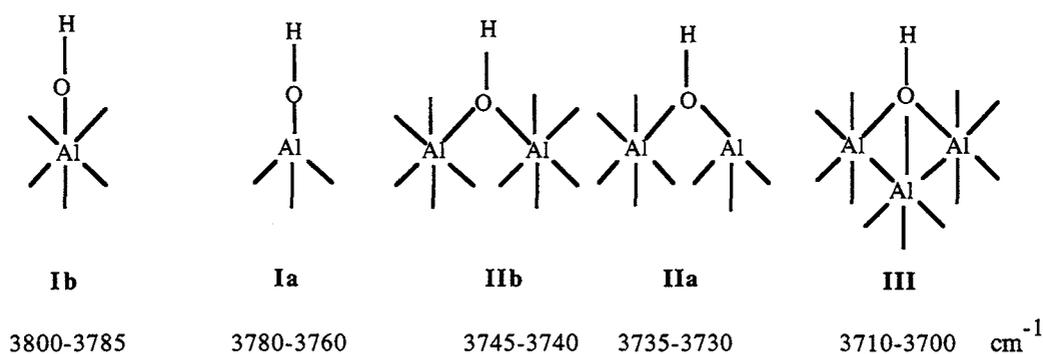
5.1.1. L'Alumine

Les spectres IR de l'alumine γ et η , dans la région des vibrations $\nu(\text{OH})$, ont été largement discutés par Knözinger.^{60,260} Le modèle proposé tient compte de différents plans atomiques en surface, ce qui engendre la formation de cinq groupements OH isolés :



Dans le type **Ia**, le groupement OH terminal se trouve coordonné à un seul cation Al^{3+} tétraédrique, tandis que dans le type **IIa**, un groupement OH pontant est lié à un cation tétraédrique et à un cation octaédrique. Le type **IIb** est un groupement OH qui unit deux cations octaédriques. Dans le type **III**, le groupement OH est coordonné à trois cations dans un environnement octaédrique. Une cinquième possibilité, **Ib**, existe où un groupement OH isolé se trouve lié à un seul cation dans un environnement octaédrique. L'intensité relative de ces espèces varie selon le type d'alumine.²⁶¹ En d'autres termes, elle est fonction de la contribution relative en surface de chaque face du réseau cristallin. Statistiquement, la forme **IIa** est trois fois plus fréquente que **Ia**, de même que **IIb** par rapport à **III**.

La configuration de ces groupements OH détermine leur charge nette, ce qui se traduit par des vibrations $\nu(\text{OH})$ distinctes. Ainsi, la configuration **Ib**, qui a une charge nette de -0,5, absorbe à plus haute fréquence. De même, la configuration **III**, qui exige une charge de +0,5, se trouve à plus basse fréquence. Autrement dit, les groupements OH les plus basiques ont la plus haute fréquence. Ainsi, les gammes observées pour les vibrations $\nu(\text{OH})$ des divers groupes hydroxyle sont les suivantes :



Des calculs de mécanique quantique ont confirmé le modèle de Knözinger.⁷⁰ Ces calculs montrent que l'acidité, estimée à partir des énergies de déprotonation et des charges positives portées par les atomes d'hydrogène, augmente selon la série :



Le même raisonnement peut être appliqué au modèle de Peri (Schéma 2, page 14).²⁶² Le site le plus basique, **A** (quatre ions oxygène autour d'un groupement OH), possède le nombre d'onde le plus élevé (3800 cm⁻¹), tandis que le type **C**, le plus acide, est à 3700 cm⁻¹. Les sites d'acidités intermédiaires, **D**, **B** et **E**, se trouvent respectivement à 3780 cm⁻¹, 3744 cm⁻¹ et 3733 cm⁻¹. Quelques auteurs²⁶¹⁻²⁶³ placent l'espèce la plus acide (**Ib/A**) à des nombres d'ondes inférieurs à 3700 cm⁻¹, aux environs de 3680 cm⁻¹. Le spectre IR de ces groupements est similaire pour toutes les formes d'alumines de transition. Récemment, Zecchina²⁶⁴ a remarqué que ces modèles purement ioniques n'expliquent pas la raison de ces similarités. Il propose alors une description plus simple, basée sur la notion que la vibration $\nu(\text{OH})$ dépend de la coordination de l'atome d'aluminium à la surface. Ainsi, lorsque l'aluminium se trouve dans un environnement tétraédrique (AlPO_4 ou MgAl_2O_4), une seule bande autour de 3800 cm⁻¹ est détectée, tandis que dans un environnement octaédrique (alumine α), une seule bande se trouve à 3730 cm⁻¹. Plusieurs bandes (cinq maximum) sont observées seulement quand il y a un mélange de sites de coordination, c'est-à-dire dans les phases dites de transition : η , γ , δ et θ . Dans cette région du spectre, une bande large, centrée entre 3600-3580 cm⁻¹, peut être observée si de l'eau interagit par liaisons hydrogène avec des groupements hydroxyle ou des atomes d'oxygène du réseau. Il est pratiquement impossible de résoudre toutes ces vibrations.

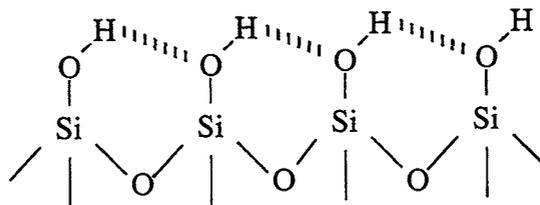
L'analyse de la région dans le proche IR, au-dessus de 4000 cm^{-1} , peut être facilitée en mode de réflexion diffuse, car la sensibilité de détection est améliorée.²⁶⁵ On y trouve des harmoniques $2\nu(\text{OH})$ à $7400\text{-}7200\text{ cm}^{-1}$, et des combinaisons des vibrations d'élongation et de déformation de l'eau adsorbée à $5600\text{-}5100\text{ cm}^{-1}$ et des groupes OH à $4600\text{-}4100\text{ cm}^{-1}$. Pour l'alumine déshydratée à 823 K , les bandes à 7380 , 7315 et 7220 cm^{-1} ont été attribuées aux harmoniques des groupements OH isolés.²⁶⁶

Les modes de vibrations du squelette de l'alumine se trouvent en dessous de 1050 cm^{-1} , l'intensité des bandes augmentant avec le taux de déshydroxylation créé par le traitement thermique.²⁶⁷

5.1.2. La Silice

La plupart des études spectroscopiques avec la silice ont été réalisées avec celles du type Aerosil, en raison de sa facilité de compactage pour la confection de pastilles transparentes. Ses propriétés spectrales ne diffèrent guère de celles des silices précipitées ou des silicagels.

Le spectre de la silice dans la région $4000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ varie considérablement au cours du traitement thermique.^{179,180,268} A température ambiante, le spectre se caractérise par la présence d'une large bande $\nu(\text{OH})$ aux environs de 3500 cm^{-1} et d'une bande fine centrée à 3750 cm^{-1} . La bande large située entre $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ est due aux groupements OH liés par des ponts hydrogène, **XXVIII**, tout comme à de l'eau physisorbée.



XXVIII

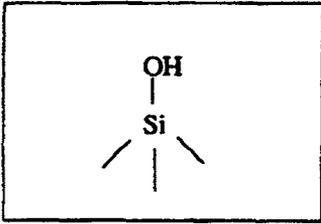
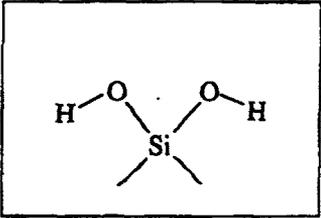
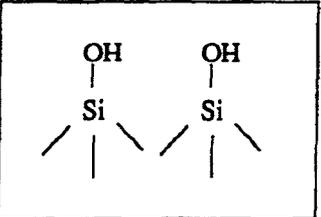
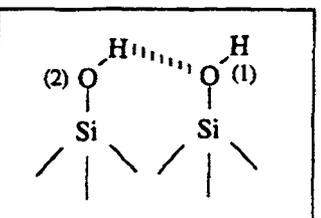
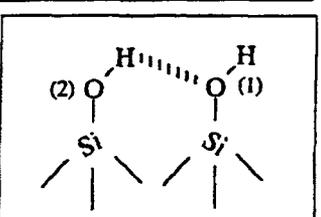
Cette bande diminue nettement avec le traitement thermique. D'ailleurs, Ghiotti et al.²⁶⁹ ont montré qu'une heure de traitement sous vide, à température ambiante, est suffisante pour éliminer l'eau physisorbée.

La bande fine centrée à 3747 cm^{-1} , asymétrique vers les basses fréquences, est attribuée aux groupements OH libres, tant isolés, que géminaux. Il existe beaucoup de controverse quant à l'attribution de cette bande uniquement à des groupements isolés.^{208,270-277} Si l'on compare les vibrations $\nu(\text{OH})$ de Me_3SiOH et de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, celles-ci ne diffèrent que de 2 cm^{-1} .^{278,279} En outre, une étude récente de modélisation *ab initio* confirme que les groupements OH isolés et géminaux sont indiscernables par IR,²⁸⁰ tandis que la RMN ^{29}Si permet leur distinction.²⁸¹⁻²⁸⁴ Cette bande fine devient progressivement plus symétrique au fur et à mesure que la température d'activation augmente de 723 à 1073 K.²⁷⁰ Aux environs de 1273 K, il n'existe plus d'asymétrie du côté des basses fréquences. De même, l'intensité de cette bande dépend du traitement thermique. Le dégazage jusqu'à 873 K engendre son accroissement, par la formation de groupements OH libres, tandis qu'au-delà, et jusqu'à 1173 K, le traitement thermique entraîne sa diminution par réaction de déshydroxylation.^{271,285,286} Plus récemment, Morrow et McFarlan²⁸⁷ ont proposé l'existence de deux types de silanols isolés : l'un vraiment isolé, et l'autre où il y a une faible interaction avec un autre groupement isolé dans le voisinage. Ce dernier type est préférentiellement éliminé lors du traitement thermique au-dessus de 723 K.

Pour le silicagel activé à 875 K sous vide, Roosmalen et Mol²⁸⁸ ont détecté quatre bandes à 3749, 3742, 3720 et $3700\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, attribuées, respectivement, aux groupements silanol isolés, géminaux, vicinaux et associés par des ponts hydrogène, à partir de mesures réalisées à 335 K. Sur Aerosil, la bande centrée entre 3670 et 3650 cm^{-1} est attribuée à des groupements silanol "perturbés", inaccessibles à des molécules telles que BCl_3 , AlCl_3 et D_2O .^{193,209} Ces groupes seraient localisés dans les pores intergranulaires, puisque l'intensité de cette bande augmente avec la pression de pastillage.²⁸⁹ Cette pression peut aussi faire perdre le caractère isolé en créant des interactions de contact.^{181,290} Le pastillage à des valeurs supérieures à 100 MPa, donne une stabilité mécanique à la pastille, permettant des manipulations sans risque de cassure au cours de la mesure IR, de l'activation ou de la déshydratation du support.

Hoffmann et Knözinger²⁹¹ proposent l'attribution suivante pour les différents types de groupements OH sur la silice (Tableau X).

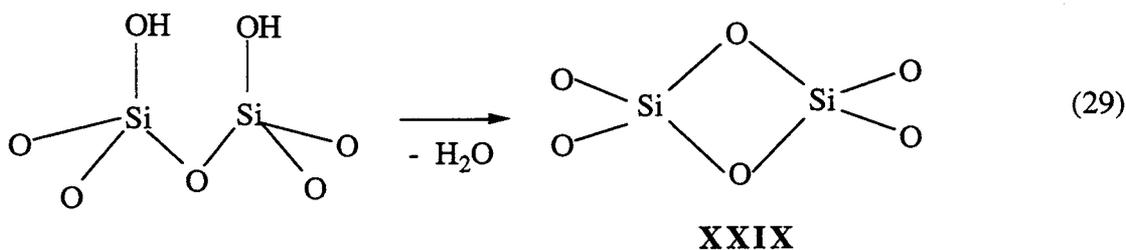
Tableau X. Bandes $\nu(\text{OH})$ des Différents OH sur la Silice.²⁹¹

Structure	Description	$\nu(\text{cm}^{-1})$
	Groupe OH isolé	3749,3
	Groupe OH géminaux	3747,5
	Groupe OH vicinaux non-liés par des ponts hydrogène	3743,5
	Groupe OH vicinaux liés par des ponts hydrogène de façon linéaire	3715 (1) 3510 (2)
	Groupe OH vicinaux liés par des ponts hydrogène de façon non-linéaire	3745 (1) 3645 (2)

L'analyse dans le proche IR (NIR) exige très souvent l'utilisation des techniques de réflexion diffuse, car les intensités des harmoniques et des bandes de combinaison sont, en général, de 20 à 30 fois inférieures aux vibrations fondamentales.²⁶⁵ Le spectre se caractérise par la présence de deux bandes à 5300 et 4520 cm^{-1} . La première correspond à la combinaison $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH}_2)$ de l'eau adsorbée, et la seconde à celle des groupements silanol libres ($\nu(\text{OH})$ 3750 $\text{cm}^{-1} + \delta(\text{SiOH})$ 870 cm^{-1}).^{292,293} Le traitement thermique sous vide, à 723 K, augmente l'intensité de la bande centrée à 4520 cm^{-1} . Récemment, Morrow et McFarlan²⁸⁷ ont réalisé des

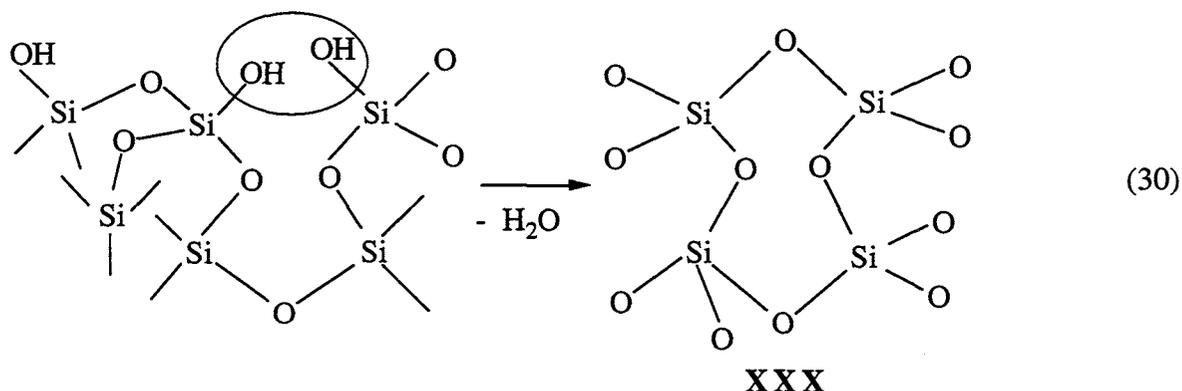
mesures à 82 K, avec une silice Aerosil. Ils ont réussi à observer la résolution de cette bande en deux bandes à 4580 et 4510 cm^{-1} , attribuées à deux espèces silanols. L'une correspond à la combinaison des bandes $\nu(\text{OH})$ 3740 cm^{-1} + $\delta(\text{SiOH})$ 840 cm^{-1} et la seconde, à la combinaison $\nu(\text{OH})$ 3750 cm^{-1} + $\delta(\text{SiOH})$ 760 cm^{-1} .

Au-dessous de 2000 cm^{-1} , se trouvent les vibrations associées au squelette de la silice et aux groupements siloxane de surface.²⁹⁴⁻²⁹⁹ Peu de travaux ont été réalisés dans la région au-dessous de 1300 cm^{-1} , car la silice est opaque à la radiation IR entre 1300-1000 cm^{-1} et 950-800 cm^{-1} , étant donné les modes de vibration du squelette.^{204,300-304} La substitution ^{29}Si - ^{30}Si a démontré que l'atome de silicium est plus engagé dans la vibration à 800 cm^{-1} que dans celle à 1100 cm^{-1} ,^{301,305} de sorte que cette dernière correspond plutôt au mouvement de l'atome d'oxygène (l'atome le plus léger) pour l'élongation asymétrique du fragment Si-O-Si.³⁰⁵ Un certain degré de transmission est obtenu pour des pastilles très fines contenant de 2,0 à 0,5 mg cm^{-2} , ce qui permet de voir les vibrations d'élongation $\nu(\text{Si-OH})$ à 980 cm^{-1} (OH isolés) et 935 cm^{-1} (OH géminaux), les vibrations de déformation dans le plan, $\delta(\text{SiOH})$ à 900-760 cm^{-1} (OH géminaux) et 760 cm^{-1} (OH isolé), et en dehors du plan, $\delta(\text{O-Si-OH})$ entre 700 et 550 cm^{-1} . Dans cette région, il y a encore deux bandes à 908 cm^{-1} et 873 cm^{-1} lorsque la silice est activée au-delà de 773 K. Ces bandes correspondent à des sites ayant une acidité de Lewis forte, mise en évidence par des molécules sondes telles que la pyridine et la triméthylamine.²⁸⁶ Ces sites sont éliminés par adsorption dissociative de l'eau, du méthanol et de l'ammoniac.^{271,306} Ils ont été attribués, par Morrow et Cody,³⁰⁶ à des structures très tendues à quatre chaînons, **XXIX**, formées par déshydroxylation, ce qui engendre un déplacement des modes vibrationnels Si-O vers des hautes fréquences, par rapport à ceux observés pour le squelette de la silice.³⁰⁷



La détection des bandes à 908 et 873 cm^{-1} , à partir de 873 K, est accompagnée de la disparition des bandes des silanol isolés.

Hair³⁰⁸ a démontré par IR que le taux de déshydroxylation est intimement lié à la distance et au nombre de liaisons hydrogène entre les silanols, de telle façon qu'à basse température, < 773 K, la déshydroxylation engendre la formation de cycles, à huit chaînons, non tendus, similaires à ceux présents au sein de la silice (XXX).³⁰⁸



Les sites XXIX sont capables de subir une hydratation réversible, alors que les sites XXX sont hydrophobes.³⁰⁹ Un modèle récent décrit les sites XXIX comme des défauts de surface constitués de tétraèdres liés par une arête,^{84,310} ce qui a été mis en évidence en mode de réflexion.³¹¹

Enfin, dans la région de l'infrarouge lointain, la silice est transparente de 300 cm^{-1} à 10 cm^{-1} . Les modes de torsion suivants des groupements OH y sont détectés : $\tau(\text{SiOH})$ à 148 cm^{-1} (OH géminaux) et à 127 cm^{-1} (OH isolé).^{306,312}

5.1.3. La Silice-Alumine

Dans la région des vibrations $\nu(\text{OH})$, le spectre de la silice-alumine se caractérise par la présence de quatre bandes centrées à 3735 , 3680 , 3650 et 3617 cm^{-1} . La première de ces bandes est la plus intense. C'est la seule qui persiste après des traitements thermiques supérieurs à 723 K . Cette vibration, à l'instar de celle du silanol isolé chez la silice, est attribuée aux groupements Si-OH.³¹³ Les trois autres bandes sont associées aux groupements hydroxyle à l'intérieur des pores, qui ne s'échangent pas avec D_2O et ne forment pas de liaisons hydrogène avec l'ammoniac.³¹⁴ Peri³¹⁵ a remarqué que la bande centrée à 3660 cm^{-1} peut être présente ou absente dans le spectre de la silice-alumine, en fonction de la composition et de la

densité des groupements hydroxyle sur le support. Des travaux par réflexion diffuse, dans la région du proche infrarouge (NIR), attribuent la bande à 4565 cm^{-1} à la combinaison des modes $\nu(\text{OH})$ 3745 cm^{-1} et $\delta(\text{SiOH})$ 820 cm^{-1} pour une silice-alumine ayant 80 % en silice.³¹⁶

5.2. RESULTATS

Dans notre travail, l'étude des systèmes greffés a été réalisée par spectroscopie IR en transmission. Le support (alumine, silice ou silice-alumine) est d'abord pastillé, puis placé dans une cellule permettant des traitements *in situ* (voir Partie Expérimentale), activé thermiquement, et enfin les organostannanes, Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, sont introduits en solution ou en phase vapeur. L'étude des spectres IR en fonction de traitements thermiques, a été réalisée pour caractériser la réaction de surface, en complément de l'analyse TPD. Dans la plupart des cas, les paliers de température, jusqu'à 723 K, sont d'une heure sous vide. Les résultats sont présentés par support. De plus, la réactivité des espèces adsorbées vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol a été abordée. Elle est développée au Chapitre 7 pour une meilleure comparaison avec les systèmes solubles

5.2.1. L'Alumine

L'alumine est traitée sous vide à 723 K préalablement à l'adsorption des organostannanes. L'analyse IR est réalisée entre 4000 et 1300 cm^{-1} . Des essais de mesures dans la région 7900 - 4000 cm^{-1} se sont soldés par des échecs, étant donné le rapport signal sur bruit important. D'ailleurs, la plupart des travaux dans le proche IR utilisent la technique de réflexion diffuse.

Afin de s'approcher le plus possible des conditions de préparation des systèmes greffés, l'organostannane a été introduit en solution sur la pastille en concentrations ne dépassant pas la teneur maximale d'étain déterminée par les isothermes d'adsorption (Chapitre 2). L'introduction de la solution sur la pastille est suivie de l'évaporation du solvant (CH_2Cl_2). Toutefois, la mise sous argon de la cellule conduit à modifier la région $\nu(\text{OH})$ du support par l'apport de traces d'eau. Par conséquent, le dépôt en phase vapeur (OMCVD) a aussi été réalisé. Les résultats obtenus selon ces deux préparations sont discutés ci-après.

5.2.1.1. Adsorption et Stabilité Thermique de Bu_3SnOMe

Par rapport au spectre de Bu_3SnOMe pur (film) dans les régions $\nu(CH)$ et $\delta(CH)$, le spectre après adsorption sur alumine (Figure 41) indique la disparition de la bande à 2791 cm^{-1} associée à la présence du ligand méthoxo, alors que les bandes des ligands butyle sont toujours présentes.

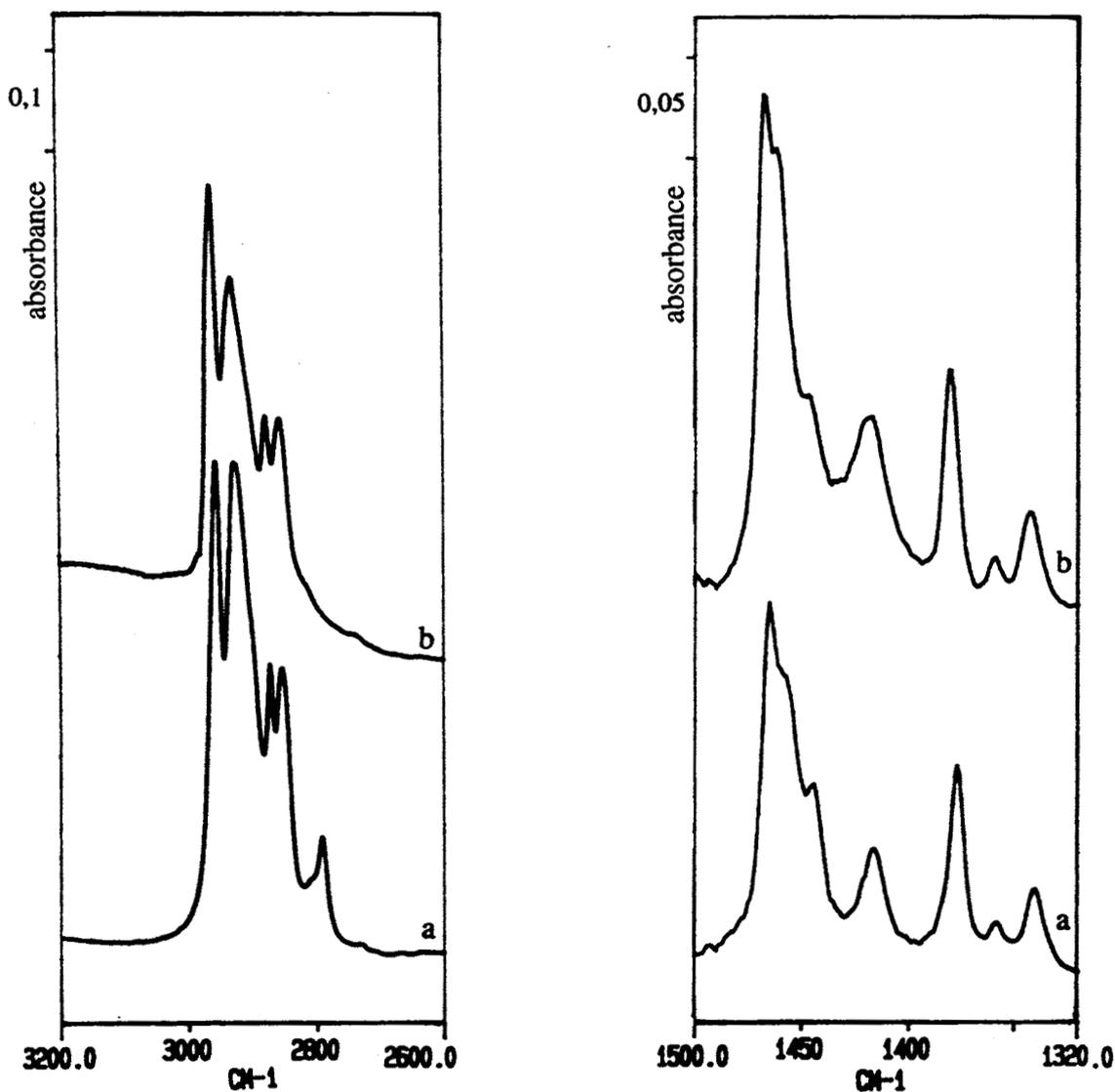


Figure 41. Spectres IR dans les régions $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ et $1550\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ de :
 (a) Bu_3SnOMe (film), (b) Bu_3SnOMe/Al_2O_3 (1,42 % Sn).

Les vibrations $\nu(\text{CH})$ des ligands butyle présentent un léger déplacement hypsochrome de 4 cm^{-1} (Tableau XI). Le même comportement est constaté dans la région $\delta(\text{CH})$, où ces modes sont déplacés de 1 à 3 cm^{-1} . La vibration asymétrique $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ à $2928\text{-}2930 \text{ cm}^{-1}$, tout comme la déformation $\delta(\text{H}_2\text{C-Sn})$ à 1420 cm^{-1} , ne subissent aucune modification.

Tableau XI. Vibrations $\nu(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH})$ de Bu_3SnOMe et de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

$\text{Bu}_3\text{SnOMe} (\text{cm}^{-1})$	$\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{cm}^{-1})$	Modes ³¹⁷
2956	2961	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2928	2930	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2872	2878	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)^*$
2853	2857	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)^*$
2791	-	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
1465	1468	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
1444	1444	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1420	1420	$\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$
1377	1380	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

* résonance de Fermi entre $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$ et $2\delta(\text{CH}_n)$

En ce qui concerne l'alumine, son spectre après activation à 723 K est représenté sur la Figure 42 (spectre **a**). En accord avec la bibliographie, quatre bandes $\nu(\text{OH})$ centrées à 3790, 3770, 3726 et 3676 cm^{-1} se distinguent. La mise sous argon de la cellule (spectre **b**) donne une bande supplémentaire, large, au-dessous de 3600 cm^{-1} , accompagnée d'une autre à 1634 cm^{-1} , correspondant à la présence d'eau, mais la région des groupes hydroxyle n'est pas perturbée. Il pourrait alors s'agir d'eau adsorbée sur des sites acides de Lewis. L'introduction du composé Bu_3SnOMe en solution, suivie de vide dynamique à température ambiante, modifie les bandes OH caractéristiques du support (spectre **c**), alors qu'apparaissent les bandes $\nu(\text{CH})$ des ligands. Un traitement sous vide à 348 K (spectre **d**) diminue le massif OH, laissant entrevoir trois bandes à 3710, 3643 et 3570 cm^{-1} . L'analyse TPD indiquait la désorption de méthanol dans ce domaine de température.

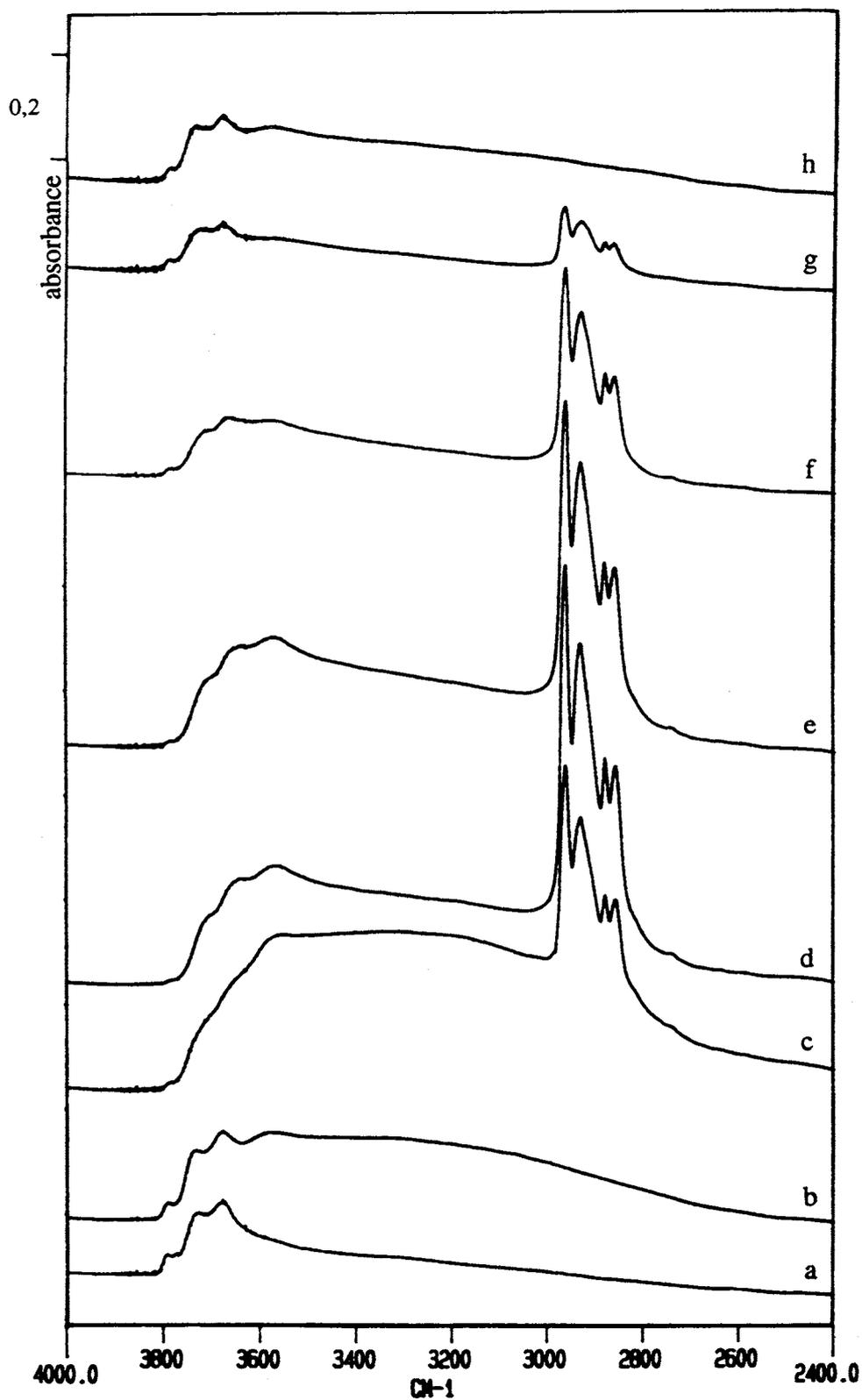


Figure 42. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,42 % Sn) dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$: (a) Al_2O_3 sous vide, (b) sous argon à 298 K, (c) addition de Bu_3SnOMe en solution à 298 K, puis vide à 298 K, (d) 348 K, (e) 383 K, (f) 483 K, (g) 583 K, (h) 723 K.

L'intensité des bandes des groupements butyle commence à diminuer au-delà de 383 K (Figure 42, spectres f-g), les analyses TPD montrant la libération de *n*-butane. Aux environs de 483 K (spectre f), le méthanol n'est pratiquement plus détecté en TPD, et le massif OH diminue d'intensité donnant quatre bandes centrées à 3745, 3725, 3662 et 3589 cm^{-1} . A 723 K (spectre h), il n'y a plus de vibrations $\nu(\text{CH})$, mais il y reste des bandes $\nu(\text{OH})$ qui sont centrées à 3784, 3732 et 3671 et 3574 cm^{-1} , comme sur l'alumine avant l'adsorption de l'organostannane. Les intensités sont identiques, sauf pour celle à 3784 cm^{-1} qui a diminué de 33 %. Rappelons-nous que dans l'intervalle de température des spectres g et h, plus précisément à partir de 603 K, l'analyse TPD indique la prédominance des butènes, par rapport au *n*-butane, ce qui coïncide avec la régénération des groupements hydroxyle de la surface.

Dans le domaine des vibrations $\delta(\text{CH})$, 1550-1300 cm^{-1} , l'évolution de l'intensité des bandes suit celle des $\nu(\text{CH})$, sans variation de position.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la technique de dépôt en phase vapeur (OMCVD) permet de surmonter les problèmes liés à la mise sous argon du système. De plus, cette technique permet aisément le suivi de la fixation de l'organostannane par admissions successives, jusqu'à la consommation totale des sites d'ancrage. La Figure 43 représente le dépôt de Bu_3SnOMe sur l'alumine, en quantités croissantes.

Une première adsorption (spectre b) donne des bandes $\nu(\text{CH})$ mal résolues à 2959, 2940, 2879, 2852 et 2825 cm^{-1} . Celle correspondant à la vibration du ligand OMe à 2791 cm^{-1} a disparu. La consommation du ligand méthoxo donne du méthanol, qui doit aussi interagir avec la surface donnant naissance au massif $\nu(\text{OH})$ large.

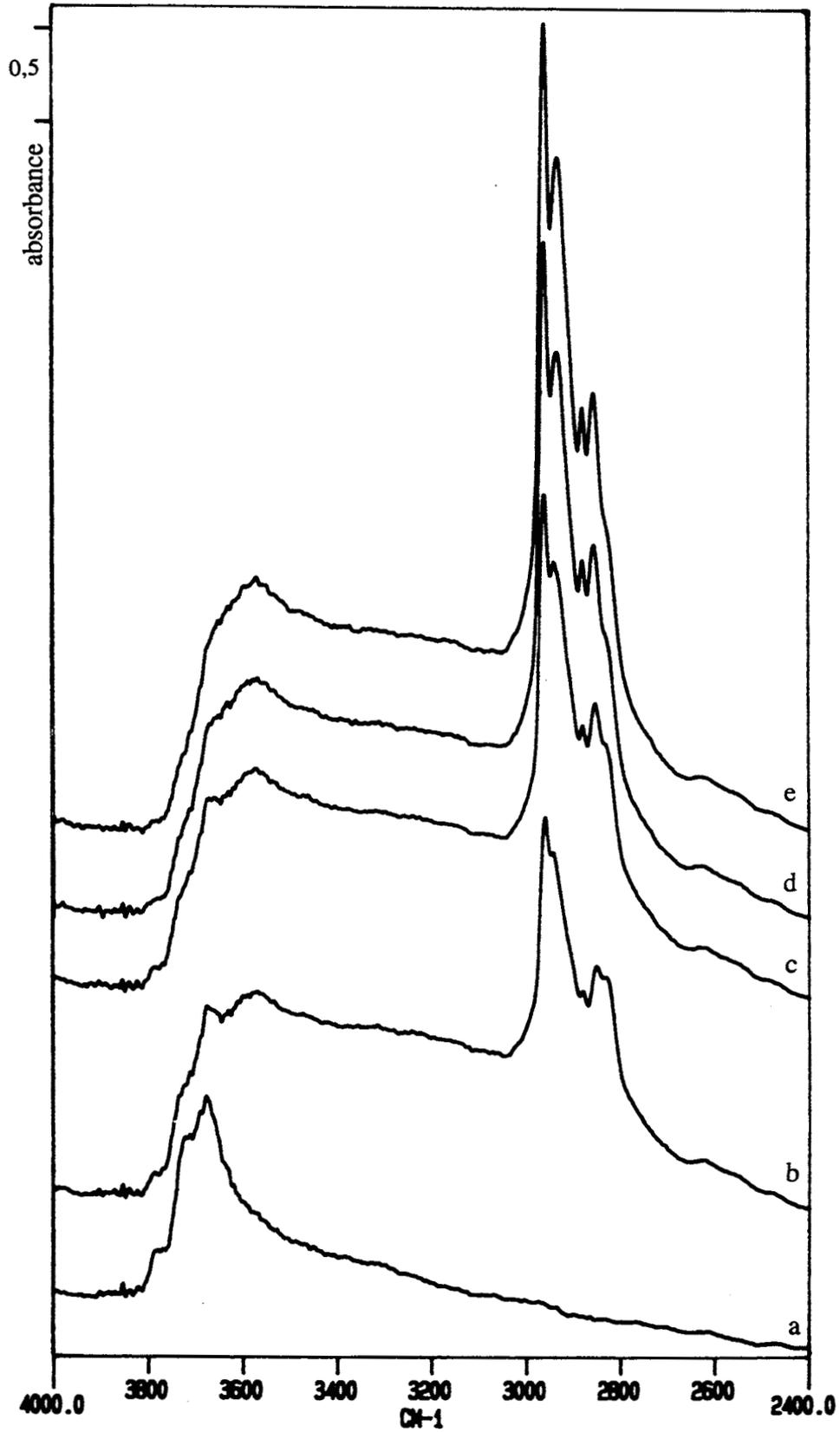
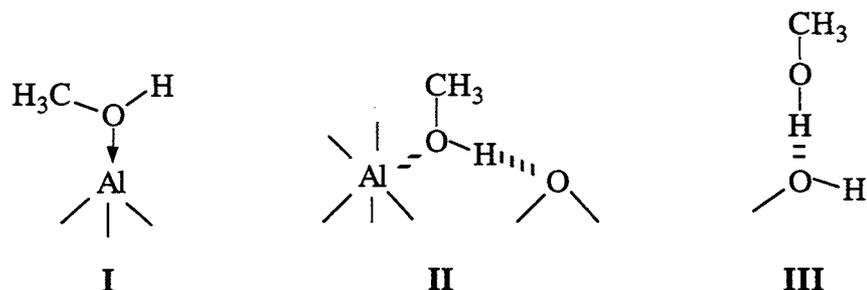


Figure 43. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
(a) Al_2O_3 sous vide, (b)-(e) dépôt croissant de Bu_3SnOMe (teneur finale : 1,40 % Sn).

Busca et Lavalley³¹⁸ ont étudié l'adsorption de méthanol sur alumine δ . A faible taux de recouvrement, deux espèces irréversibles, **I** et **II**, sont caractérisées par les paires de bandes $\nu(\text{CH})$ 2960-2850 cm^{-1} et 2944-2825 cm^{-1} , respectivement. L'espèce **II** augmente avec le taux de recouvrement. Une troisième espèce (**III**), réversible, est encore proposée, pour des quantités supérieures de méthanol ($\nu(\text{CH})$ 2940-2825 cm^{-1}).



Les valeurs obtenues pour le spectre **b** (Figure 43) se trouvent très proches de celles du méthanol adsorbé. On peut attribuer les bandes 2959 et 2852 cm^{-1} à l'espèce **I**, et les bandes 2940 et 2825 cm^{-1} , à l'espèce **II**. Néanmoins, les ligands butyle contribuent aussi à l'observation des bandes $\nu(\text{CH})$, ce qui explique la plus haute intensité pour les bandes à 2959 et 2940 cm^{-1} .

Lorsque la teneur en étain augmente, les spectres **d** et **e** sont similaires à celui de la Figure 42c, avec en plus un épaulement à 2821 cm^{-1} dû à un fragment OMe correspondant à du méthanol adsorbé sous forme **II** et non pas à un ligand méthoxo. Un traitement thermique élimine cet épaulement entre 383 et 483 K, domaine de température correspondant à l'apparition de méthanol par TPD. A des températures supérieures, l'évolution des spectres est semblable à celui du système de la Figure 42.

La Figure 43 montre aussi la consommation préférentielle des groupements OH les plus basiques. Les sites les plus acides, à 3680 cm^{-1} , ne semblent pas interagir dans les premières étapes (spectres **b** et **c**). Le dépôt est encore accompagné, depuis le début, par la formation d'une bande large en dessous de 3600 cm^{-1} , en raison de l'existence de méthanol adsorbé sous forme **II**. Cette espèce n'est pas détectée lorsque Bu_3SnOMe est introduit en solution, car les sites responsables de l'adsorption doivent être bloqués par de l'eau. C'est la seule différence que nous observons.

5.2.1.2. Adsorption et Stabilité Thermique de $Bu_2Sn(OMe)_2$

L'introduction du composé $Bu_2Sn(OMe)_2$ en solution, suivie de vide dynamique à température ambiante, donne le spectre **c** de la Figure 44. Des ligands butyle sont présents, et à l'instar du système Bu_3SnOMe/Al_2O_3 , les bandes $\nu(CH)$ et $\delta(CH)$ de $Bu_2Sn(OMe)_2$ adsorbé subissent de légers déplacements hypsochromes par rapport à $Bu_2Sn(OMe)_2$ pur (Tableau XII).

Tableau XII. Vibrations $\nu(CH)$ et $\delta(CH)$ de $Bu_2Sn(OMe)_2$ et $Bu_2Sn(OMe)_2/Al_2O_3$.

$Bu_2Sn(OMe)_2$ (cm^{-1})	$Bu_2Sn(OMe)_2/Al_2O_3$ (cm^{-1})	Modes ³¹⁷
2957	2961	$\nu_{as}(CH_3)$
2925	2931	$\nu_{as}(CH_2)$
2872	2878	$\nu_s(CH_3)^*$
2856	2860	$\nu_s(CH_2)^*$
2799	2813	$\nu_s(OCH_3)^*$
2778	-	$\nu_s(OCH_3)^*$
1465	1467	$\delta_a(CH_3)$
1444	1444	$\delta_s(CH_3)$
1418	1417	$\delta(CH_2-Sn)$
1377	1380	$\delta_s(CH_3)$

* résonance de Fermi entre $\nu_s(CH_n)$ et $2\delta(CH_n)$

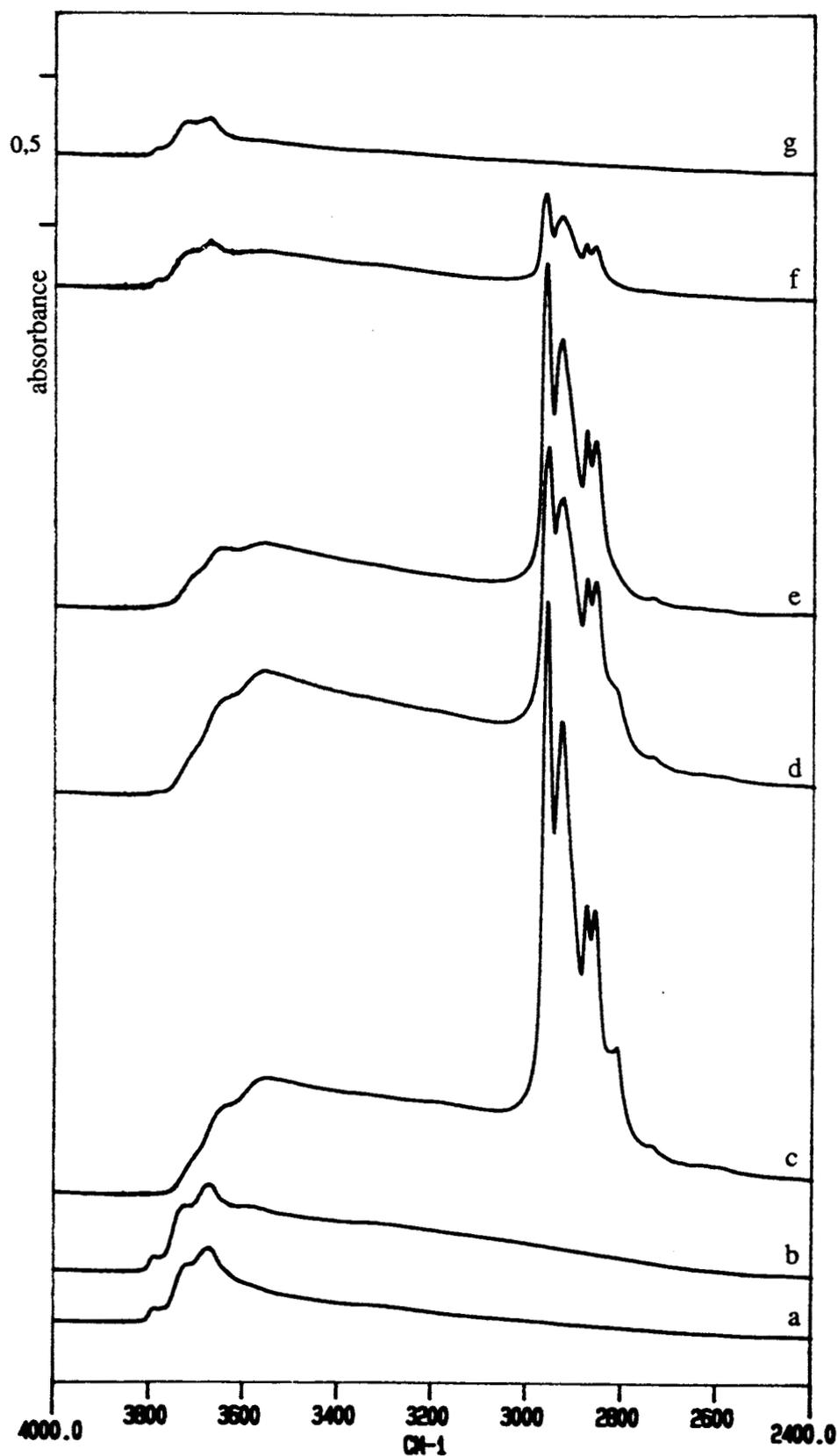
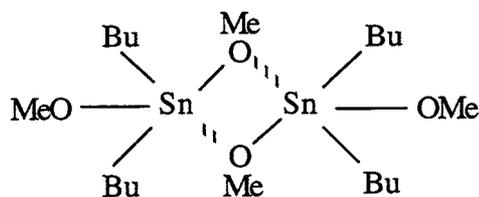


Figure 44. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,03 % Sn) dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$: (a) Al_2O_3 sous vide, (b) sous argon à 298 K, (c) addition de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en solution à 298 K puis vide à 298 K, (d) 483 K, (e) 583 K, (f) 673 K, (g) 723 K.

D'autre part, l'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et les traitements thermiques ultérieurs conduisent aux mêmes modifications de la région $\nu(\text{OH})$ que dans le cas de Bu_3SnOMe (Figure 42). D'ailleurs, les courbes TPD sont très ressemblantes (Figure 15). A 483 K, les bandes $\nu(\text{CH})$ ont déjà une intensité plus faible (Figure 44, spectre **d**), et elles disparaissent au-delà de 673 K (spectres **f-g**). Cela s'accompagne de la régénération partielle des groupements hydroxyle à 3787, 3723 et 3676 cm^{-1} .

Plus intéressant est la présence d'une bande à 2813 cm^{-1} , caractéristique d'un ligand méthoxo, qui est encore présent à 483 K (spectres **c-d**) et disparaît à 583 K (spectre **e**). Le composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ se trouve sous la forme dimère (**XXXI**), même en solution.¹³⁹



XXXI

Nous avons examiné l'évolution de son spectre entre l'état pur et dilué dans CH_2Cl_2 . Etant donné l'absorption du solvant entre 3000 et 2900 cm^{-1} , les spectres sont présentés seulement dans la région 2885-2700 cm^{-1} (Figure 45). Pour la solution initiale, le spectre **a** montre deux bandes dues aux ligands méthoxo à 2825 et 2799 cm^{-1} vs 2800 et 2778 cm^{-1} en film. Des dilutions croissantes engendrent la diminution (spectre **b**), puis la disparition (spectre **c**) de la bande à 2825 cm^{-1} , qui est donc attribuée aux ligands OMe pontants. La bande initialement à 2799 cm^{-1} se déplace à 2804 cm^{-1} (spectre **c**) ; elle est due aux ligands OMe terminaux. Cette attribution est confortée par le fait que la présence d'atomes d'oxygène, d'azote ou de soufre, dotés de paires d'électrons libres, perturbe les vibrations $\nu(\text{CH})$ des fragments $-\text{OCH}_n$, $>\text{NCH}_n$ et $-\text{SCH}_n$. Le mode asymétrique, $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_n)$, est dans la région normale (2962-2872 cm^{-1}), mais le mode symétrique, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$ couplé avec $2\delta(\text{CH}_n)$, se déplace à plus basse fréquence.³¹⁹ Plus forte sera l'interaction avec une paire libre, plus fort sera le déplacement bathochrome. Ainsi, en considérant les deux bandes associées aux ligands méthoxo, 2825 et 2799 cm^{-1} , la dernière caractérise une perturbation plus importante de l'atome d'oxygène, c'est-à-dire de celui provenant d'un ligand méthoxo terminal. Le déplacement hypsochrome de 5 cm^{-1} , avec la dilution, pour le ligand méthoxo terminal a lieu aussi avec la dilution du méthanol dans les mêmes conditions (4 cm^{-1}).

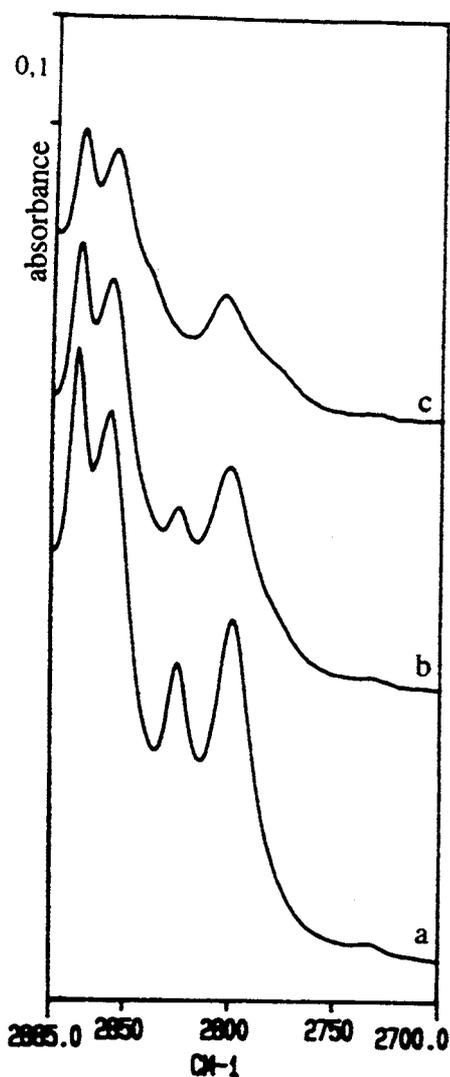


Figure 45 : Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ dans CH_2Cl_2 , en dilution croissante :
 (a) $4,0 \text{ mmol cm}^{-3}$, (b) $1,3 \text{ mmol cm}^{-3}$, (c) $0,8 \text{ mmol cm}^{-3}$.

Cette étude montre que le ligand méthoxo responsable de la bande à 2813 cm^{-1} , après l'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur l'alumine, doit être en interaction.

Le dépôt progressif de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en phase vapeur, nous indique, de nouveau, que les sites OH les plus basiques de l'alumine réagissent préférentiellement (Figure 46). Une première adsorption donne deux bandes $\nu(\text{CH})$, larges, vers 2956 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} . Le même raisonnement employé pour $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut être appliqué ici : le greffage est accompagné de la formation de méthanol, qui s'adsorbe sur les sites acides de Lewis.

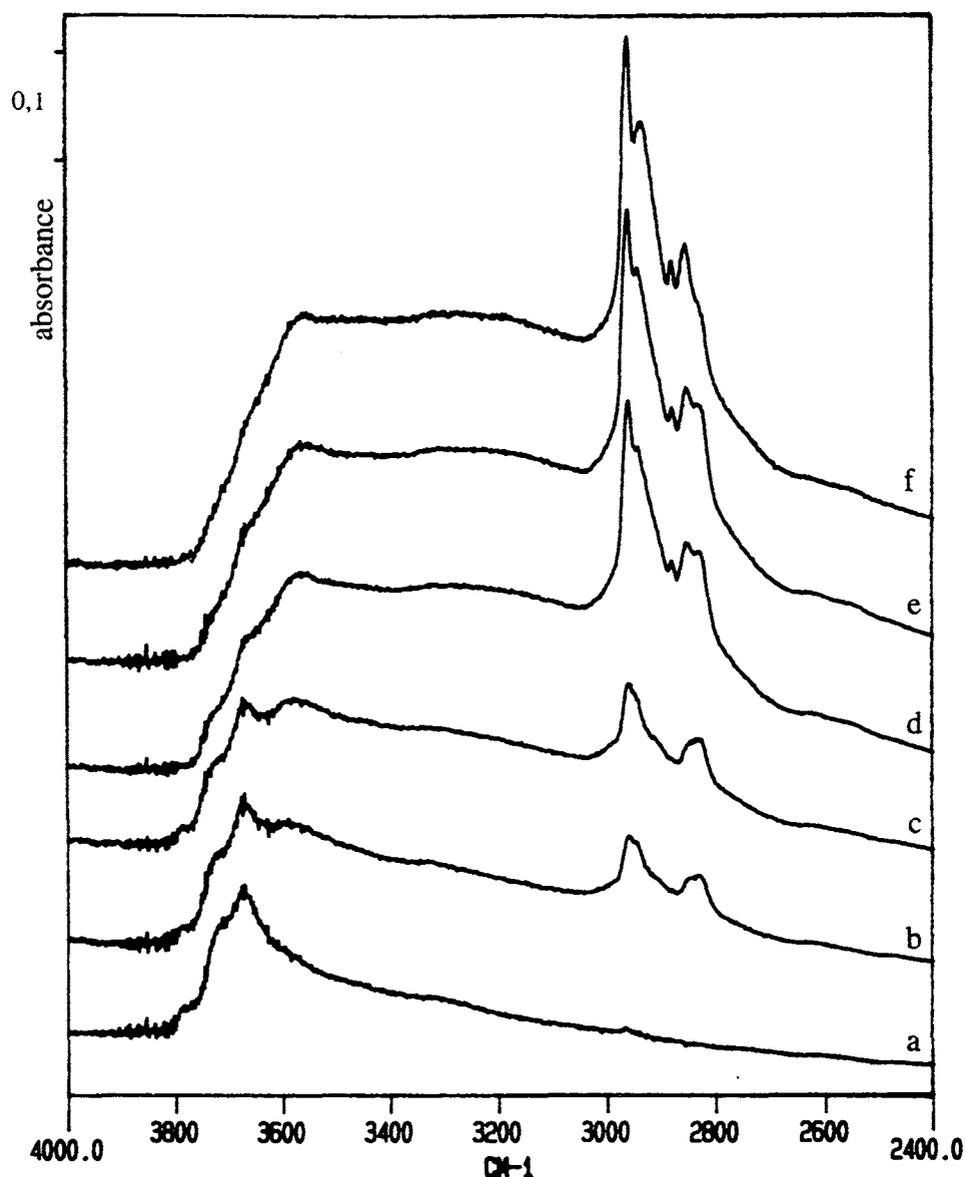


Figure 46. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
 (a) Al_2O_3 sous vide, (b)-(e) dépôt croissant de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (teneur finale : 0,8 % Sn).

Le dépôt d'une teneur plus élevée entraîne l'apparition plus nette de cinq bandes $\nu(\text{CH})$ à $2960, 2934, 2880, 2854$ et 2826 cm^{-1} (spectres d-e). L'espèce finale (spectre f) possède cette dernière bande comme épaulement, comme dans le cas de Bu_3SnOMe , et doit correspondre à la présence de méthanol adsorbé (espèce II, page 117). Les bandes caractéristiques de ligands méthoxo ont disparu. Il est important de noter que la teneur finale sur cet échantillon est de 0,8 %, ce qui est loin de la saturation ($\sim 2\%$). Autrement dit, il semble que l'adsorption de faibles

quantités d'organostannane, c'est-à-dire dans des conditions où le rapport OH:Sn est grand, implique la consommation des deux ligands alcoxo.

Au cours du traitement thermique ultérieur (Figure 47), les bandes $\nu(\text{CH})$ des ligands butyle ont disparu, laissant seulement l'empreinte digitale de méthanol adsorbé sur l'alumine. A la fin du traitement thermique, 30 % des groupements OH initiaux sont régénérés.

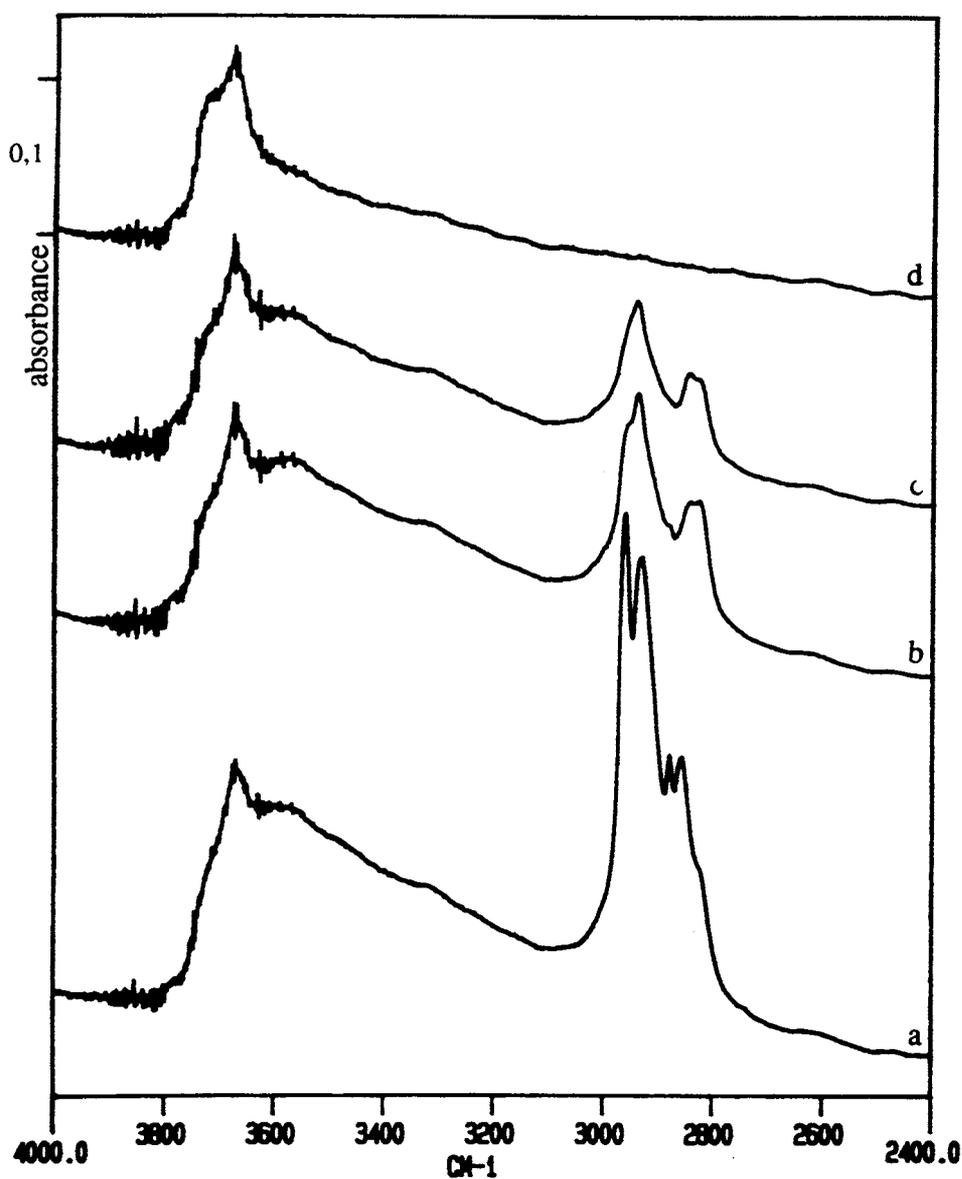


Figure 47. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,30 % Sn, dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$: (a) dépôt par OMCVD à 298 K puis vide à 383 K, (b) 593 K, (c) 673 K, (d) 723 K.

5.2.2. La Silice

La silice est traitée sous vide à 723 K préalablement à l'adsorption de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$. L'analyse de l'interaction a été réalisée dans les mêmes conditions que celles avec l'alumine. De plus, la région $6000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ a été examinée, ce qui a permis la détection des bandes dues à des combinaisons de vibrations fondamentales. Contrairement au cas de l'alumine, la mise sous argon de la cellule n'engendre pas de modifications des bandes $\nu(\text{OH})$.

5.2.2.1. Adsorption et Stabilité Thermique de Bu_3SnOMe

Les spectres sont discutés successivement pour les trois régions suivantes : $4000\text{-}2400$, $1550\text{-}1300$ et $6000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

La Figure 48 représente le spectre résultant de l'interaction du complexe Bu_3SnOMe avec la silice à température ambiante, dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$. L'adsorption engendre clairement la consommation des groupements hydroxyle isolés à 3747 cm^{-1} , laissant une bande à 3684 cm^{-1} dans la région des groupements hydroxyle situés à l'intérieur des pores et inaccessibles à la plupart des réactifs (spectres **a-b**).²⁹⁰ D'ailleurs, le spectre différence **c** confirme que cette bande à 3684 cm^{-1} n'est pas modifiée par l'adsorption de l'organostannane. Entre 3000 et 2800 cm^{-1} , les vibrations associées aux groupements butyle sont présentes. Aucune bande liée à l'adsorption de méthanol n'est détectée, en accord avec l'analyse TPD.

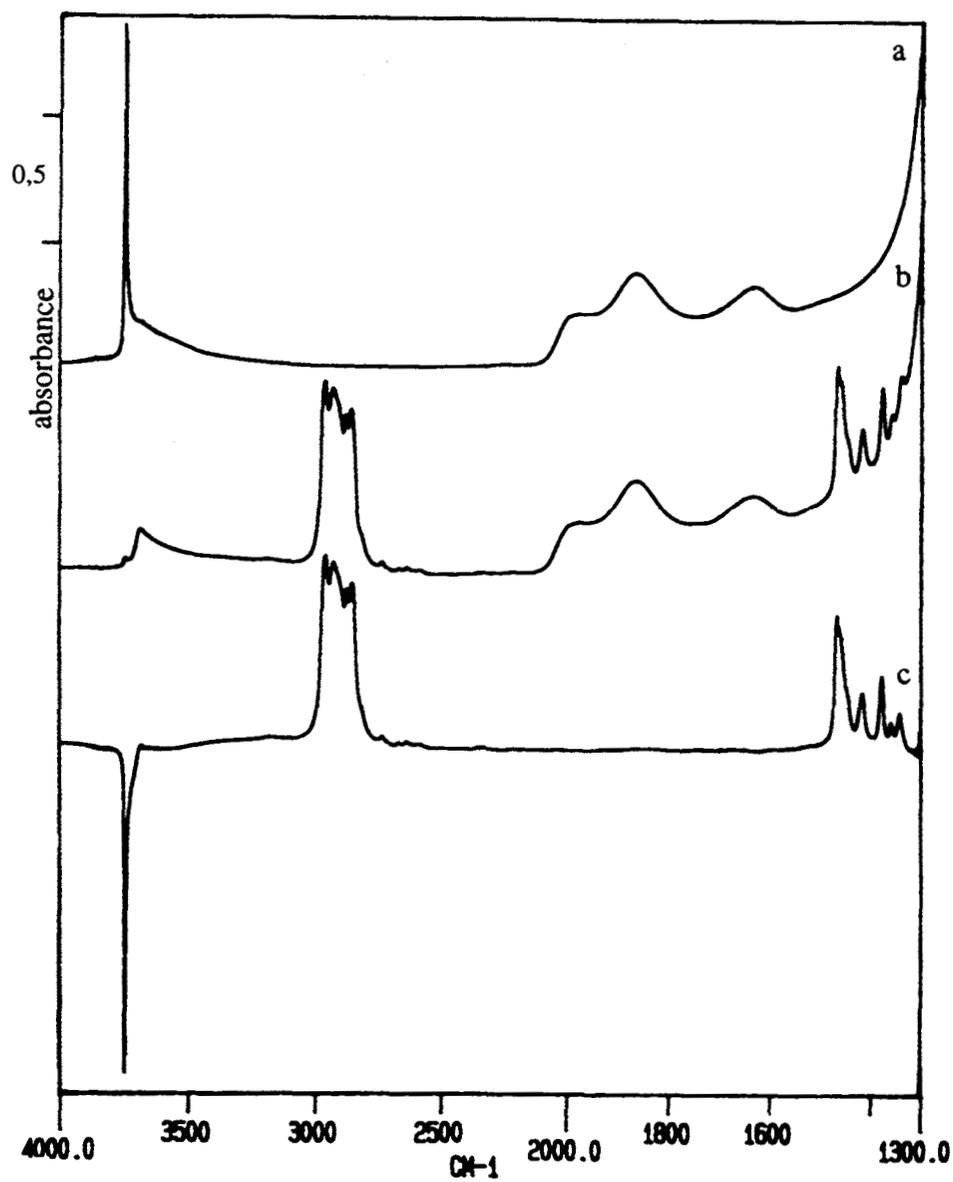


Figure 48. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (3,2 % Sn) dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
(a) SiO_2 sous vide, (b) addition de Bu_3SnOMe en solution à 298 K puis vide à 298 K,
(c) spectre différence b-a.

La bande du ligand méthoxo, à 2794 cm^{-1} , est absente comme le montre mieux la Figure 49.

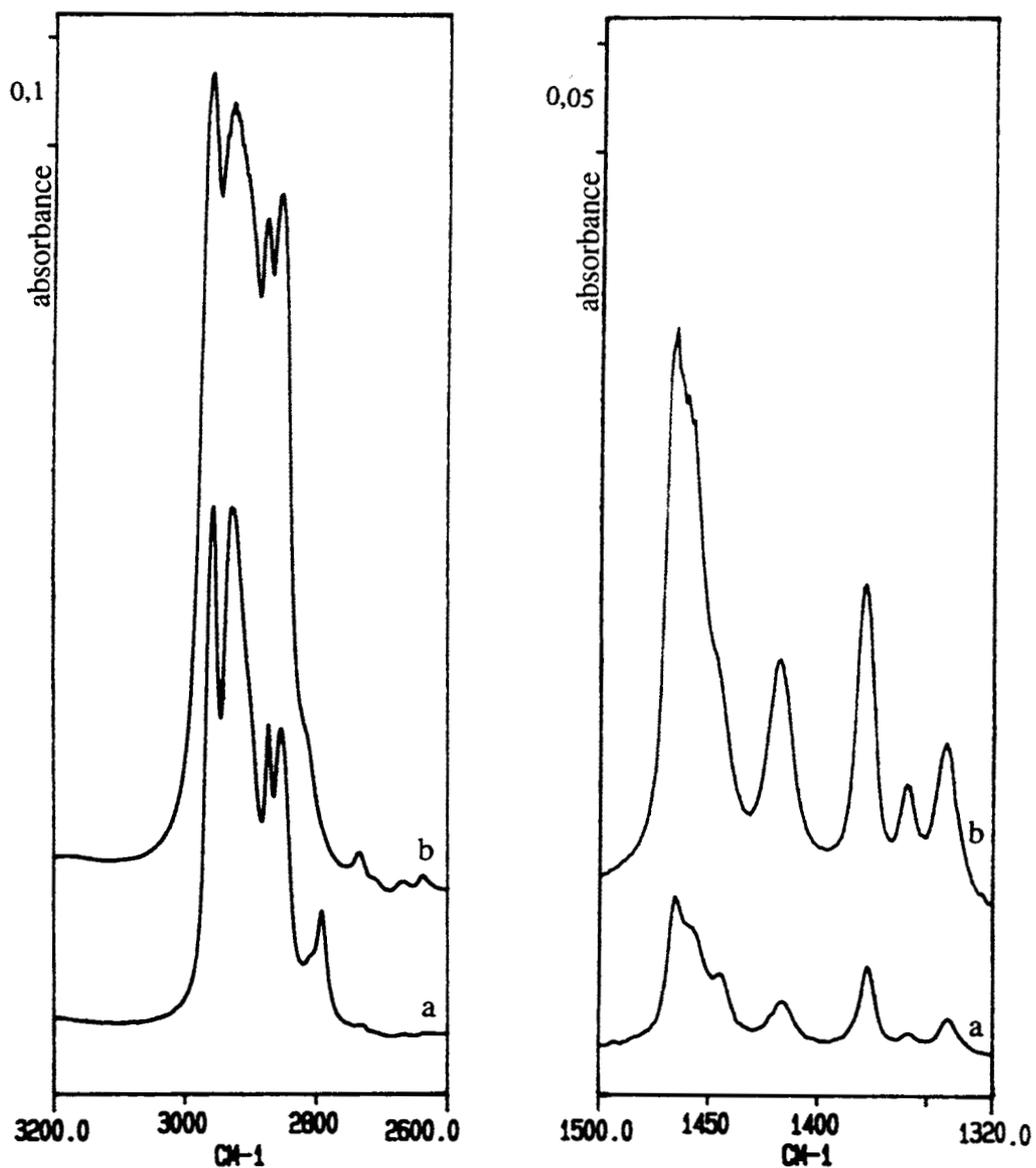


Figure 49. Spectres IR dans les régions $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ et $1550\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$:
 (a) Bu_3SnOMe (film), (b) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (1,42 % Sn).

Les groupements butyle, après le greffage sur la silice, sont moins perturbés que sur l'alumine (Tableau XIII).

Tableau XIII. Vibrations $\nu(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH})$ de Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$.

Bu_3SnOMe (cm^{-1})	$\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (cm^{-1})	Modes ³¹⁷
2956	2959	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2928	2927	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2872	2875	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)^*$
2853	2853	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)^*$
2791	-	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
1465	1465	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
1444	1444	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1420	1420	$\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$
1377	1378	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

* résonance de Fermi entre $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$ et $2\delta(\text{CH}_n)$

Le traitement thermique sous vide (Figure 50) n'indique aucun changement jusqu'à 543 K, ce qui se trouve en accord avec l'analyse TPD, où des traces de *n*-butane sont détectées à partir de 473 K. Entre 543-623 K, commence la perte des groupements butyle avec leur disparition totale à 723 K. La diminution de l'intensité des bandes de ces ligands est accompagnée de la régénération de la vibration $\nu(\text{OH})$ à 3747 cm^{-1} . La mesure de la hauteur de la bande à 3747 cm^{-1} indique une régénération de 96 % de la valeur initiale des groupements hydroxyle isolés.

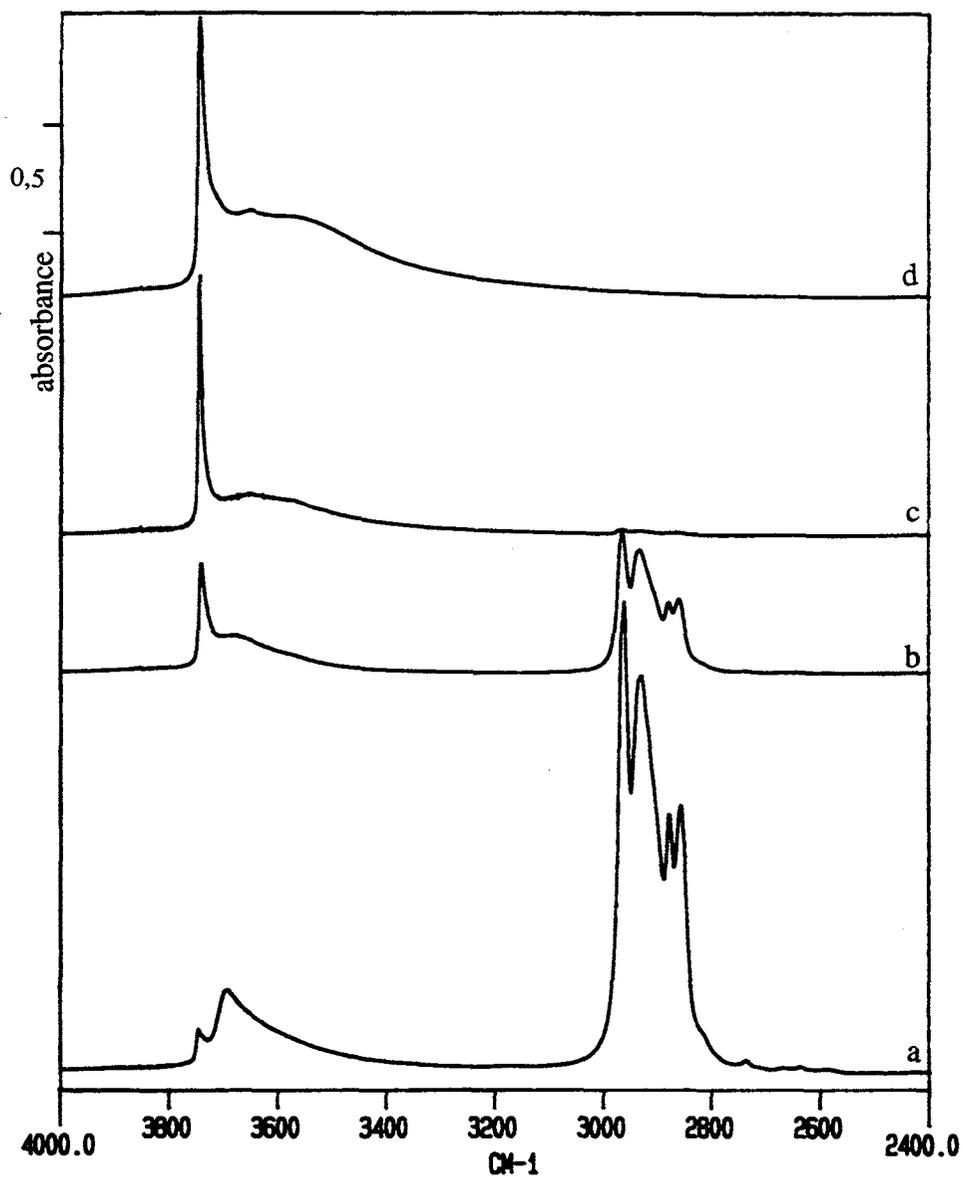
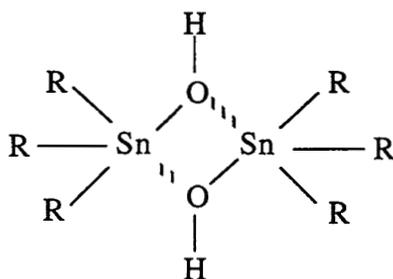


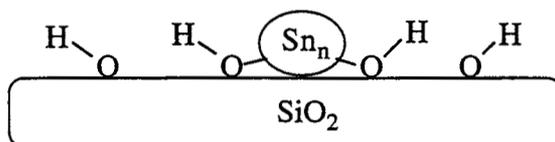
Figure 50. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe/SiO}_2$ (3,2 % Sn) dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
 (a) traitement sous vide à 298 K, (b) 543 K, (c) 678 K, (d) 723 K.

La bande $\nu(\text{OH})$ initialement présente à 3680 cm^{-1} se déplace au cours du traitement thermique. Après la désorption à 678 K, elle se trouve centrée à 3636 cm^{-1} , tandis qu'à 723 K, elle est à 3653 cm^{-1} . On ne peut pas attribuer exclusivement cette région à la présence d'espèces

hydroxyle à l'intérieur des pores, car son intensité relative augmente entre 623-723 K. Il est connu que la liaison Sn-OH absorbe vers 3650 cm^{-1} . Par exemple, les spectres d'une pastille de SnO_2 traitée thermiquement sous vide présentent une bande Sn-OH à 3610 cm^{-1} (623 K), 3620 cm^{-1} (673 K), 3630 cm^{-1} (723 K) et 3640 cm^{-1} (773 K).³²⁰ De même, un composé hydroxostannique tel que **XXXII** absorbe à 3658 cm^{-1} .³²¹

**XXXII**

L'existence d'un tel fragment Sn-OH pourrait provenir de l'agglomération de l'étain et de son interaction avec quelques groupements hydroxyle régénérés sur la silice, **XXXIII**.

**XXXIII**

La Figure 51 représente les spectres dans la région $6000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

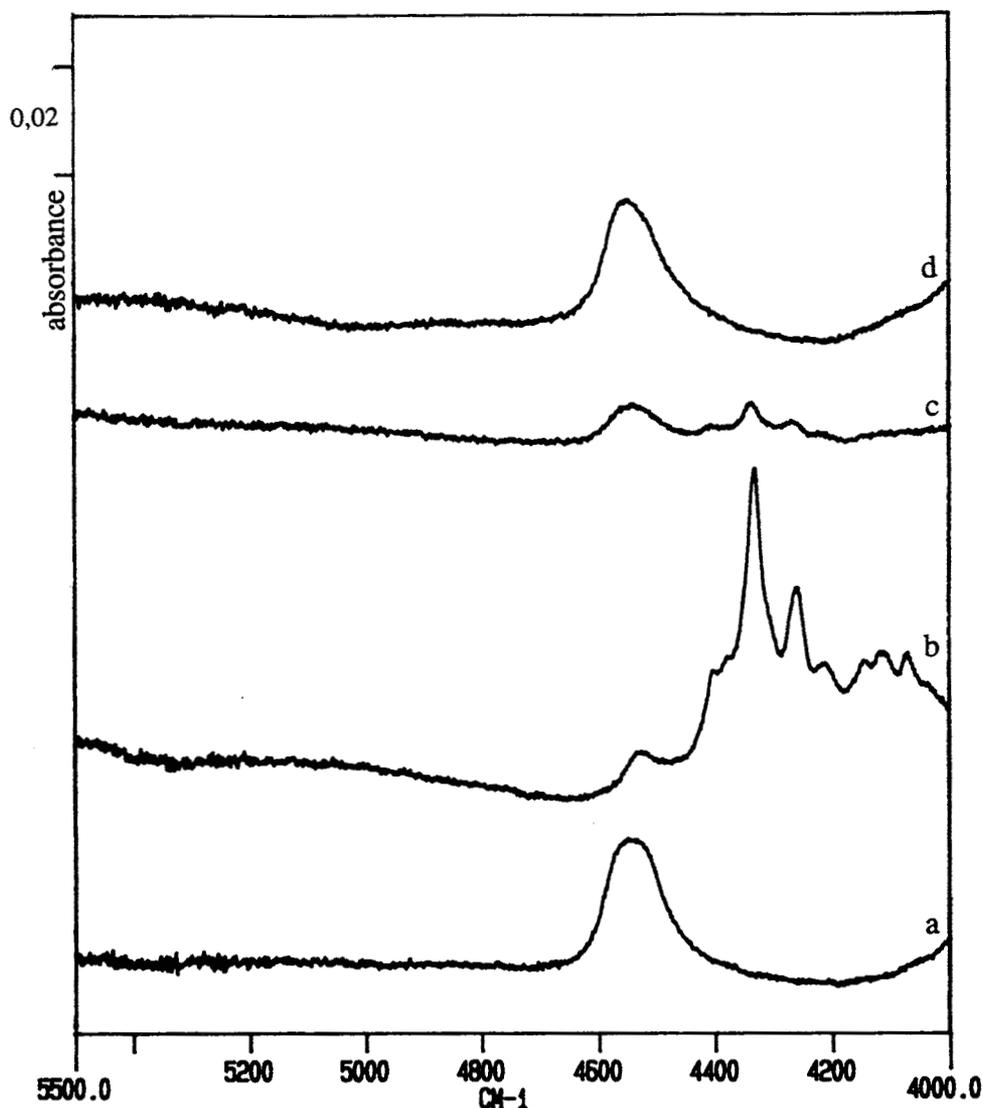


Figure 51. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (3,2 % Sn) dans la région $6000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$:
 (a) SiO_2 sous vide, (b) addition de Bu_3SnOMe en solution à 298 K puis vide à 298 K,
 (c) 623 K, (d) 723 K.

L'activation du support enlève toute l'eau moléculaire adsorbée, puisqu'il n'y a pas de bande à 5300 cm^{-1} , correspondant à la combinaison $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH}_2)$, laissant une seule bande à 4549 cm^{-1} (spectre **a**), attribuée à la combinaison $\nu(\text{SiOH})$ à $3747\text{ cm}^{-1} + \delta(\text{SiOH})$ à 802 cm^{-1} . L'adsorption du complexe s'accompagne de la nette diminution de cette bande et de l'apparition d'un ensemble de bandes situées entre 4400 et 4000 cm^{-1} . La présence de ce même massif de bandes dans les spectres IR des complexes Bu_4Sn et Bu_3SnOMe purs montre qu'il s'agit essentiellement des bandes de combinaison liées aux vibrations des groupements butyle. Les bandes les plus intenses, 4333 cm^{-1} et 4264 cm^{-1} , correspondent à des combinaisons $\nu(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$. Le traitement thermique jusqu'à 543 K n'engendre aucune modification de cette région

du spectre. A partir de 623 K, la diminution des bandes de combinaisons des groupements butyle est accompagnée de la régénération partielle de celle des groupements hydroxyle isolés (spectres **c-d**), avec un déplacement hypsochrome de 5 cm^{-1} .

5.2.2.2. Adsorption et Stabilité Thermique de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

L'adsorption de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur la silice, à partir d'une solution, engendre aussi la disparition des groupements hydroxyle isolés à 3747 cm^{-1} (Figure 52).

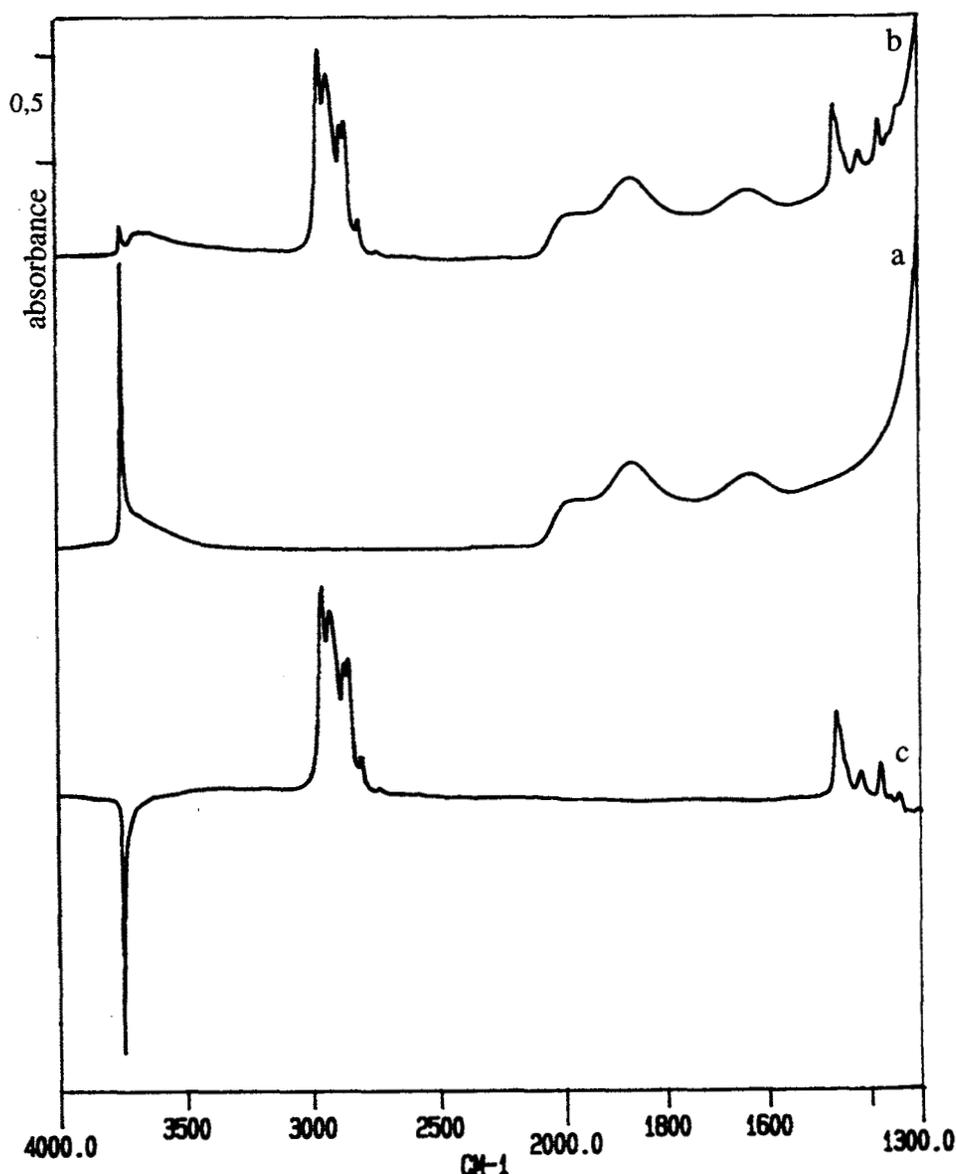


Figure 52. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (4,53 % Sn) dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
 (a) SiO_2 sous vide, (b) addition de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en solution à 298 K puis vide à 298 K,
 (c) spectre différence b-a.

D'après le Tableau XIV, les vibrations d'élongation et de déformation des ligands butyle ne subissent pas beaucoup d'altération lors du greffage.

Tableau XIV. Vibrations $\nu(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH})$ de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$.

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (cm^{-1})	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (cm^{-1})	Modes ³¹⁷
2957	2959	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925	2931	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2872	2878	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)^*$
2856	2860	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)^*$
2799	2806	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
2778	-	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
1465	1465	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
1444	1436	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1418	1418	$\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$
1377	1379	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

* résonance de Fermi entre $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$ et $2\delta(\text{CH}_n)$

L'examen de la région $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)^*$ du fragment OMe est plus intéressant (Figure 53). Par comparaison avec le spectre de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ pur, il n'y a plus qu'une seule bande centrée à 2806 cm^{-1} , qui correspond à la présence d'un ligand méthoxo en plus faible interaction que dans le cas de l'alumine (2813 cm^{-1}). La réactivité de ces ligands méthoxo vis-à-vis du dioxyde de carbone sera décrite dans le Chapitre 7.

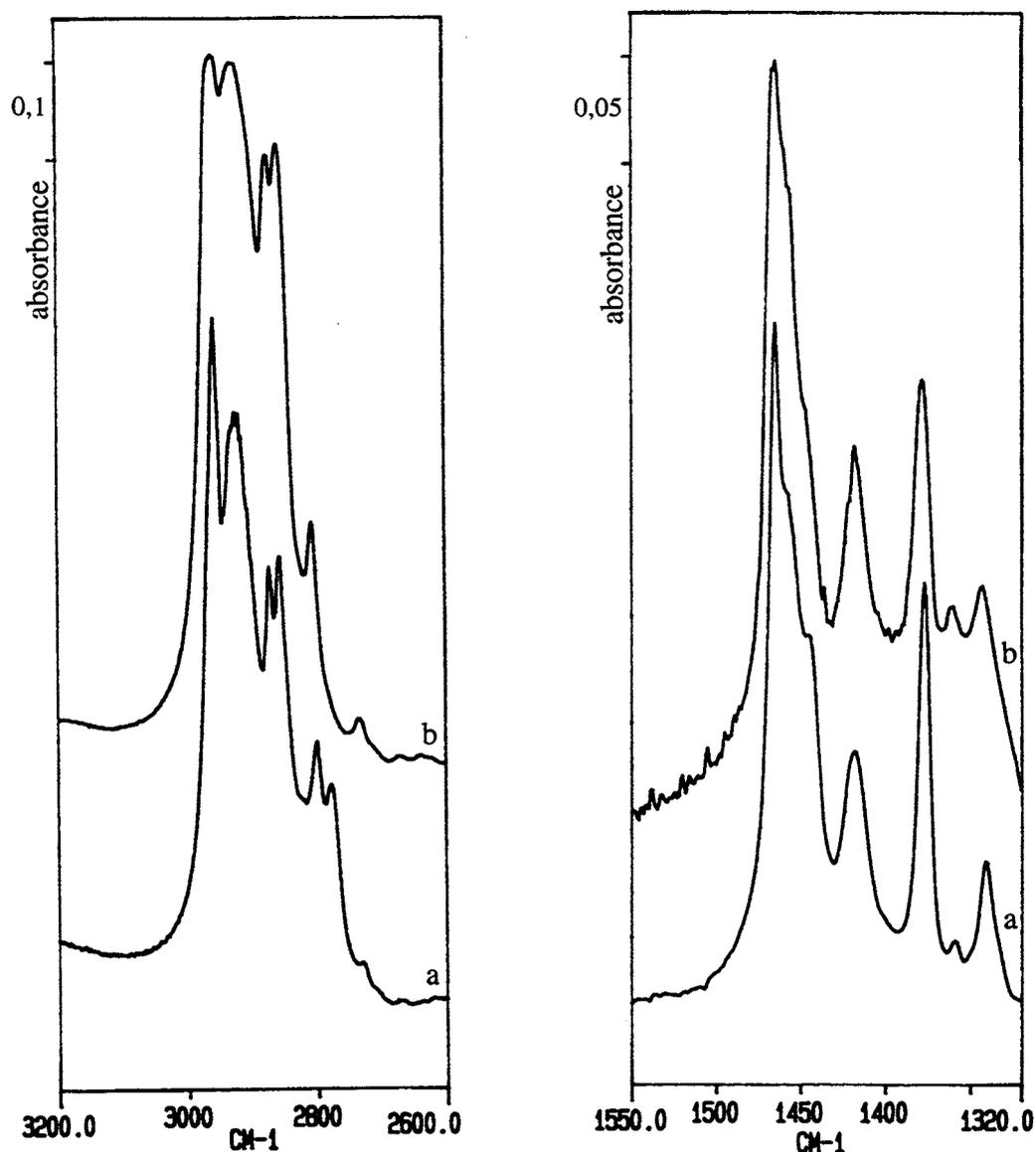


Figure 53. Spectres IR dans les régions $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ et $1550\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$:
 (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (film), (b) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (4,53 % Sn).

Le traitement thermique (Figure 54) engendre la perte du groupement méthoxo à partir de 383 K (spectre c), jusqu'à sa totale consommation à 483 K. Il est à rappeler que l'analyse TPD de ce système indique une libération de méthanol entre 383 et 553 K. De la même façon, l'intensité des groupements butyle diminue légèrement entre 383 et 483 K. Par TPD, depuis 473 K, le *n*-butane est libéré.

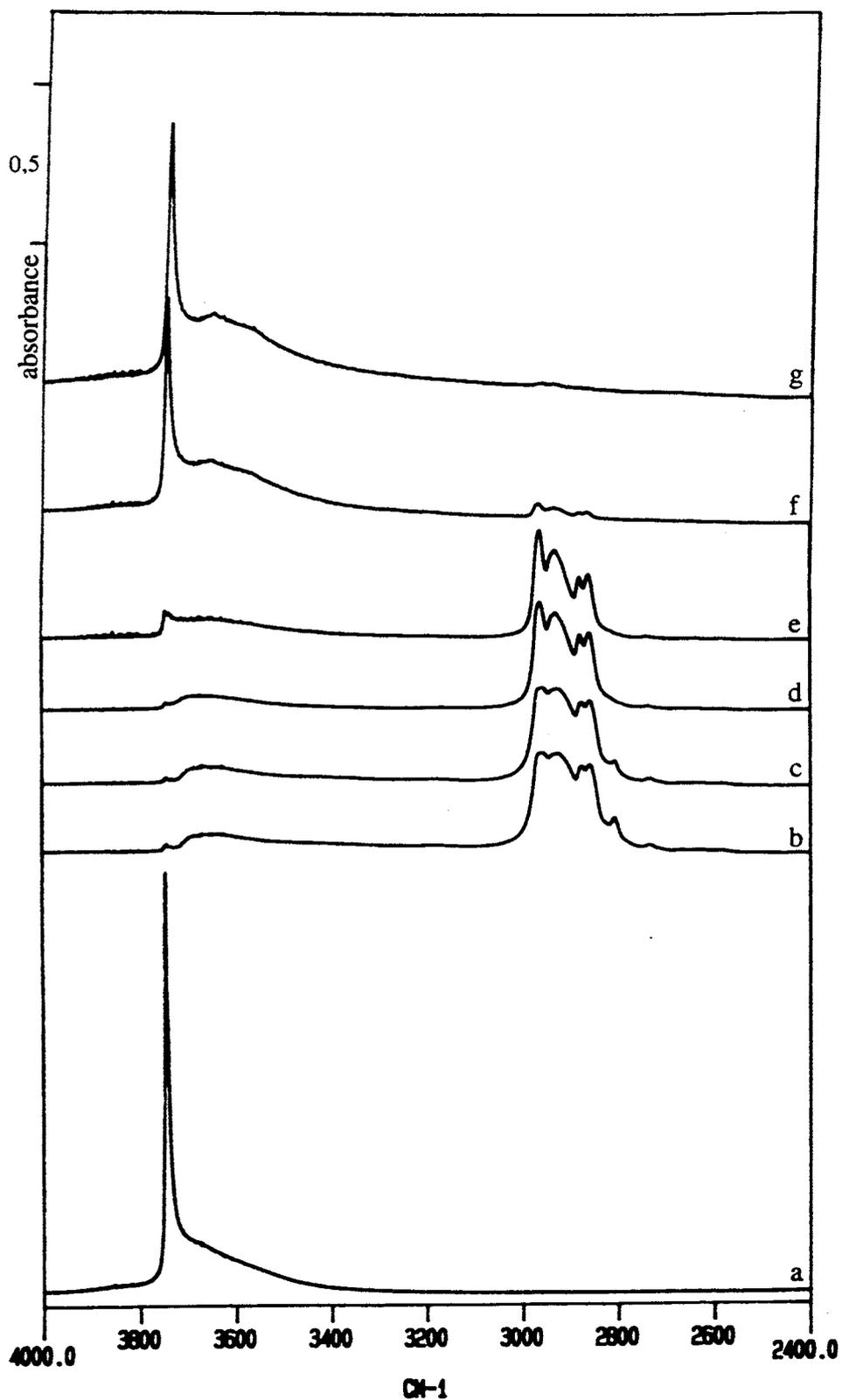


Figure 54. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (4,53 % Sn) dans la région $4000\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$.
(a) SiO_2 sous vide, (b) addition de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ en solution à 298 K puis vide à 298 K,
(c) 383 K, (d) 553 K, (e) 613 K, (f) 678 K, (g) 723 K.

Au cours de traitements thermiques à des températures supérieures, il y a la disparition progressive des groupements butyle. A partir de 613 K, la régénération des groupements hydroxyle isolés commence (spectre e). Dans ce même domaine de température, l'analyse TPD indique la prédominance de but-1-ène sur les autres hydrocarbures. A 723 K, 77 % des groupes OH isolés sont régénérés. Vers les plus basses fréquences $\nu(\text{OH})$, le massif change légèrement de forme, avec un sommet à 3655 cm^{-1} , suggérant la présence d'espèces Sn-OH.

Dans la région de $6000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 55), il y a disparition de la bande résultant des combinaisons $\nu(\text{OH}) + \delta(\text{OH})$ de la silice (4549 cm^{-1}), et apparition de l'ensemble de bandes dû aux groupements butyle. Le traitement thermique à 723 K régénère partiellement la bande à 4549 cm^{-1} ; l'effet était plus prononcé à partir de Bu_3SnOMe (Figure 51).

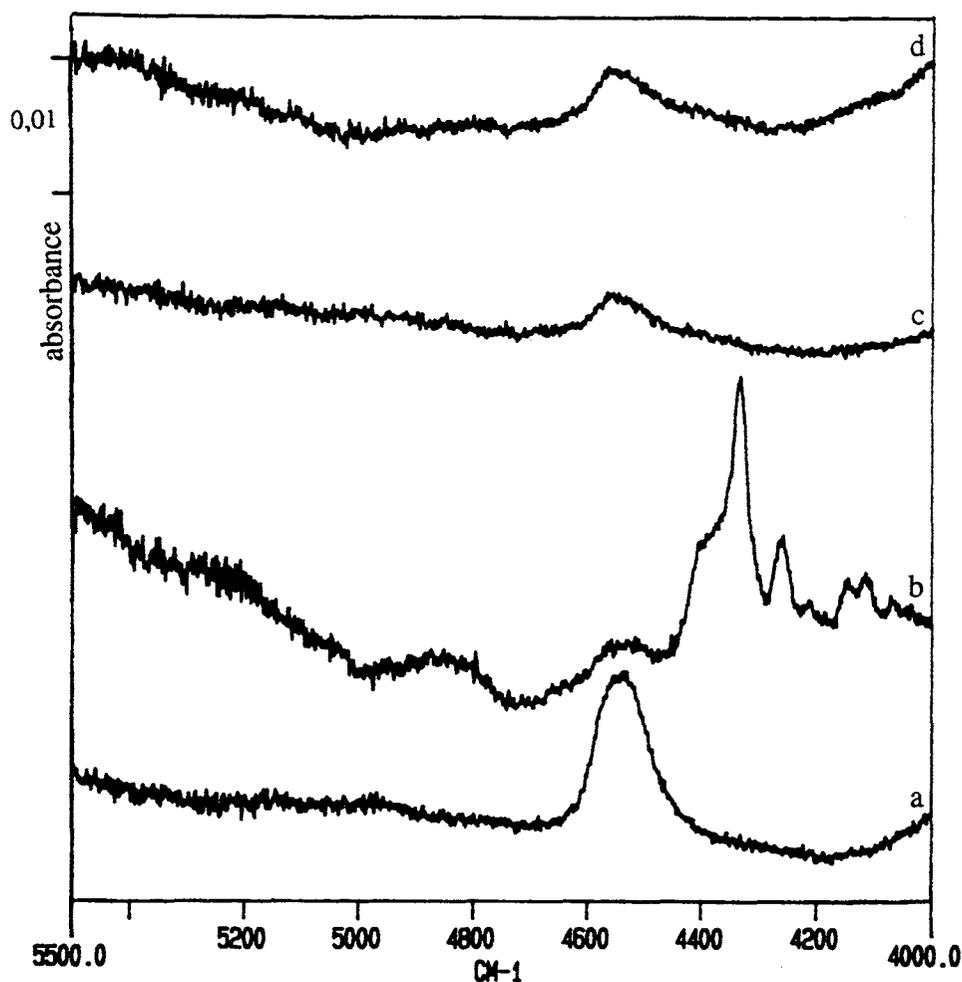


Figure 55. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ (4,53 % Sn) dans la région $6000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$:
 (a) SiO_2 sous vide, (b) addition de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})$ en solution à 298 K puis vide à 298 K,
 (c) 673 K, (d) 723 K.

La Figure 56 présente les spectres pour le dépôt en quantité croissante par OMCVD.

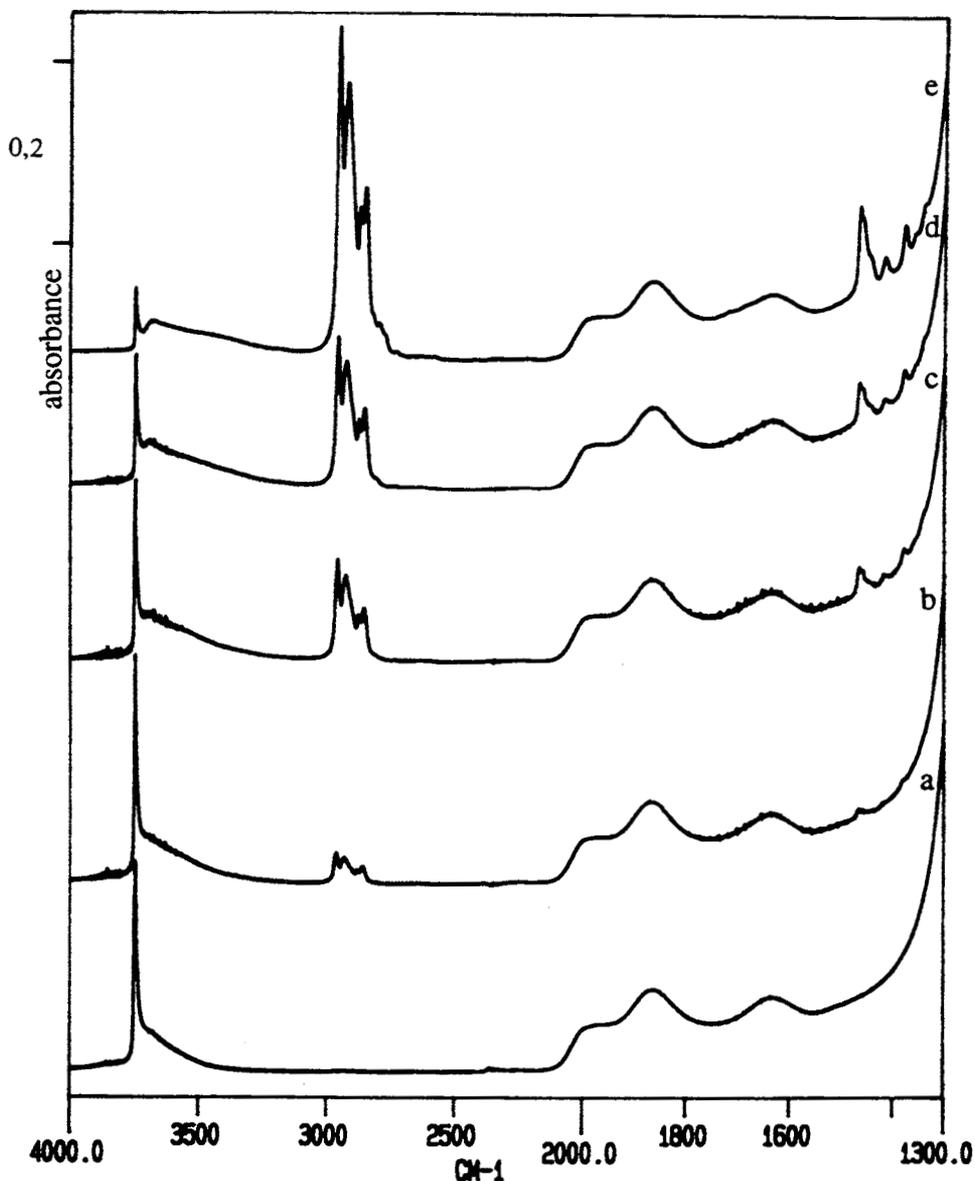


Figure 56. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2$ dans la région $4000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$:
(a) SiO_2 sous vide, (b) - (e) dépôt croissant de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (teneur finale 5,9 % Sn).

A partir d'une certaine teneur (spectre c) la bande centrée à 3686 cm^{-1} , attribuée aux groupements silanol dans les pores, devient plus nette, conséquence de la diminution en intensité de la bande à 3747 cm^{-1} . Le ligand méthoxo pontant est détecté par la présence de la bande à 2806 cm^{-1} . Le spectre final est semblable à celui obtenu par greffage par voie humide. A partir de ces spectres, il est possible de faire une corrélation entre le pourcentage d'OH isolés restants et l'aire totale des bandes $\nu(\text{CH})$ mesurée de $3000\text{ à }2750\text{ cm}^{-1}$ (Figure 57).

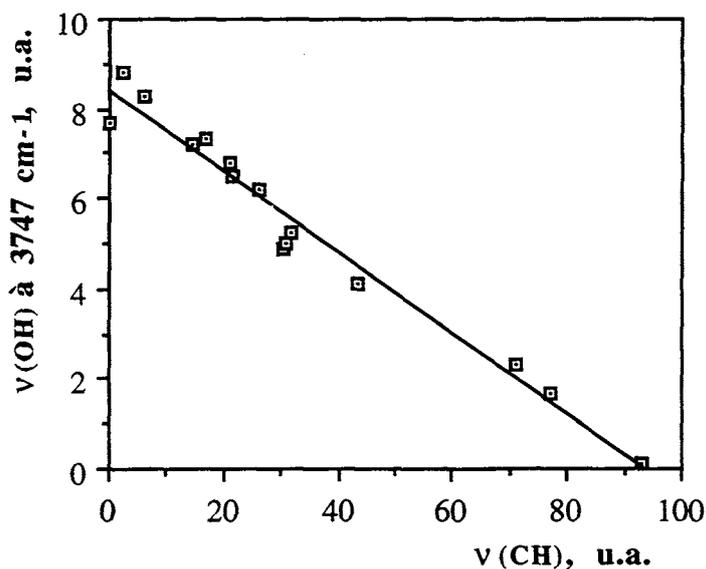


Figure 57. Corrélation entre la hauteur de la bande $\nu(\text{OH})$ à 3747 cm^{-1} et l'aire des bandes $\nu(\text{CH})$ mesurée de 3000 à 2750 cm^{-1} .

La Figure 57 montre une consommation des groupes OH isolés proportionnelle à la quantité d'organostannane qui se fixe sur la silice. La même relation est trouvée avec les vibrations de déformation $\delta(\text{CH})$.

Le traitement thermique donne les mêmes modifications que celles obtenues à partir du dépôt en solution.

Il est encore à mentionner que dans le cas d'une silice activée à 403 K , l'imprégnation par voie humide du composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, à la valeur de saturation de $4,8\%$, donne aussi une bande centrée à 2805 cm^{-1} pour le ligand OMe.

5.2.3. La Silice-Alumine

Les systèmes greffés sur la silice-alumine, activée à 723 K , ont été analysés dans la région $4000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ avec l'introduction des organostannanes en phase vapeur.

5.2.3.1. Adsorption et Stabilité Thermique de Bu_3SnOMe

La Figure 58 présente les spectres de la silice-alumine avant et après le dépôt de Bu_3SnOMe .

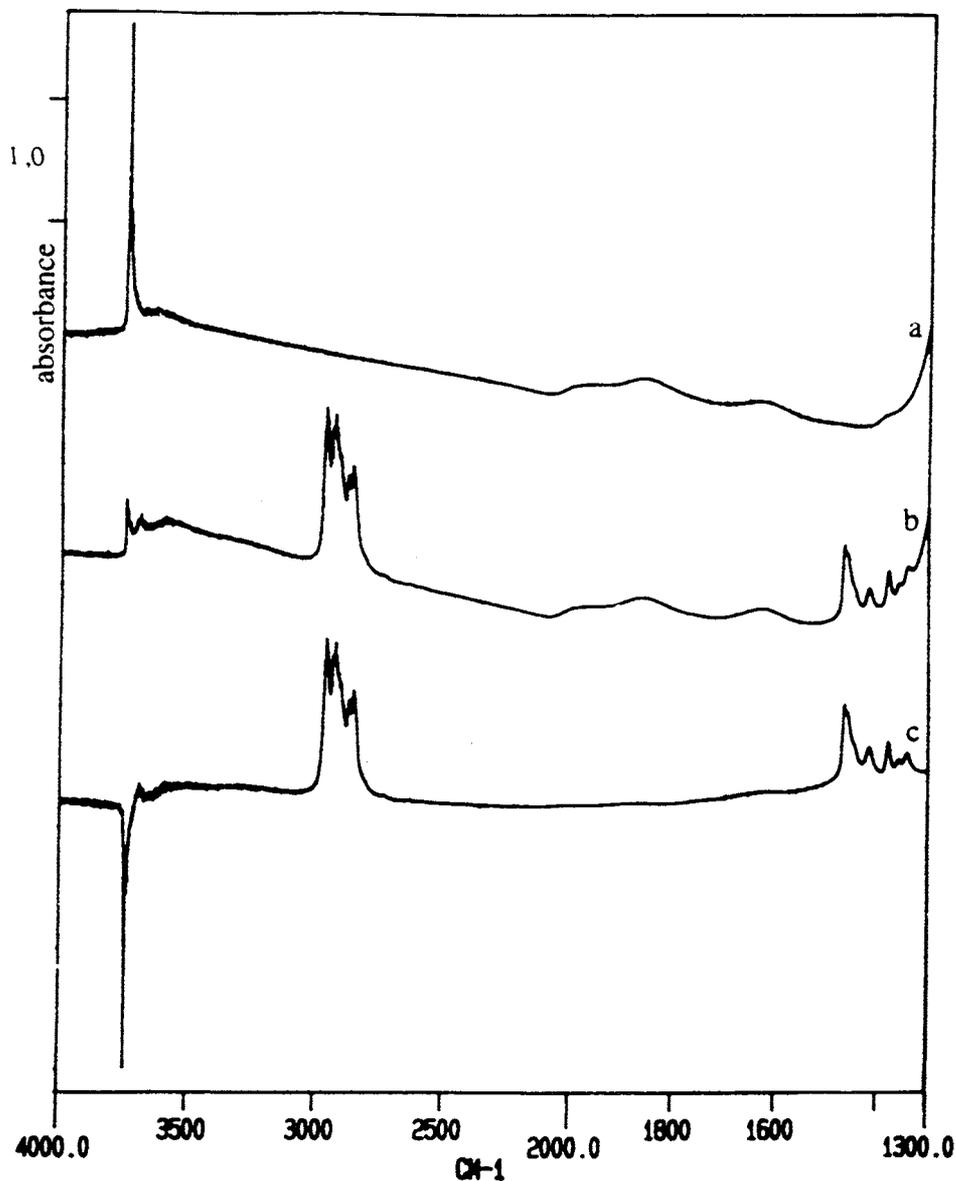


Figure 58. Spectres IR de $Bu_3SnOMe/SiO_2-Al_2O_3$ (6,6 % Sn) de 4000 à 1300 cm^{-1} : (a) $SiO_2-Al_2O_3$ sous vide, (b) dépôt de Bu_3SnOMe à 298 K, (c) spectre différence b-a.

Le spectre a de la silice-alumine se caractérise par la présence d'une bande fine à 3745 cm^{-1} . L'épaule du côté des basses fréquences a été attribuée à des groupements OH situés à l'intérieur des pores.³¹³ L'adsorption de Bu_3SnOMe , spectre b, conduit à la disparition des

hydroxyles isolés avec l'apparition de deux bandes à 3688 et 3578 cm^{-1} . La première se trouve dans la région des groupements OH, dits, inaccessibles. La deuxième doit être due à des liaisons hydrogène en raison de l'adsorption de méthanol libéré lors du greffage.

A l'instar de ce qui se passe sur les autres supports, la bande du ligand méthoxo à 2791 cm^{-1} a disparu, les autres bandes ne subissant pas de grosses modifications (Figure 59).

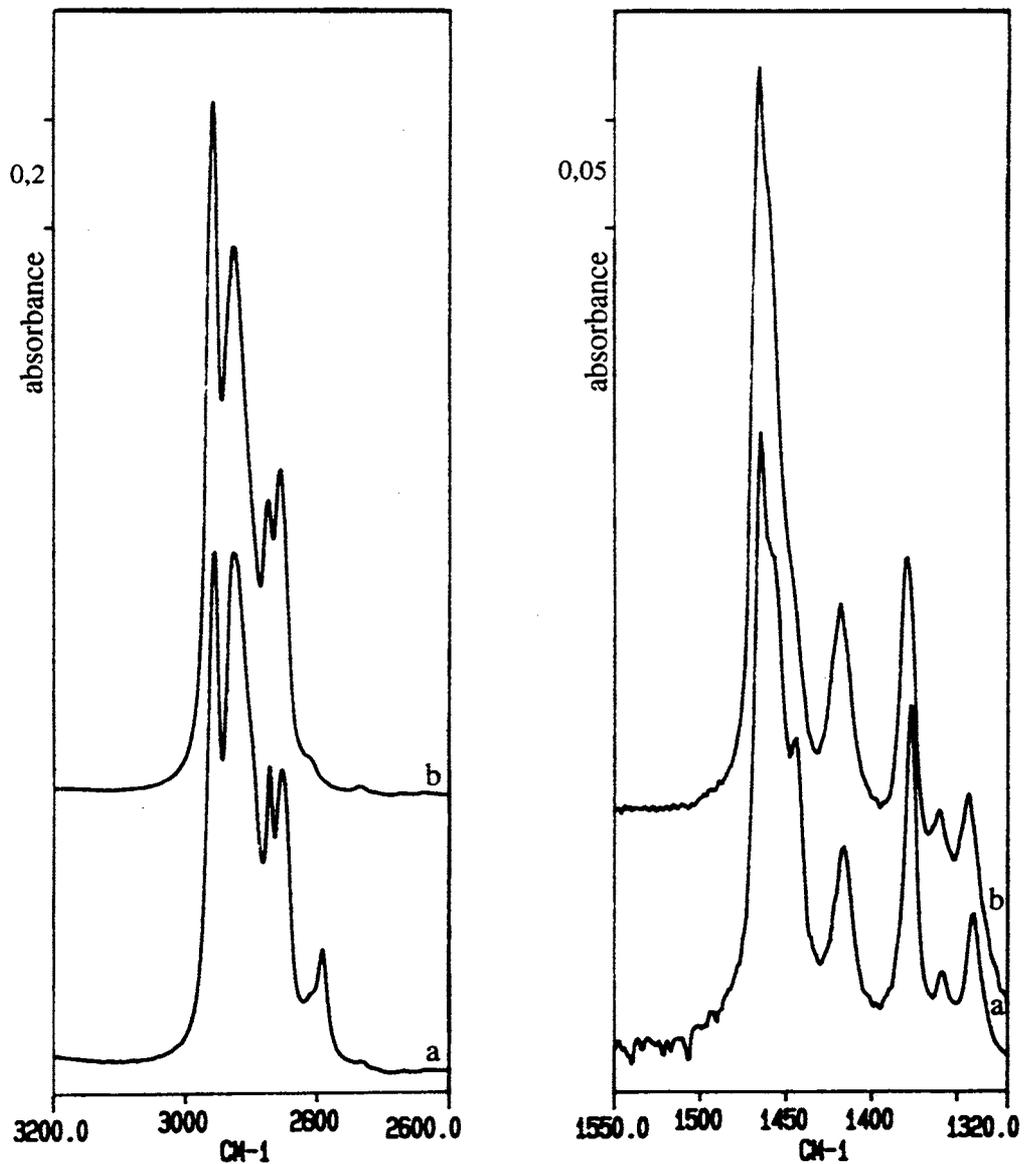


Figure 59. Spectres IR dans les régions $3200\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ et $1550\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ de :
(a) Bu_3SnOMe (film), (b) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6,6 % Sn).

Le Tableau XV rassemble les valeurs des maxima observés dans les régions des vibrations d'élongation et de déformation des liaisons C-H pour Bu₃SnOMe pur et greffé. Peu de différences sont observées par rapport aux fréquences des groupements ν(CH) des ligands butyle.

Tableau XV. Vibrations ν(CH) et δ(CH) de Bu₃SnOMe et Bu₃SnOMe/SiO₂-Al₂O₃.

Bu ₃ SnOMe (cm ⁻¹)	Bu ₃ SnOMe/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (cm ⁻¹)	Modes ³¹⁷
2956	2959	ν _{as} (CH ₃)
2928	2929	ν _{as} (CH ₂)
2872	2875	ν _s (CH ₃)*
2853	2856	ν _s (CH ₂)*
2791	-	ν _s (OCH ₃)*
1465	1466	δ _a (CH ₃)
1444	-	δ _s (CH ₃)
1420	1418	δ(CH ₂ -Sn)
1377	1379	δ _s (CH ₃)

* résonance de Fermi entre ν_s(CH_n) et 2δ(CH_n)

L'étude de la décomposition thermique de ce système indique une diminution en intensité de la bande centrée vers 3600 cm⁻¹, entre 298 et 383 K (Figure 60, spectres a-b). D'après l'analyse TPD, cette gamme de température correspond au début de la libération de méthanol. Au dessus de 383 K, le départ progressif des groupements butyle a lieu, accompagné du déplacement de la bande à 3688 cm⁻¹ vers 3701 cm⁻¹, à 483 K, jusqu'à sa disparition à partir de 583 K. La décomposition totale des groupements butyle engendre la régénération des groupements OH. La mesure de la hauteur de la bande indique que 50 % des groupes OH sont régénérés.

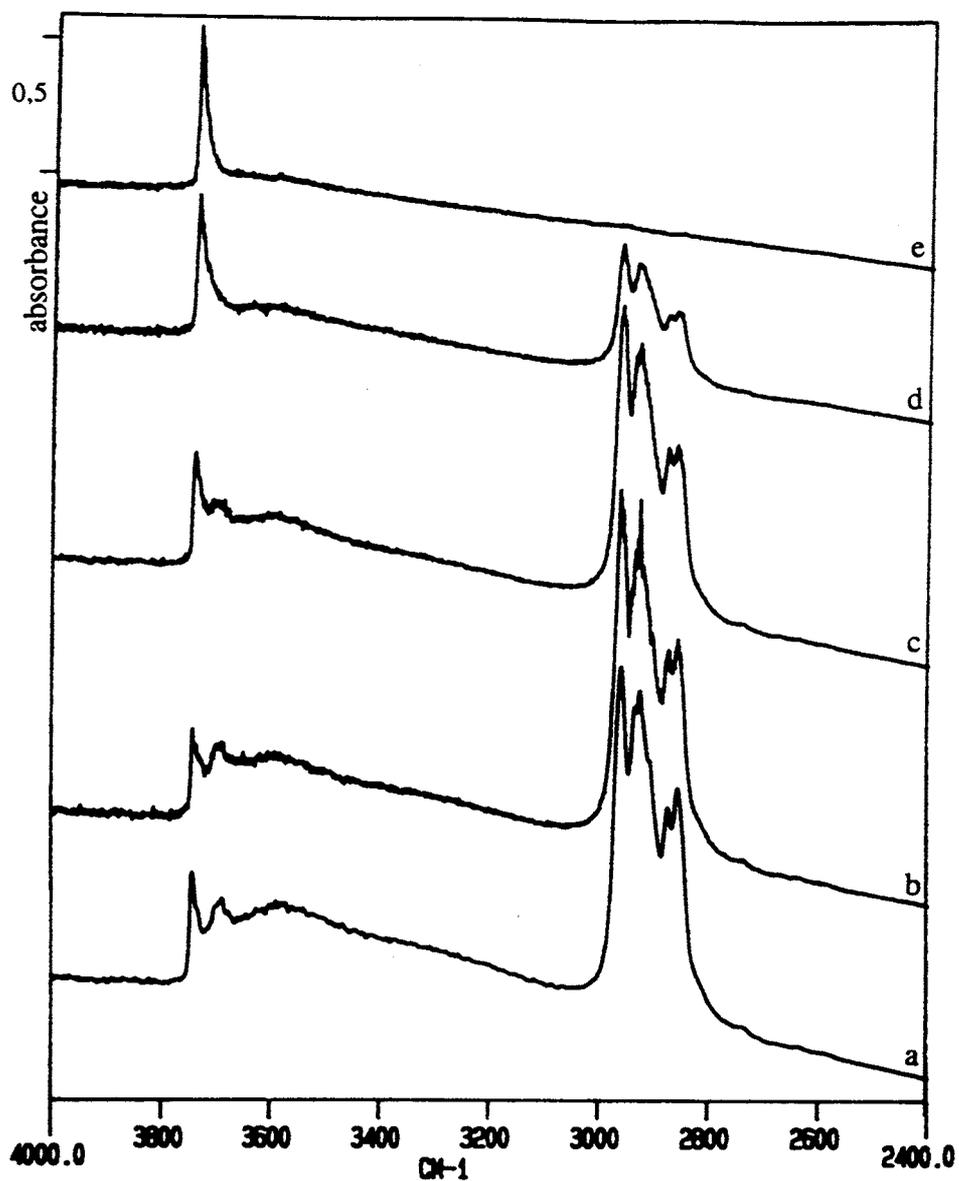


Figure 60. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6,6 % Sn) de 4000 à 2400 cm^{-1} :
 (a) traitement sous vide à 298 K, (b) 383 K, (c) 483 K, (d) 583 K, (e) 723 K.

Le suivi de la décomposition dans la région des déformations $\delta(\text{CH})$ (1550-1320 cm^{-1}) montre aussi une diminution globale de l'intensité des bandes.

5.2.3.2. Adsorption et Stabilité Thermique de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

Le dépôt progressif de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur la silice-alumine est accompagné de la formation d'une bande large, intense, centrée vers 3500 cm^{-1} (Figure 61).

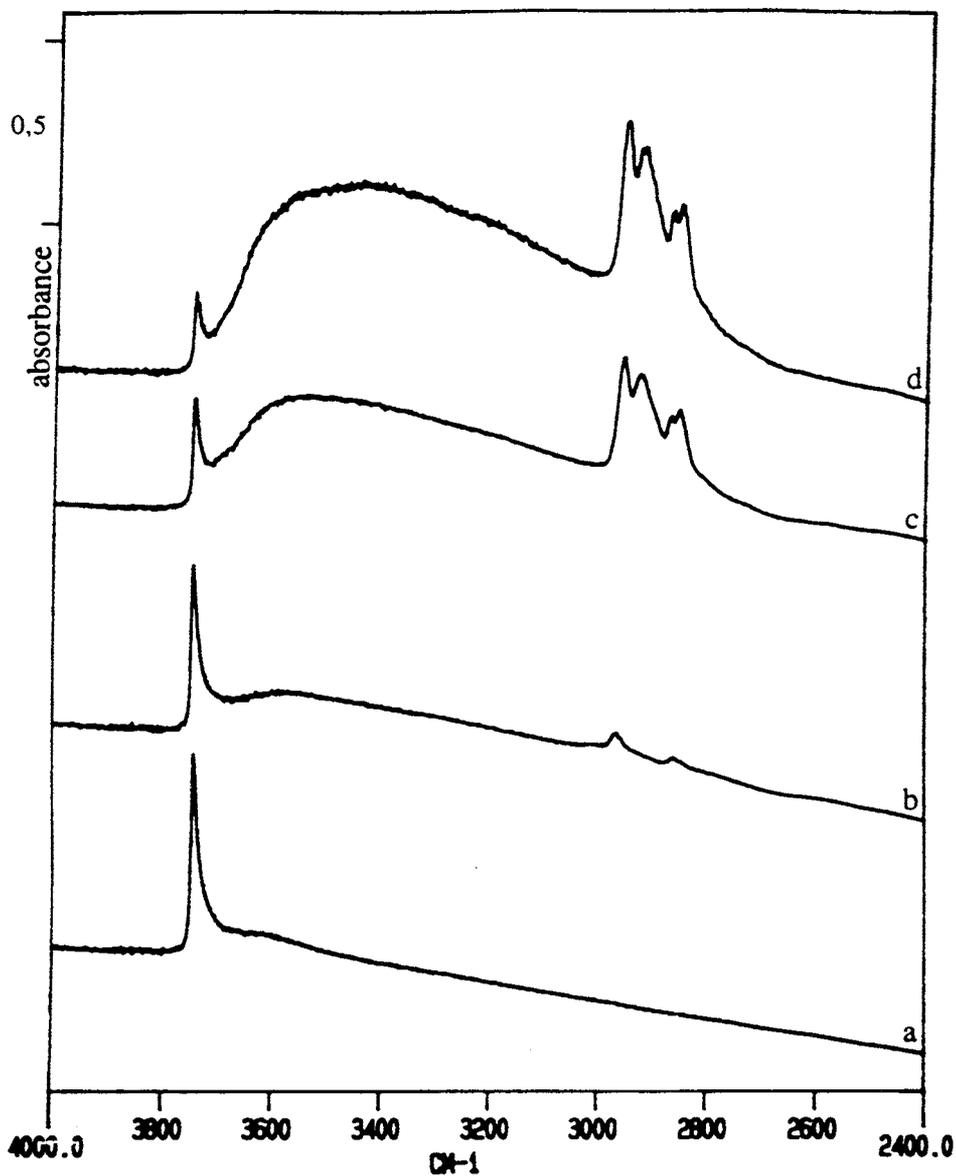


Figure 61. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 4000 à 2400 cm^{-1} :
 (a) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sous vide, (b)-(d) dépôt croissant de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (teneur finale : 6,7 % Sn).

L'espèce greffée possède un seul ligand méthoxo, donnant un épaulement à 2805 cm^{-1} . Les groupements butyle possèdent des fréquences de vibration très proches de celles du composé pur, le déplacement hypsochrome ne dépassant pas 2 cm^{-1} (Tableau XVI).

Tableau XVI. Vibrations $\nu(\text{CH})$ et $\delta(\text{CH})$ de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (cm^{-1})	$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cm^{-1})	Modes ³¹⁷
2957	2957	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2925	2927	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$
2872	2871	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)^*$
2856	2854	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)^*$
2799	2805	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
2778	-	$\nu_{\text{s}}(\text{OCH}_3)^*$
1465	1465	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_3)$
-	1457	-
1444	-	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1418	1416	$\delta(\text{CH}_2\text{-Sn})$
1377	1376	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$

* résonance de Fermi entre $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_n)$ et $2\delta(\text{CH}_n)$

L'effet du traitement thermique est représenté sur la Figure 62.

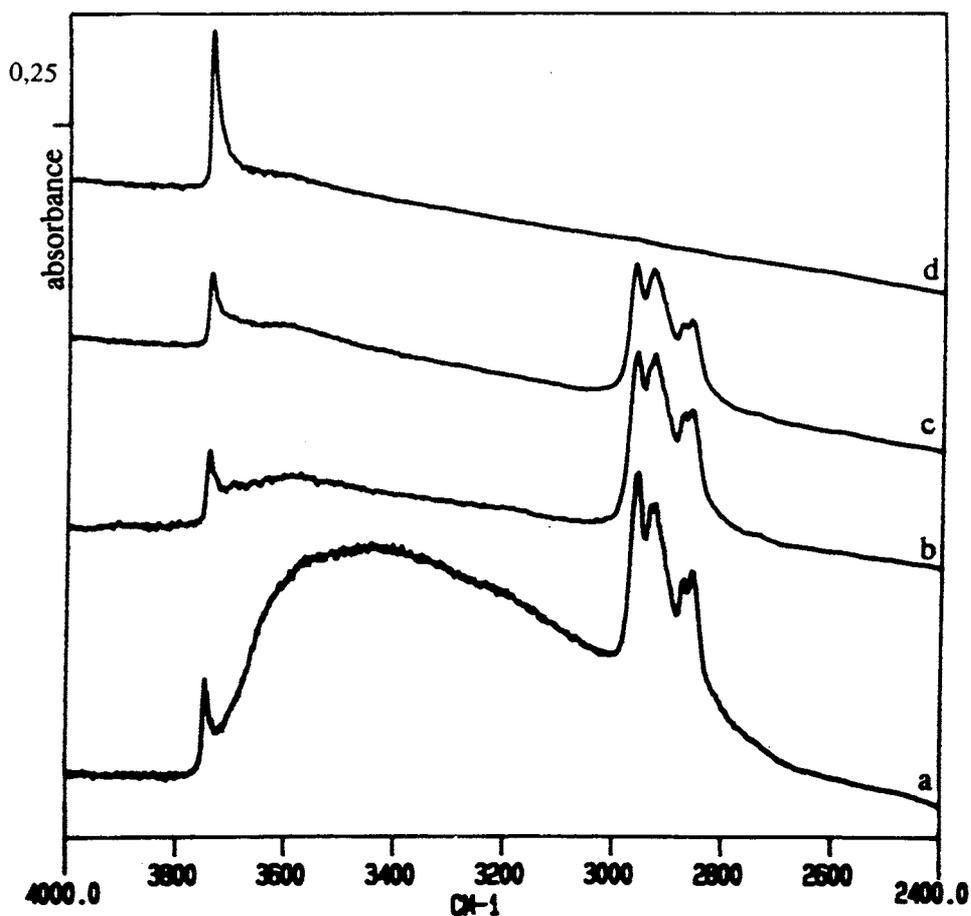


Figure 62. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6,7 % Sn) de 4000 à 2400 cm^{-1} :
 (a) traitement sous vide à 298 K, (b) 383 K, (c) 483 K, (d) 583 K, (e) 723 K.

Entre 298 et 383 K (spectres a-b), la large bande attribuée au méthanol adsorbé diminue nettement, ce qui est en accord avec le domaine de température de libération de cet alcool par analyse TPD. Des traitements à partir de 483 K indiquent la décomposition des ligands butyle. Leur départ progressif engendre la régénération de 70 % de la valeur initiale des groupements OH.

5.2.4. Le Phénomène de “Spillover”

La mobilité des espèces chimisorbées sur des surfaces acquiert un intérêt croissant. Ce phénomène, nommé *spillover*, semble intervenir dans plusieurs procédés catalytiques, et évite la désactivation du catalyseur, par la formation de coke, ou encore favorise la désorption des produits.³²²

Kuriacose³²³ a observé le phénomène pour la première fois, pour la migration d'hydrogène, au cours de la décomposition de GeH_4 en présence de platine. La migration d'hydrogène se fait sous forme atomique par des protons H^+ , des hydrures H^- ou des radicaux H^\bullet .³²⁴ D'autres espèces, telles que O_2 , CO, isocyanate, méthoxo, formiates ou hydrocarbures réalisent aussi le *spillover*. Pour que le phénomène ait lieu, il suffit qu'il existe un site donneur et un site accepteur.

Dans notre travail, la régénération des groupements hydroxyle des supports au cours du traitement thermique, parallèlement à la perte des groupements butyle sous forme de butènes, nous conduit à soupçonner une migration d'hydrogène atomique sur le support. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé l'analyse IR dans des conditions où les espèces organostanniques supportées sont la seule source d'hydrogène dans le système. Ainsi, la silice, une fois activée, subit l'échange isotopique avec D_2O . L'échange OH-OD est suivi par IR. Une série de 20 équilibres D_2O vapeur-vide est nécessaire pour un échange pratiquement complet à 423 K (Figure 63, spectres a-b). Le spectre b montre que l'échange quasi total des groupements OH isolés (3747 cm^{-1}) par des groupements OD (2760 cm^{-1}) a eu lieu.

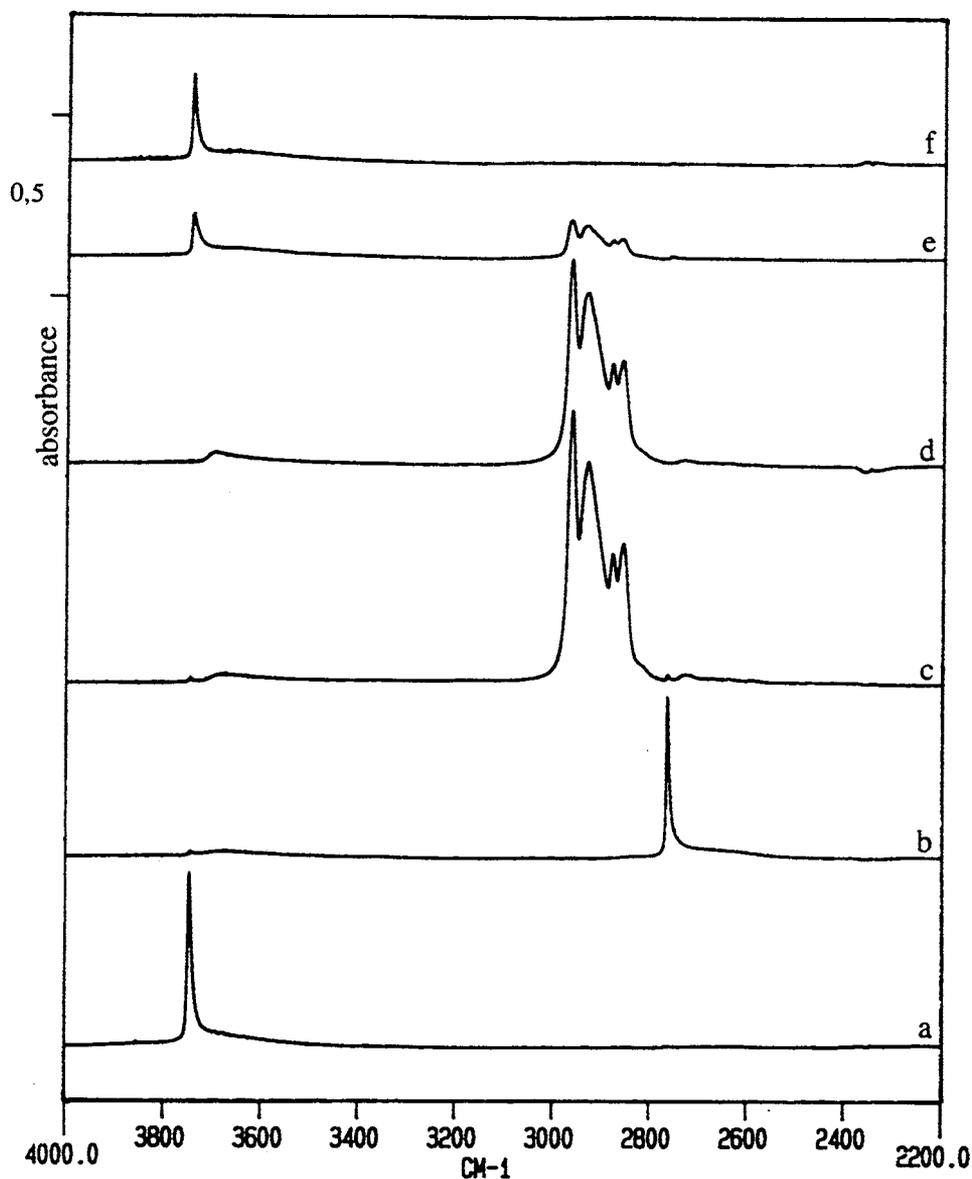


Figure 63. Spectres IR de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{SiO}_2$ (4,29 % Sn) dans la région $4000\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$:
 (a) SiO_2 prétraitée à 723 K sous vide, (b) après traitement avec D_2O à 423 K,
 (c) adsorption de Bu_3SnOMe en solution à 298 K puis vide à 298 K,
 (d) 593 K, (e) 653 K, (f) 723 K.

Le composé organostannique est introduit en solution, à une teneur correspondant à la saturation de la surface, puis un traitement sous vide est réalisé pour éliminer le solvant (CH_2Cl_2). L'adsorption de Bu_3SnOMe conduit à la disparition de la bande $\nu(\text{OD})$ sans modification de la région $\nu(\text{OH})$ (spectre c). Le traitement thermique sous vide entre 298 et 593 K (spectre d) diminue légèrement l'intensité des bandes $\nu(\text{CH})$ et fait disparaître les bandes

$\nu(\text{OD})$ et $\nu(\text{OH})$ des groupes résiduels isolés. Le *n*-butane est détecté par analyse TPD. A 653 K, les ligands butyle partent nettement et il y a la régénération de la bande de vibration $\nu(\text{OH})$ à 3747cm^{-1} , attribuée aux groupements hydroxyle isolés (spectre e). A 723 K, 50 % des groupements OH sont réapparus. Une deuxième bande, faible et large, initialement centrée à 3650cm^{-1} se déplace au cours du traitement thermique final.

La décomposition thermique des ligands butyle fait donc intervenir dans un premier temps la libération de *n*-butane par consommation de groupes OH résiduels, puis la libération de *n*-butène par élimination d'un atome d'hydrogène avec régénération de groupes OH. Il est probable que l'étain intervienne dans ce processus. D'ailleurs, l'apparition d'une bande vers 3650cm^{-1} peut indiquer l'existence d'une liaison Sn-OH.

5.3. DISCUSSION

La réaction de greffage de Bu_3SnOMe sur les trois supports implique la participation du ligand méthoxo, ce qui est en accord avec la formation de méthanol dosé en solution au cours des préparations. Cependant, sur l'alumine et la silice-alumine, une partie du méthanol reste adsorbé sur des sites acides de Lewis, alors que sur la silice, qui ne possède pas de tels sites, le méthanol est totalement éliminé. Ce méthanol adsorbé donne du méthoxyméthane (trouvé lors des TPD) par réaction de déshydratation lors du traitement thermique, uniquement avec l'alumine, ce qui traduit l'existence de sites bifonctionnels acido-basiques, non bloqués par le greffage, alors qu'ils le sont sur la silice-alumine (Chapitre 8). Les groupes fonctionnels OH isolés des supports sont responsables du greffage. Sur l'alumine, l'existence d'un spectre d'acidité large, contrairement à la silice et à la silice-alumine, conduit à la réactivité préférentielle des sites les moins acides. Il est très probable que l'espèce **XXII** (page 80) existe sur les trois supports. Toutefois, sur l'alumine, les espèces **XXI** et **XXIV**, pentacoordonnées, ne peuvent pas être exclues, rendant compte du départ prématuré de ligands butyle sous forme de butane (trouvé lors des TPD), par assistance nucléophile. D'ailleurs, l'espèce **XXI** peut expliquer l'élimination d'une partie de l'étain par les extractions au tétrahydrofurane (page 43). La formation d'une liaison de covalence, $\text{O-Sn}(\text{Bu})_3$, avec la surface, pour la structure **XXII**, résiste aux lavages au méthanol, uniquement sur la silice. L'activation du méthanol sur un atome d'aluminium tricoordonné voisin, dans les cas de l'alumine et de la silice-alumine, peut promouvoir son acidité et réaliser plus facilement la protonolyse de la liaison.

La réaction de greffage de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur les trois supports implique aussi la consommation de ligands méthoxo. Néanmoins, à des teneurs proches de la saturation, un ligand méthoxo reste, absorbant à 2813 cm^{-1} sur l'alumine, 2806 cm^{-1} sur la silice, et 2805 cm^{-1} sur la silice-alumine. La position de ces bandes, par comparaison avec celles de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, soit pur, soit en solution, signifie que le ligand méthoxo est en interaction avec un centre acide : un atome d'étain voisin (ligand $\mu^2\text{-OMe}$, espèce polynucléaire), ou un groupe OH de la surface. Une meilleure caractérisation sera apportée au Chapitre 7, lors de l'examen de la réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone.

Le traitement thermique sur les six couples étudiés conduit à la perte progressive des ligands, le ligand méthoxo partant plus facilement que les butyles. La comparaison des résultats obtenus par TPD et IR montre que les ligands butyle sont d'abord éliminés sous forme de butane, par réaction avec les groupes OH résiduels, puis sous forme de but-1-ène, en régénérant des groupes OH par "*spillover*".

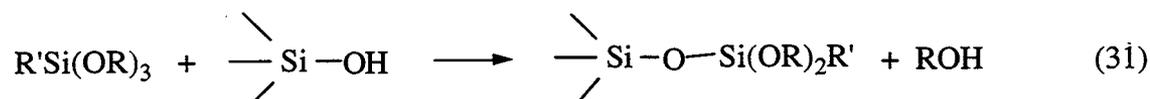
6

**GREFFAGE D'ALCOOLATES DU SILICIUM,
DU TITANE ET DU ZIRCONIUM
SUR ALUMINE, SILICE ET SILICE-ALUMINE**

6.1. INTRODUCTION

L'étude de la préparation et de la caractérisation des espèces résultant du greffage de stannanes a été étendue à des alcoolates du silicium, du titane et du zirconium, dans le but de comparer leur réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol.

Les composés du silicium supportés ont été les plus étudiés dans la bibliographie. Parmi leurs applications citons : la préconcentration de traces métalliques, en employant des groupements chélatants,^{325,326} les électrodes chimiquement modifiées³²⁷ et la chromatographie ionique.³²⁸ En outre, des agents du type alcoxo- et chlorosilanes sont largement utilisés dans le but de modifier la surface du verre, des argiles ou encore d'oxydes métalliques.³²⁹⁻³³¹ Ces agents forment des films sur des substrats inorganiques, et selon le choix des ligands, la surface peut acquérir des propriétés hydrophobes^{332,333} ou hydrophiles.³³⁴ En ce qui concerne les alcoxosilanes, la liaison avec la surface de la silice a été décrite selon l'équation 31.



où R = Me, Et, et R' = amine, mercaptans, carboxylate.

Quoiqu'un seul groupement OR soit nécessaire pour assurer le greffage, trois groupements sont généralement utilisés, car ils augmentent la stabilité de l'espèce.³³⁵

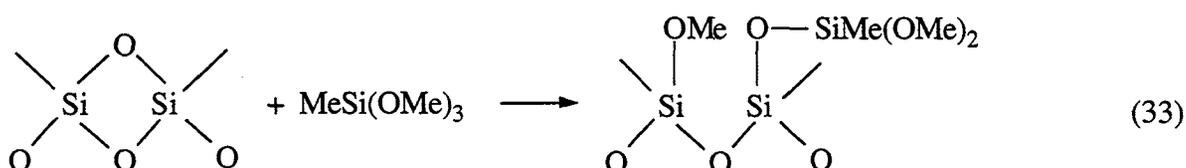
Hertl^{208,336} a étudié la cinétique de chimisorption sur la silice d'une série de composés du silicium, parmi lesquels des méthoxosilanes. En phase gazeuse, à 473 K, une telle réaction possède une énergie d'activation comprise entre 84 et 125 kJ mol⁻¹. Une voie alternative de greffage consiste en l'hydrolyse initiale des ligands méthoxo (éq. 32) :



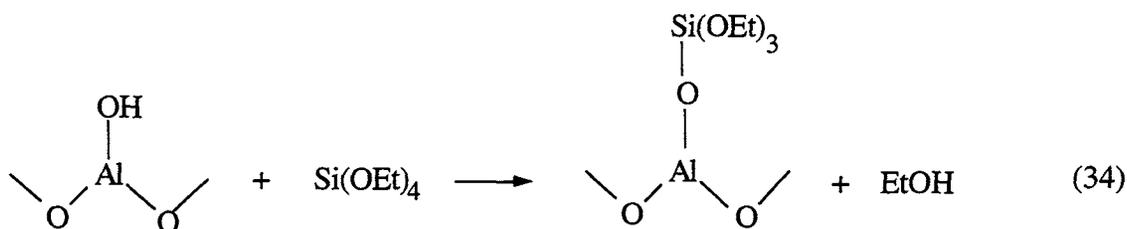
Les espèces R'Si(OH)₃ résultantes, de structure monomère, sont aussi capables de réagir avec des groupements silanol de la silice, par réaction de condensation.

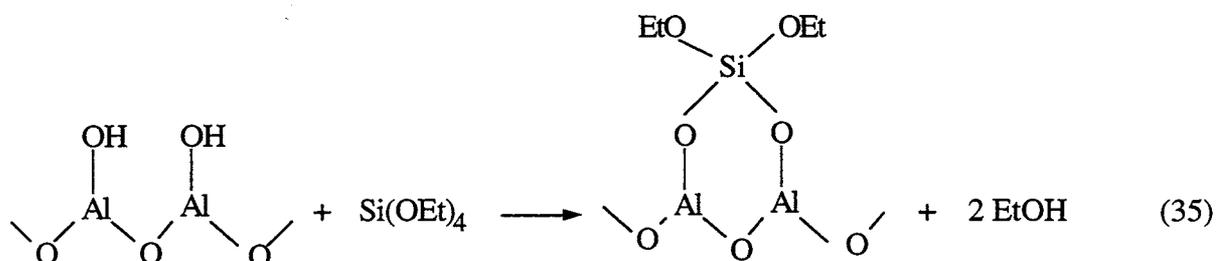
La réaction avec la silice peut être accélérée par la présence de groupements amino. Ainsi, il a été démontré que l'imprégnation de γ -aminopropyltriéthoxosilane (APTS) d'une surface de Silicagel, activé à 673 et 1073 K, implique, dans une première étape, l'adsorption par la fonction amine sur les silanols, pour conduire, ensuite, à la protonation du ligand éthoxo avec libération d'éthanol.³³⁷ Dans ces conditions la saturation de la surface est atteinte à 1,83 % Si.

Récemment, il a été démontré que $\text{MeSi}(\text{OMe})_3$ peut réagir avec les sites siloxane.³³⁸ Avec une silice activée à 1250 K, donc déshydroxylée, le suivi de la réaction par spectroscopie IR montre une diminution d'intensité des bandes attribuées aux modes de vibration $\nu(\text{Si-O})$ du pont siloxane (908 et 888 cm^{-1}), tandis que la bande $\nu(\text{OH})$ à 3750 cm^{-1} des groupements silanol résiduels ($< 0,2 \text{ OH nm}^{-2}$) n'a pas été modifiée. De plus, le taux de greffage diminue avec l'augmentation du nombre des groupements hydroxyle isolés et augmente avec la sévérité des conditions de déshydroxylation. La réaction suivante est proposée :

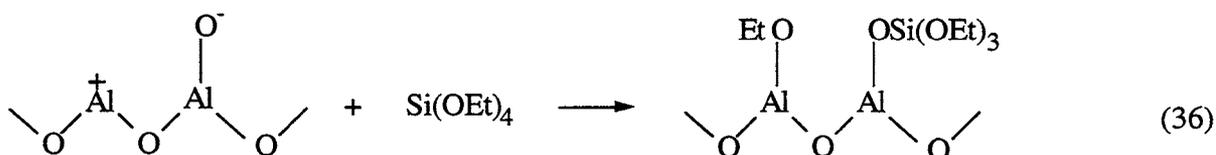


Les alcoxosilanes servent encore à modifier la surface de l'alumine, générant un système communément désigné par $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. L'imprégnation de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ intensifie la force acide du support, au fur et à mesure que la teneur en silicium augmente, mais en diminuant l'acidité totale du système.³³⁹ Elle engendre aussi une stabilisation texturale vis-à-vis d'une calcination à 1233 K,³⁴⁰ ou d'un vapotraitement.³⁴¹ La formation d'une monocouche de silice sur l'alumine γ , à partir du dépôt de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ par OMCVD, donne des sites acides de Brønsted, attribués aux groupements silanol.³⁴² La réaction de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ implique la consommation d'un ou de deux groupements hydroxyle par molécule d'alcoolate (éqs. 34 et 35) :^{343,344}

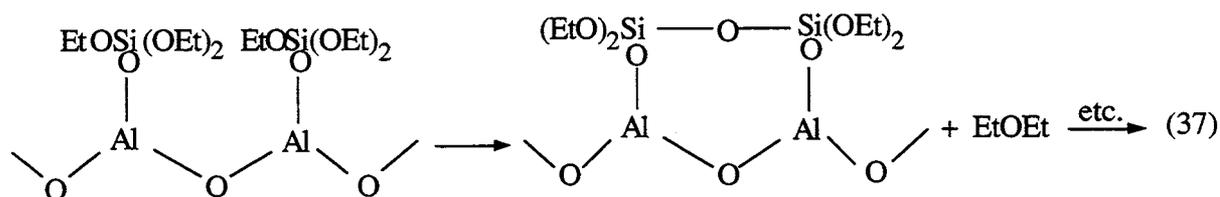




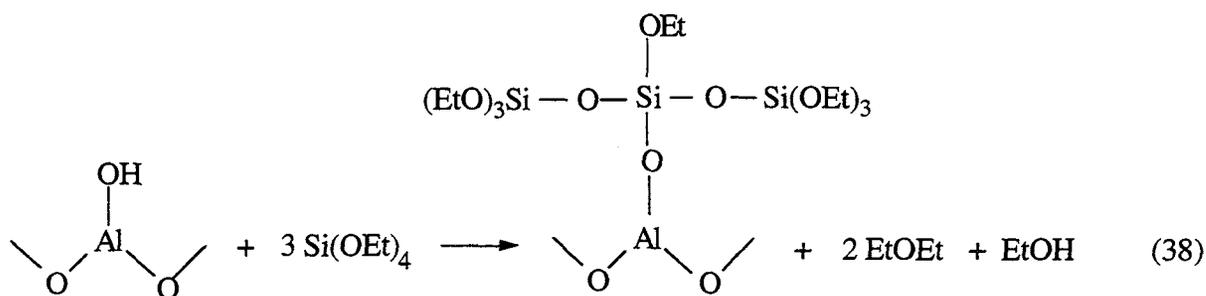
L'interaction avec des sites acides de Lewis de la surface a aussi été proposée :



Une étude très récente a été publiée sur le greffage de Si(OEt)_4 sur alumine γ ($252 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, activée à 773 K).³⁴⁴ La caractérisation a combiné des techniques physiques et chimiques : mesures d'aire spécifique et de porosité, spectroscopies XPS et IR, TPD et dosage des sites basiques. En employant des teneurs allant de $0,05$ à $12,4 \text{ Si nm}^{-2}$, il a pu être mis en évidence qu'entre 0 et 1 Si nm^{-2} , il se produit une modification des propriétés électroniques de l'atome de silicium, ce qui indique une forte interaction entre le silicium et la surface par l'intermédiaire des groupements hydroxyle basiques ($\nu(\text{OH})$ à 3795 et 3770 cm^{-1}) ; 80% d'entre eux sont consommés par le greffage (éq. 37) :

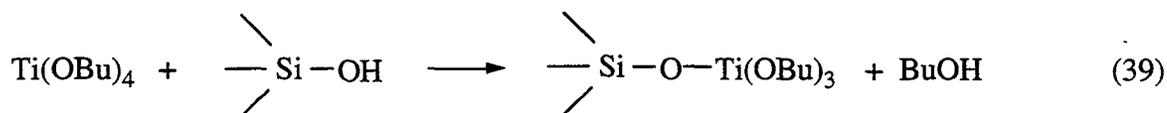


Des teneurs supérieures n'entraînent pas leur totale disparition. Entre 1 et 6 Si nm^{-2} , il se produit la formation d'une phase de silice bi et/ou tridimensionnelle sur l'alumine (éq. 38) :

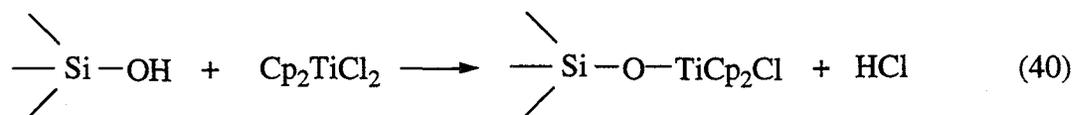


Pour des teneurs supérieures à 6 Si nm^{-2} , la phase SiO_2 tridimensionnelle se développe pour donner sa propre porosité.

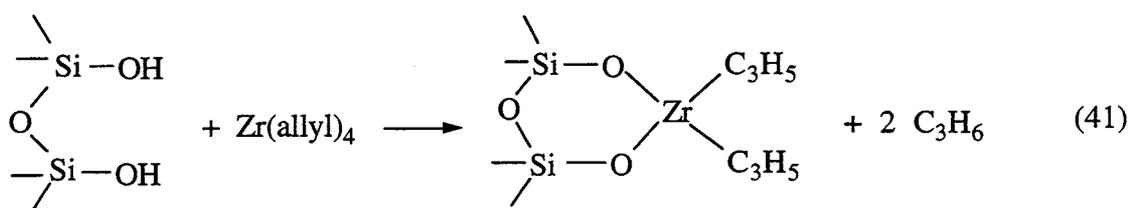
Les titanates trouvent des applications pour la polymérisation syndiotactique du styrène. Le greffage de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, par voie humide dans le toluène à température ambiante, conduit à la consommation d'un seul ligand butoxo (éq. 39) : ³⁴⁵



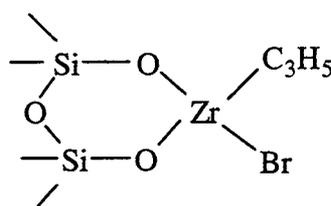
D'après l'analyse élémentaire, le greffage de Cp_2TiCl_2 sur Silicagel implique le départ d'un seul ligand chloro (éq. 40) : ³⁴⁶



Des complexes du zirconium supportés, dotés de ligands du type allylique, benzylique ou alkyle, sont des catalyseurs très actifs dans la polymérisation et l'isomérisation d'alcènes.^{237,347-351} D'après des mesures spectroscopiques IR et de volumétrie, le greffage du complexe $\text{Zr}(\text{allyl})_4$ sur silice, activée à 473 K, entraîne la consommation des deux ligands allyliques (éq. 41) : ⁴⁸

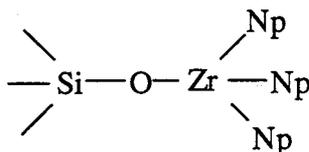


D'autres systèmes, contenant des ligands halogéno, comme $\text{Zr(allyl)}_3\text{Br}$, libèrent deux groupements allyliques lors du greffage, pour conduire au propène, tandis qu'aucune trace de HBr n'est détectée. La structure **XXXIV** est proposée :

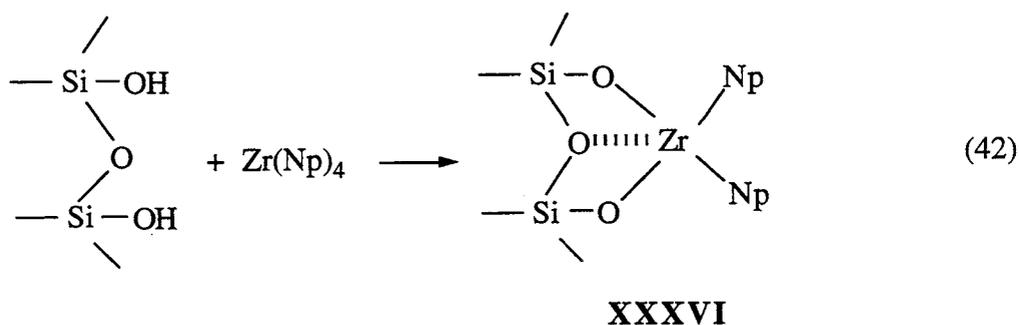
**XXXIV**

La présence d'une liaison Si-O-M engendre une augmentation de l'activité en polymérisation de l'éthylène. A titre d'exemple, le greffage de Zr(allyl)_4 sur la silice augmente son activité d'un facteur 40, tandis que sur l'alumine, elle est 600 fois supérieure.²³⁷

La structure proposée lors du greffage du complexe Zr(Np)_4 (Np = néopentyl) sur silice Aerosil, activée à 773 K, d'après l'analyse élémentaire, et les spectroscopies ^{13}C MAS RMN et IR, implique la consommation d'un seul ligand (**XXXV**) :³⁵²

**XXXV**

Le même composé, greffé par voie humide sur silice Aerosil, mais activée dans des conditions moins sévères (498 K), indique le départ de deux ligands néopentyle pour conduire au néopentane qui est dosé (éq. 42) : ³⁵³



La structure proposée, **XXXVI**, implique la pentacoordination de l'atome de zirconium (IV) faisant intervenir l'atome d'oxygène du pont siloxane.

Dans notre étude les composés Si(OEt)_4 , VinylSi(OMe)_3 , Ti(OEt)_4 , $\text{Ti(OBu}^n)_4$ et $\text{Zr(OPr}^i)_4$ ont été greffés sur l'alumine, la silice et la silice-alumine. Les adduits ont été caractérisés par analyse élémentaire (Si, Ti, Zr et Al) et par thermodésorption.

6.2. RESULTATS

Les préparations ont été réalisées selon le protocole opératoire décrit au Chapitre 2, à partir de solutions à 10 % massique de métal, par rapport au support. La force de l'interaction avec le support a été évaluée par des lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol. La stabilité thermique a été examinée par la technique TPD, dans les mêmes conditions que celles décrites au Chapitre 3. Les résultats obtenus sont discutés par support.

6.2.1. L'Alumine

Le Tableau XVII rassemble les teneurs à saturation obtenues après le greffage sur l'alumine. Les valeurs sont exprimées directement en nombre d'atomes fixés par nm^2 , pour une comparaison plus aisée.

Tableau XVII : Teneur Maximale en Métal (Si, Ti ou Zr nm⁻²) sur Al₂O₃.

Composé	M nm ⁻²		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
Si(OEt) ₄	3,38	3,18	1,34
VinylSi(OMe) ₃	3,84	2,77	2,49
Ti(OEt) ₄	0,99	0,94	0,92
Ti(OBu ⁿ) ₄	1,07	0,98	1,02
Zr(OPr ⁱ) ₄	0,69	0,59	0,69

Parmi les cinq composés employés, ceux résultant du greffage du silicium atteignent les teneurs les plus élevées. Le précurseur VinylSi(OMe)₃ conduit à une interaction plus forte, car les lavages au méthanol enlèvent peu de silicium par comparaison avec Si(OEt)₄. Cette valeur élevée de greffage se situe dans la gamme où il y a formation d'une phase de silice bidimensionnelle (éq.38), alors que la valeur de 1,34 Si nm⁻², obtenue après lavage au méthanol de Si(OEt)₄/Al₂O₃, correspond au domaine de l'existence des espèces moléculaires (éq. 37).³⁴⁴

Pour le titane, l'encombrement stérique du ligand alcoxo n'a pas d'influence, ~ 1 Ti nm⁻². L'état d'agrégation de ces deux titanates varie entre quatre et trois selon les conditions ; Ti(OEt)₄ est tétramère à l'état pur, alors qu'en solution la forme prédominante est probablement le trimère,^{354,355} et Ti(OBuⁿ)₄ est monomère à l'état pur d'après le fournisseur (Fluka) ou trimère en solution benzénique.³⁵⁵ La valeur de 1 Ti nm⁻² est très proche de celles trouvées pour Sn(OBu^t)₄, Bu₂Sn(OMe)₂ et Bu₂Sn(OBu^t)₂/Al₂O₃ : 1,02, 1,11 et 1,12 Sn nm⁻², respectivement. Les lavages au tétrahydrofurane et au méthanol enlèvent très peu de métal de la surface à partir des tétraalcooates de l'étain (12 %) et du titane (15 %).

Le greffage de Zr(OPrⁱ)₄ donne une teneur inférieure à celles des composés du titane. La valeur obtenue, 0,69 Zr nm⁻², est proche de celle de Bu₃SnOMe/Al₂O₃, 0,64 Sn nm⁻².

La stabilité thermique a été examinée par analyse TPD. La Figure 64 représente le système $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant et après lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol.

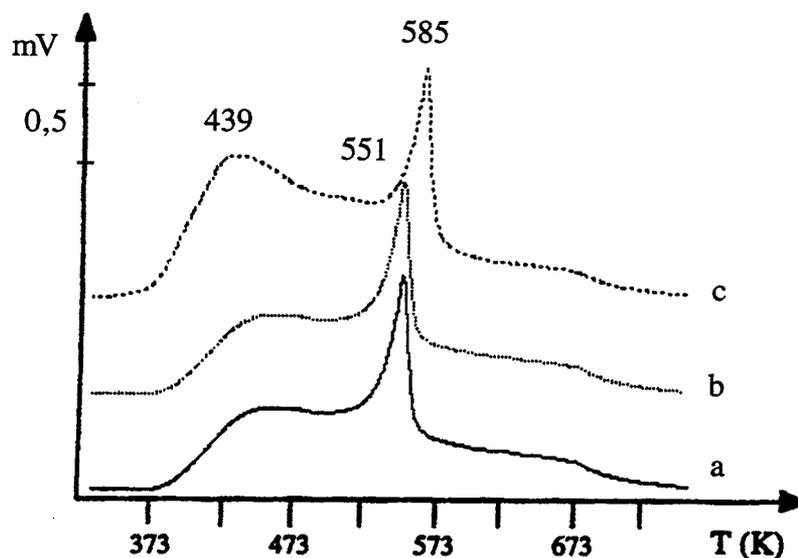


Figure 64. TPD sous hélium de $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) initial (1,45 % Si, $m = 0,076$ g), (b) après lavage au THF (1,42 % Si, $m = 0,075$ g), (c) MeOH (0,6 % Si, $m = 0,076$ g).

Les thermogrammes **a** et **b** sont pratiquement les mêmes, aucune perte de silicium n'étant observée. Ils présentent essentiellement deux pics, à 439 et 551 K et un épaulement à 618 K. L'analyse chromatographique indique la libération d'éthanol entre 473 et 533 K, et d'éthoxyéthane entre 533 et 580 K. Le méthane et l'éthylène sont détectés à partir de 473 K. Le lavage avec le méthanol (courbe **c**) engendre un déplacement du pic le plus intense de 10 K vers des températures supérieures. Le méthanol, et non plus l'éthanol, est détecté entre 443 et 585 K, en raison de la transalcoolyse. Le méthoxyméthane est absent. Le méthane et l'éthylène sont libérés à partir de 520 K.

La Figure 65 présente l'analyse TPD du système $\text{VinylSi}(\text{OMe})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ et ses lavages au méthanol et au tétrahydrofurane.

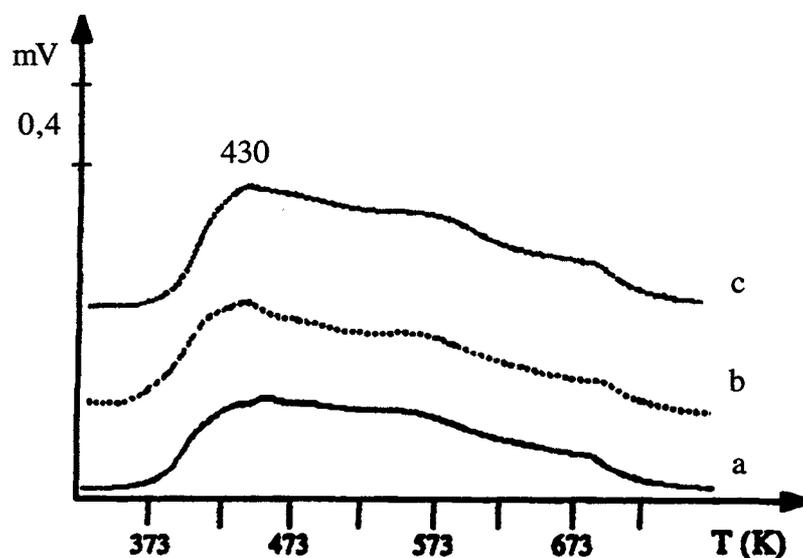


Figure 65. TPD sous hélium de $\text{VinylSi(OMe)}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) initial (1,25 % Si, $m = 0,075$ g), (b) après lavage au THF (1,24 % Si, $m = 0,075$ g), (c) MeOH (1,12 % Si, $m = 0,076$ g).

Les thermogrammes du système greffé, **a**, et lavé avec le tétrahydrofurane, **b**, et le méthanol, **c**, sont identiques, de même que la teneur en silicium. Par contre, ils sont très différents de ceux de la Figure 64, présentant un pic large, dont le sommet se trouve autour de 430 K. La libération d'éthylène et de méthane a lieu, respectivement, à partir de 426 et 626 K. Des traces de méthanol sont détectées entre 477 et 623 K. Le dosage du silicium après la TPD du système initial, accuse une perte de 30 % en métal.

Le thermogramme de la Figure 66, représente la décomposition thermique du système $\text{Ti(OEt)}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$.

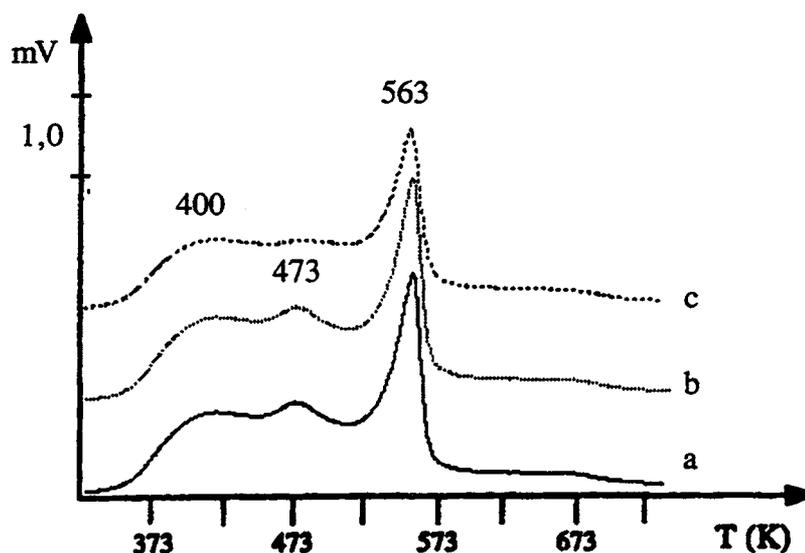


Figure 66. TPD sous hélium de $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$: (a) initial (0,82 % Ti, $m = 0,076$ g), (b) après lavage au THF (0,71 % Ti, $m = 0,076$ g), (c) MeOH (0,70 % Ti, $m = 0,073$ g).

Le thermogramme a présente trois pics, situés à 400, 473 et 563 K. Le premier est constitué uniquement d'éthanol, qui est libéré entre 370 K et 498 K. Il n'y a pas d'éthoxyéthane. Les hydrocarbures, méthane, éthane, éthylène et propène, sont détectés à partir de 473 K. Le même comportement est trouvé pour le tétrahydrofurane. Le lavage au méthanol n'engendre pas de modification dans la position des pics, contrairement au cas de $\text{Si}(\text{OEt})_4$, bien que la transalcoolyse ait eu lieu. Il n'y a pas de méthoxyméthane.

Le thermogramme de $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure 67) ressemble à celui de $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Figure 66, courbe b) avec un large pic à 413 K, qui précède un pic fin, à 538 K. Le *n*-butane et butènes sont libérés uniquement autour de 545 K. Le méthane est libéré à partir de 653 K.

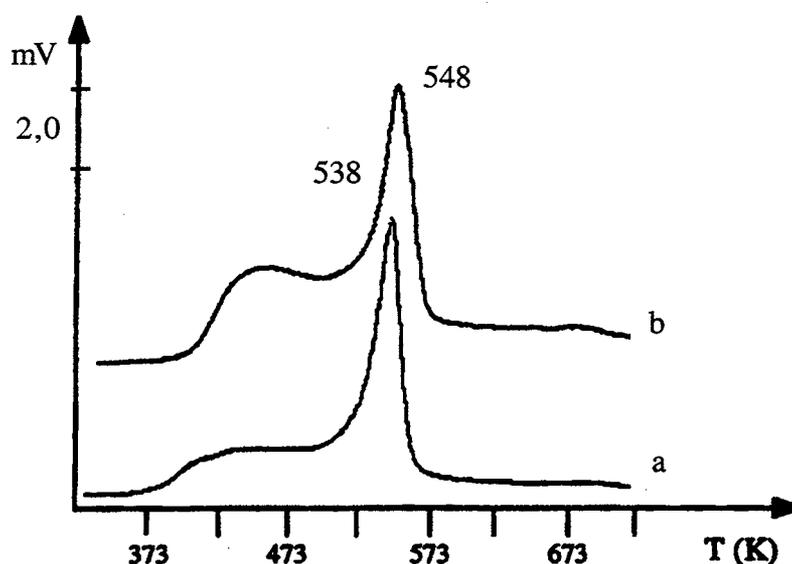


Figure 67. TPD sous hélium de : (a) $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (0,81 % Ti, $m = 0,076$ g),
(b) $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,0 % Zr, $m = 0,075$ g).

Pour $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ (Figure 67, courbe **b**), l'ensemble des ligands part au-delà de 513 K, libérant du propène (en grande quantité) et des traces de propan-2-ol et de 2,2'-oxydipropane. Le méthane et l'éthylène sont détectés à partir de 653 K.

En comparant les quatre systèmes greffés, $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, les thermogrammes sont pratiquement identiques, et la température T_m du pic principal ne bouge pas de plus de 20 K, en ayant comme valeurs extrêmes 545 K pour $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ et 563 K pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{Al}_2\text{O}_3$. Ces systèmes sont nettement plus stables que celui résultant du greffage du complexe $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$, où T_m se trouve à une température de 100 K inférieure (463 K).

6.2.2. La Silice

Les teneurs de silicium greffé à partir de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ et de $\text{VinylSi}(\text{OMe})_3$ n'ont pas été mesurées par analyse élémentaire du métal. Les thermogrammes sont pratiquement "plats", ce qui traduit une très faible concentration des ligands organiques, donc probablement très peu de silicium fixé, à température ambiante.

Le Tableau XVIII présente les valeurs obtenues pour les systèmes à partir du titane et du zirconium.

Tableau XVIII : Teneur Maximale en Métal (Ti ou Zr nm^{-2}) sur SiO_2 .

Composé	M nm^{-2}		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	2,94	2,12	2,78
$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$	1,56	1,44	1,59
$\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	1,73	1,57	1,61

Pour les deux titanates, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ donne une teneur double de celle de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$. Ce résultat provient soit de l'effet stérique, soit de l'état d'agrégation. Une étude de l'influence de la température de traitement d'une silice (EP 10, $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sur la teneur fixée, à partir de TiCl_4 , indique que, lorsque la température augmente de 473 à 1093 K, le nombre d'atomes fixés diminue de 2,0 à 0,7 Ti nm^{-2} . Après activation à 723 K, cette valeur varie de 1,4 à 1,2 Ti nm^{-2} , très proche de celle que nous avons trouvée lors du greffage de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$.³⁵⁶ La teneur en zirconium fixée est pratiquement la même que celle de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$.

Les lavages de ces systèmes avec le tétrahydrofurane et le méthanol n'engendrent pas de perte de métal (< 7%).

Les thermogrammes de $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{SiO}_2$ avant et après lavages au tétrahydrofurane et au méthanol se trouvent représentés sur la Figure 68.

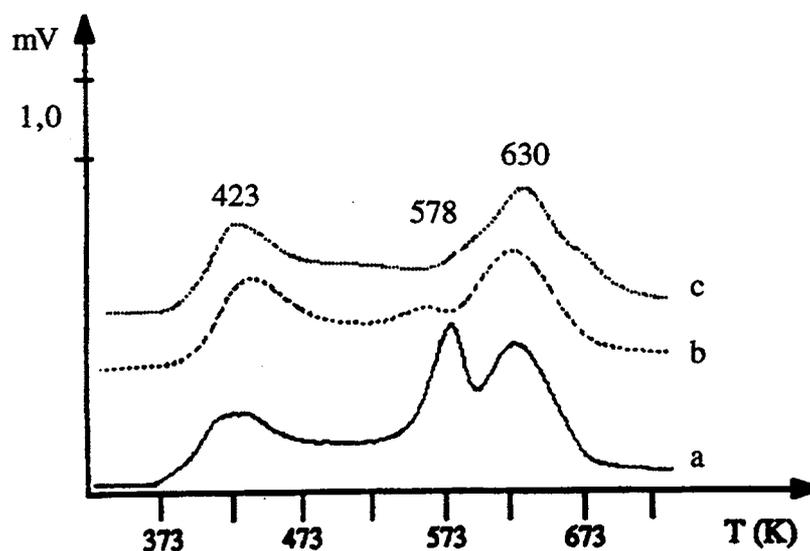


Figure 68. TPD sous hélium de $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{SiO}_2$: (a) initial (4,6 % Ti, $m = 0,075$ g), (b) après lavage au THF (4,3 % Ti, $m = 0,075$ g), (c) au MeOH (3,27 % Ti, $m = 0,072$ g).

Le thermogramme **a** possède trois pics à 423, 578 et 630 K. Le premier est constitué uniquement d'éthanol, qui est détecté à partir de 360 K, jusqu'à 603 K. Le méthane, l'éthylène et le propène sont libérés à partir de 603 K. L'éthoxyéthane est détecté à 673 K. Les lavages au tétrahydrofurane et au méthanol enlèvent sélectivement le pic à 578 K.

$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4/\text{SiO}_2$ (Figure 69, courbe **a**) se caractérise par la présence de deux pics, situés à 413 et 633 K. Le premier, ne donnant aucun produit en détection FID, est probablement de l'eau. Le deuxième est constitué essentiellement de butènes, libérés à partir de 530 K, et des produits de décomposition $\text{C}_1\text{-C}_3$, détectés à partir de 600 K. Pour $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4/\text{SiO}_2$, le thermogramme (courbe **b**) ressemble à celui du système précédent, ayant deux pics situés à 383 et 643 K. L'analyse détecte le propane et le propan-2-ol à partir de 533 K.

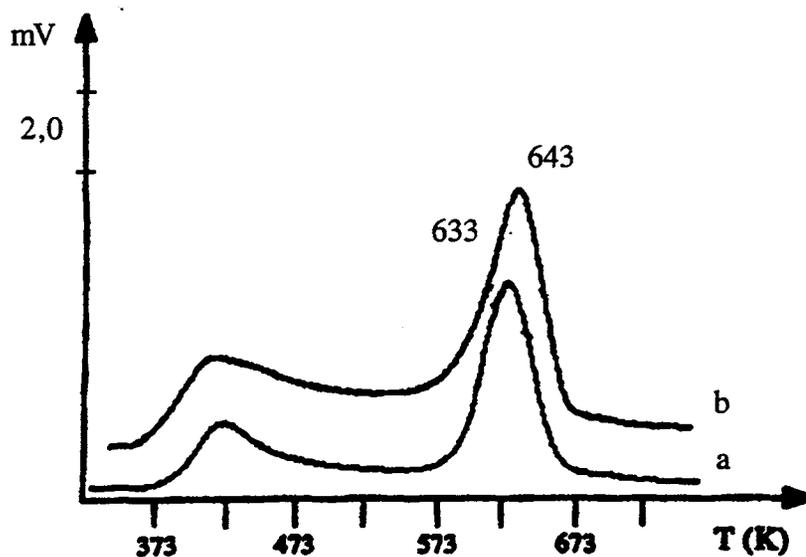


Figure 69. TPD sous hélium de : (a) $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4/\text{SiO}_2$ (2,41 % Ti, $m = 0,071$ g),
(b) $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ (5,12 % Zr, $m = 0,075$ g).

6.2.3. La Silice-Alumine

Le Tableau XIX rassemble les teneurs des systèmes résultants du greffage des alcoolates du titane et du zirconium sur la silice-alumine.

Tableau XIX : Teneur Maximale en Métal (Ti ou Zr nm^{-2}) sur $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Composé	M nm^{-2}		
	Greffé	Lavage THF	Lavage MeOH
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	1,56	1,45	1,54
$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$	1,23	1,03	0,96
$\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	0,82	0,76	0,61

A notre connaissance, il n'y a pas de données dans la bibliographie, concernant l'immobilisation de tels composés sur la silice-alumine. A l'instar des systèmes avec les organostannanes (page 41), les valeurs obtenues sur ce support sont proches de celles obtenues pour l'alumine. Les lavages au méthanol engendrent une perte de 20 à 25 % de la teneur initialement fixée, tandis qu'au tétrahydrofurane, de 7 à 16 %.

Sur silice-alumine, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ atteint une teneur de $1,02 \text{ Ti nm}^{-2}$, très proche de celle de $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$. Ce dernier système se montre plus stable aux lavages avec le tétrahydrofurane et le méthanol, car pratiquement aucune perte en métal n'est observée.

La Figure 70 rassemble les thermogrammes des systèmes résultant du greffage de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$.

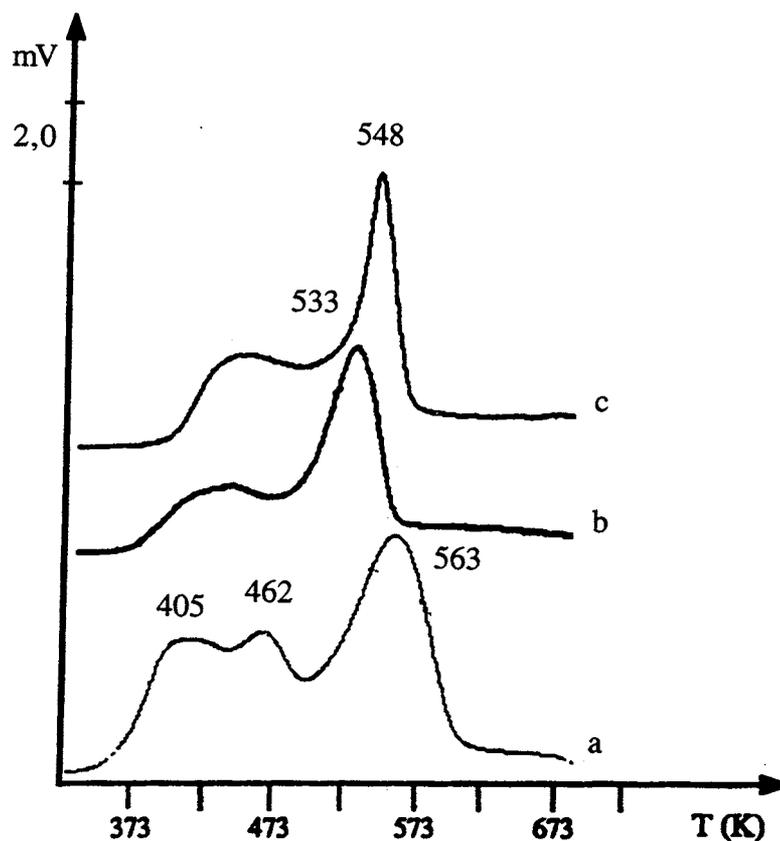


Figure 70. TPD sous hélium de : (a) $\text{Ti}(\text{OEt})_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8,07 % Ti, $m = 0,072 \text{ g}$),
 (b) $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (6,4 % Ti, $m = 0,075 \text{ g}$).
 (c) $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (8,08 % Zr, $m = 0,073 \text{ g}$).

Le thermogramme, **a**, de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ se caractérise par la présence de trois pics, dont les sommets se trouvent à 405, 462 et 568 K. Les deux premiers sont constitués uniquement d'éthanol, qui est libéré jusqu'à 623 K. Les hydrocarbures, éthylène et propène, sont libérés à partir de 503 K, tandis que l'éthoxyéthane à 588 K. Le thermogramme, **b**, de $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ donne un large pic situé vers 413 K, dont l'analyse en FID ne donne aucun produit, et, par un deuxième pic, situé à 530 K. Celui-ci est constitué uniquement de *n*-butane et de butènes, libérés à partir de 490 K. Finalement, le thermogramme, **c**, de $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ se caractérise par deux pics, dont les sommets se situent à 413 et 548 K. A partir de 445 K, le propène est le premier produit détecté, suivi de propane (traces). Le propan-2-ol est détecté à partir de 500 K. Les produits de décomposition C_1 - C_2 ne sont pas détectés.

6.3. DISCUSSION

La comparaison des teneurs obtenues, à saturation, des alcoolates du titane et du zirconium avec celles des alcoxostannanes pour les trois supports montre, à nouveau, leurs spécificités. En se basant sur les valeurs obtenues, en relation avec l'étude de la caractérisation des espèces greffées à partir de Bu_3SnOMe et de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, il est possible d'émettre des hypothèses sur la nature des espèces greffées à partir des autres composés.

Sur l'alumine (Figure 71), il y a deux valeurs de saturation, 1 et $0,65 \text{ M nm}^{-2}$, la plus basse étant obtenue pour Bu_3SnOMe et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$. La possibilité d'avoir des structures polymériques pour la plus haute teneur peut être retenue (cf page 41). D'un autre côté, en se basant sur l'existence d'un fragment monomère greffé, $-\text{SnBu}_3$, à partir de Bu_3SnOMe , la même teneur de $0,65 \text{ M nm}^{-2}$ obtenue à partir de $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ nous permet de proposer la formation de $-\text{Zr}(\text{OPr}^i)_3$.

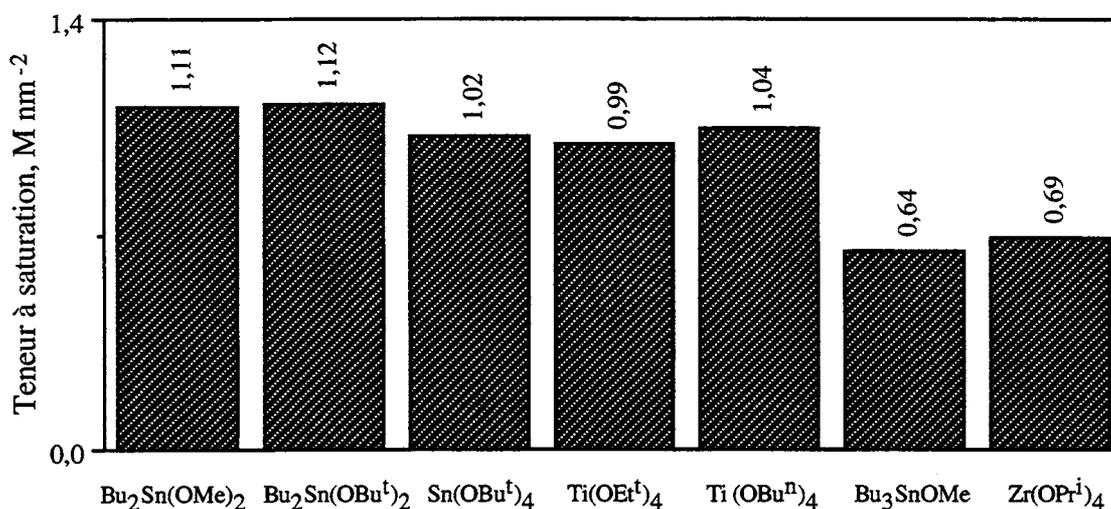


Figure 71. Teneurs maximales fixées des composés alcoxo sur Al₂O₃.

Sur la silice (Figure 72), Bu₂Sn(OBu^t)₂ et Sn(OBu^t)₄ se comportent comme Bu₃SnOMe. Des formes monomères, -SnBu₂(OBu^t) et -Sn(OBu^t)₄, sont donc proposées. L'incrément de ~0,5 observé pour Bu₂Sn(OMe)₂, Zr(OPrⁱ)₄ et Ti(OBuⁿ)₄ est compatible avec un trimère. Nous discuterons de sa structure dans le Chapitre suivant, lors de l'étude de la réactivité de l'espèce greffée à partir de Bu₂Sn(OMe)₂ vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol. L'incrément de ~0,5, à nouveau observé, pour Ti(OEt^t)₄ serait alors en accord avec la présence d'un tétramère. Ces espèces polynucléaires peuvent commencer à former une structure tridimensionnelle sur la surface telles que celle décrite dans l'équation 38.

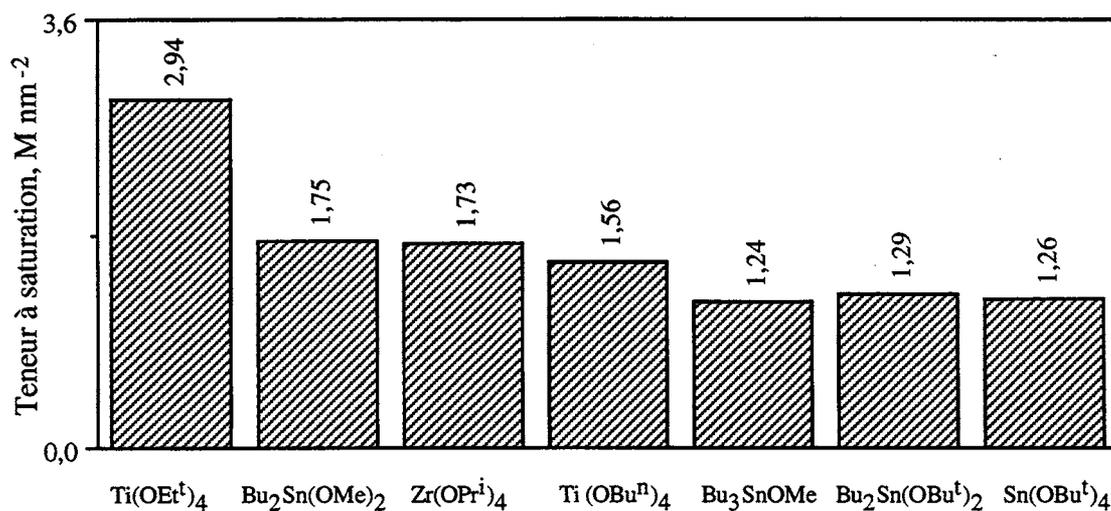


Figure 72. Teneurs maximales fixées des composés alcoxo sur SiO₂.

Sur la silice-alumine (Figure 73), $Zr(OPr^i)_4$, $Bu_2Sn(OMe)_2$ et $Bu_2Sn(OBu^t)_2$ donnent les valeurs les plus basses, comme Bu_3SnOMe . Il s'agirait donc du greffage d'entités - $Zr(OPr^i)_3$, - $SnBu_2(OMe)$ et - $SnBu_2(OBu^t)$. A nouveau, à partir de $Ti(OEt)_4$, une forme polynucléaire pourrait exister.

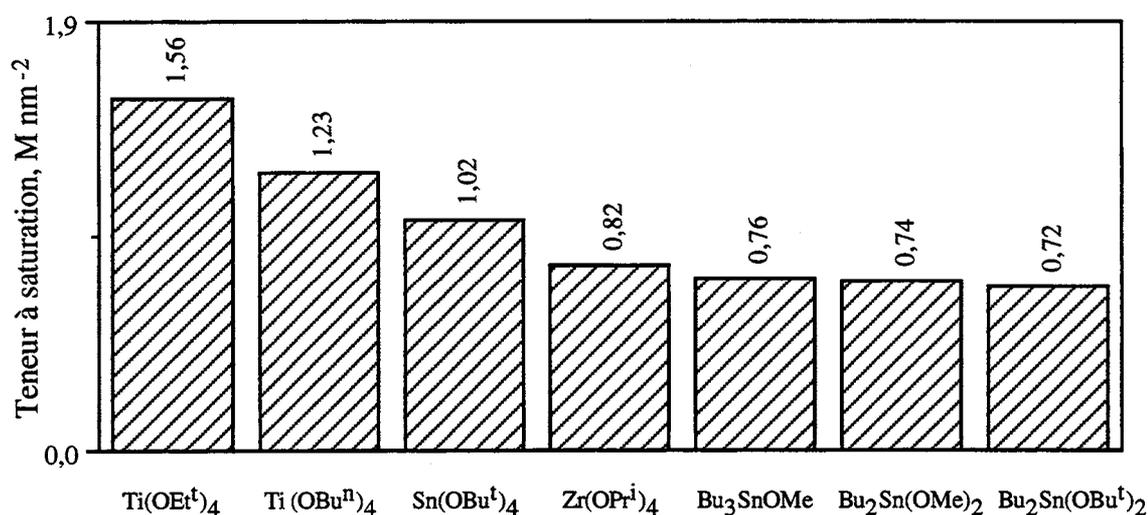


Figure 73. Teneurs maximales fixées des composés alcoxo sur $SiO_2-Al_2O_3$.

En résumé, la polynucléarité, assurée par les groupes alcoxo, de $Zr(OPr^i)_4$ est probablement détruite par le greffage sur alumine et silice-alumine, tandis que celle de $Ti(OEt)_4$ et de $Ti(OBu^n)$ ne le serait que sur alumine. La stabilité thermique est meilleure sur silice, < 673K, que sur alumine et silice-alumine, < 600 K.

7

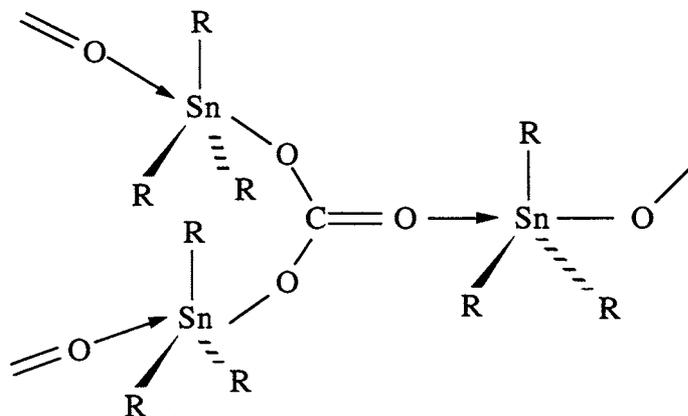
**ETUDE COMPARATIVE DE LA REACTIVITE
VIS-A-VIS DU DIOXYDE DE CARBONE
ET DU METHANOL**

7.1. INTRODUCTION

Les Chapitres précédents ont décrit la réactivité d'une série de composés de l'étain, du silicium, du titane et du zirconium vis-à-vis de la surface de l'alumine, de la silice et de la silice-alumine, pour leur application dans la carboxylation catalytique du méthanol. Bien que le mécanisme de cette réaction ne soit pas connu, il semble logique de penser à l'insertion de CO_2 dans la liaison M-OMe pour donner le carbonate mixte M-OC(O)OMe, suivie de sa méthanolyse, produisant $(\text{MeO})_2\text{CO}$ et M-OH. Pour obtenir le cycle catalytique, il faut que l'entité métallique hydroxo (ou oxo) redonne M-OMe par méthanolyse (page 185).

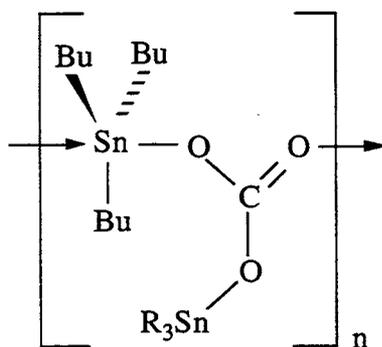
Peu de travaux ont été consacrés à l'étude de la fixation du dioxyde de carbone sur des organostannanes. Davies a étudié de façon systématique l'insertion des molécules du type A=B (CO_2 , CS_2 , SO_2 , PhNCS, entre autres), dans la liaison Sn-O de Bu_3SnOMe , $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ ³⁵⁷ et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$.³⁵⁸ Les réactions ont été réalisées en faisant barboter du dioxyde de carbone dans une solution d'éther de pétrole à température ambiante pour les deux premiers composés, et sans solvant pour le dernier. Dans les trois cas, une libération de chaleur est détectée, accompagnée d'un épaissement du milieu. La réaction est contrôlée par spectroscopie IR et analyse élémentaire. Il est proposé que $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{OMe}$ et $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{OSnBu}_3$ se forment. Les composés de départ sont régénérés par traitement thermique sous pression réduite, respectivement, à 315-353 et 373 K. Pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, Davies propose l'insertion du dioxyde de carbone dans les deux liaisons Sn-OMe, en se basant sur la quantité de dioxyde de carbone libéré (rapport molaire de 1,84) lors de l'hydrolyse en $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$. D'autres composés du type Bu_2SnXOMe (X = Cl, Br, I, OAc), en présence de ces molécules du type A=B, forment des espèces $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{X})\text{ABOMe}$.

Les premiers travaux concernant l'identification des structures carbonate sont basés sur des analyses par spectroscopie IR et Mössbauer. Pour les carbonates $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ (R = Me,³⁵⁹ Et^{170,359}), il est proposé des structures non planes possédant des ponts carbonato, telle que
XXXVII :



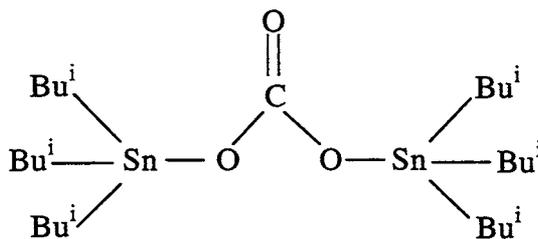
XXXVII

Tiekling³⁶⁰ a été le premier à effectuer une analyse cristallographique, confirmée postérieurement par Sebald³⁶¹ pour $(\text{Me}_2\text{Sn})_2\text{CO}_3$ et $(\text{Bu}^i_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$. Les deux composés ont des structures polymériques avec des unités R_3Sn liées axialement par des ligands carbonate, (XXXVIII).



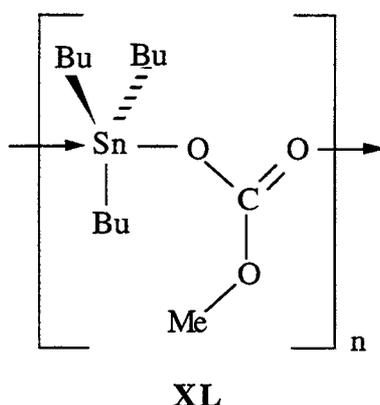
XXXVIII

En solution, $(\text{Bu}^i_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ est un monomère (XXXIX).³⁶¹

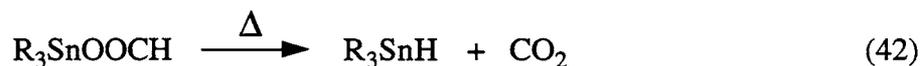


XXXIX

Le spectre RMN ^{119}Sn de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ présente deux singulets larges, d'égale intensité, à +82 ppm et -66,7 ppm, indiquant l'existence d'atomes d'étain, respectivement tétra- et pentacoordonnés.³⁶² Pour $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{OMe}$, la présence d'un seul singulet, à +27 ppm, suggère la structure **XL** :



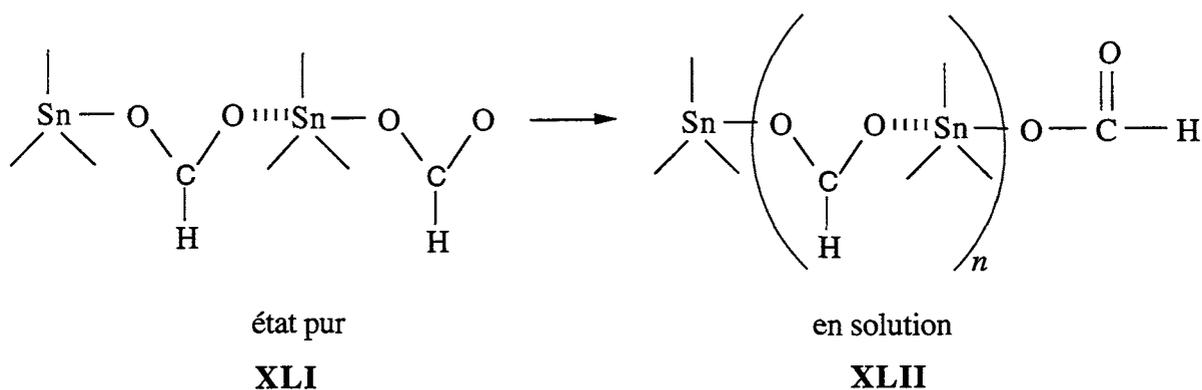
Peu de travaux ont été dédiés à l'étude de l'interaction du dioxyde de carbone avec des hydrures organostanniques. Rathke et al.³⁶³ montrent que Bu_3SnH réagit réversiblement avec le dioxyde de carbone, en solution dans le tétrahydrofurane, produisant le formiate $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{H}$ avec $\Delta H = -76,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = -84,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ entre 388 et 448 K. D'un autre côté, Ohara et Okawara³⁶⁴ ont étudié la réaction inverse, c'est-à-dire l'obtention de Bu_3SnH à partir de la décomposition thermique, sous pression réduite du carbonate correspondant :



Cette réaction a été proposée comme une voie de synthèse d'hydrures organostanniques, au lieu de partir de chlorures organostanniques.

Plusieurs travaux ont étudié la structure des formiates (et carboxylates), mais ils sont toujours obtenus à partir de la réaction de l'oxyde organostannique avec l'acide formique (ou l'acide carboxylique). La bibliographie est assez vaste et utilise des techniques telles que les spectroscopies IR,³⁶⁵ Raman,³⁶⁶ RPE,³⁶⁷ RMN ^{13}C ³⁶⁸ et ^{119}Sn ,³⁶⁹ Mössbauer,³⁷⁰ Rayon-X³⁷¹ et la cryoscopie.³⁷² Une description des structures proposées dépasse le but de notre travail. Néanmoins, il est à mentionner que pour le formiate de trialkylstannane ($\text{R} = \text{Et}$,

Pr^n),³⁷² il est démontré que le groupe carbonyle peut être faiblement coordonné à un atome d'étain voisin, **XLI**, donnant les fréquences caractéristiques de l'anion carboxylate à 1565 et 1366 cm^{-1} . En solution, deux bandes additionnelles sont détectées à 1660 et 1245 cm^{-1} , conséquence de l'existence de groupements terminaux, **XLII**.



A notre connaissance, il n'y a pas de données dans la bibliographie, concernant l'étude de l'interaction du dioxyde de carbone avec des alcoolates du silicium, du titane ou du zirconium. Ce Chapitre discutera d'abord de la réactivité des composés de l'étain, du silicium, du titane et du zirconium, employés tout au long de ce travail, vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol, puis abordera la même réactivité avec Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur alumine et silice.

7.2. RESULTATS

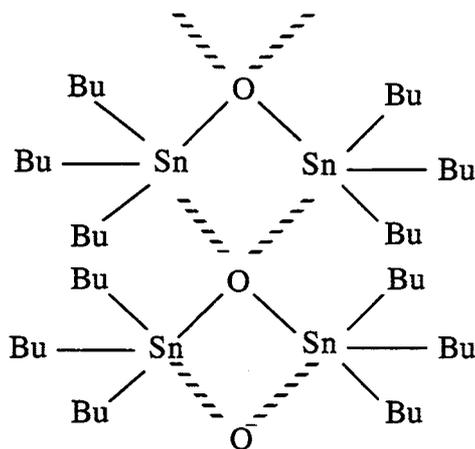
7.2.1. Systèmes Non Greffés

La réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone des précurseurs employés pour le greffage a été évaluée à l'état pur et en solution (CH_2Cl_2 ou MeOH), à pression atmosphérique ou sous pression de dioxyde de carbone, à température ambiante ou à reflux. La réaction a été suivie par chromatographie en phase gazeuse, et par spectroscopies IR et RMN (^1H , ^{13}C et ^{119}Sn). La réversibilité, dans le cas de l'insertion du dioxyde de carbone, se rapporte à la régénération du composé de départ lors de la mise sous vide, à température ambiante.

Dans nos conditions, Bu_4Sn n'a montré aucune réactivité avec le dioxyde de carbone ou le méthanol, tout comme les ligands butyle dans les autres systèmes. La liaison Sn-C possède une faible polarité, ce qui la rend chimiquement peu réactive. Cette stabilité est responsable du grand nombre d'applications commerciales des organostannanes.³⁷³ La réactivité est introduite, soit par le remplacement d'une liaison Sn-C pour une autre plus polaire, telle que Sn-O ou Sn-Cl, soit par la formation de liaisons thermodynamiquement plus faibles, comme par exemple, Sn-Sn. Les halogénures Bu_3SnCl et Bu_2SnCl_2 ne subissent pas l'insertion du dioxyde de carbone. Ils ne réagissent pas, non plus, avec le méthanol même en présence d'une base. La synthèse des alcoolates métalliques est effectuée en présence de NaOR. Les autres organostannanes étudiés réagissent avec le dioxyde de carbone et le méthanol.

7.2.1.1. $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$

Le composé $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, connu commercialement sous le sigle TBTO et utilisé pour la préservation du bois,³⁷⁴ est un polymère, **XLIII**.¹⁷⁰



XLIII

Le spectre IR, **a**, représenté sur la Figure 74 montre la bande caractéristique $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$ de cet organostannane à 770 cm^{-1} . Une bande large vers 400 cm^{-1} (vue partiellement sur le spectre) est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Sn---O intermoléculaires.³⁷⁵

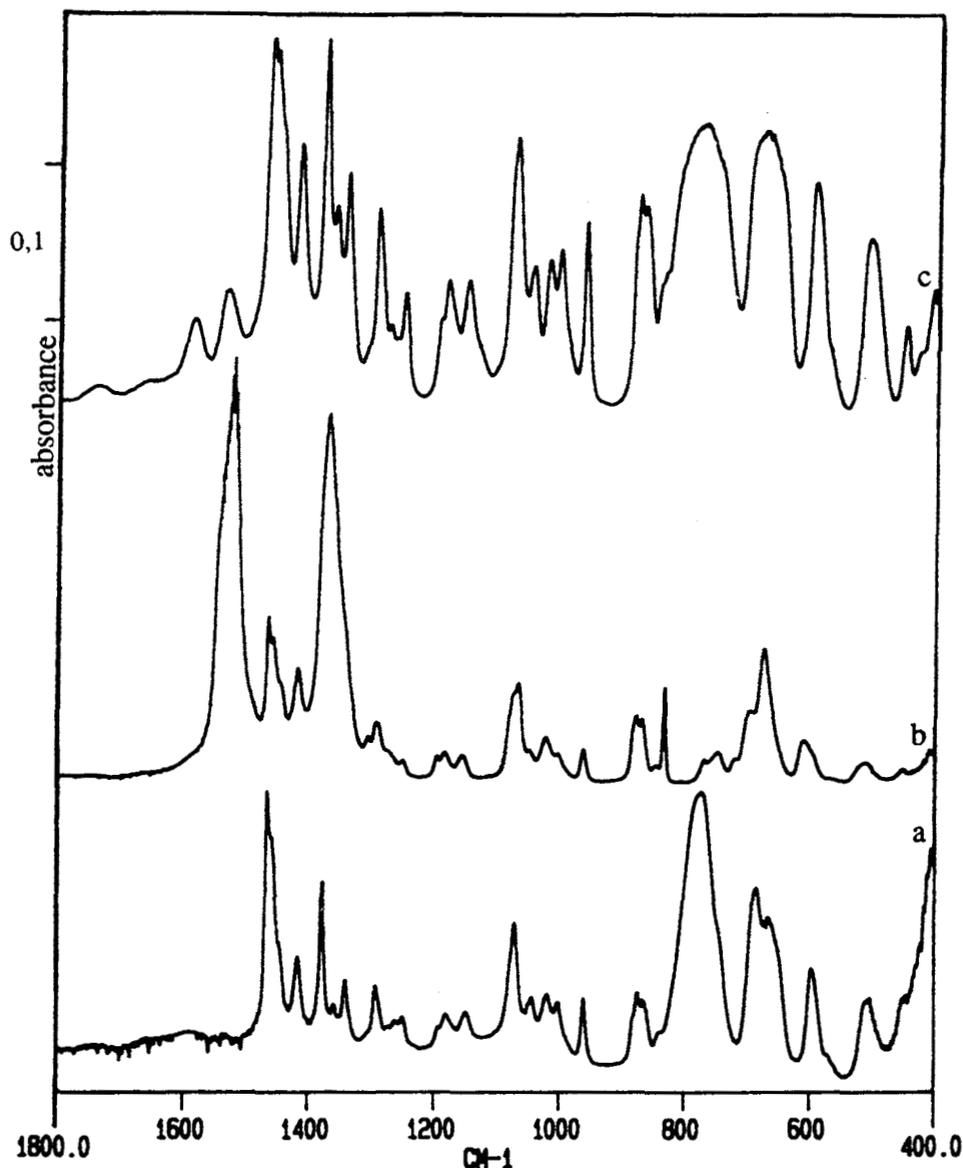


Figure 74. Spectres IR de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ de 1800 à 400 cm^{-1} (film entre deux fenêtres de KBr) :
 (a) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ pur, (b) sous CO_2 , (c) sous $\text{CO}_2 + \text{MeOH}$, puis vide.

Ce composé est extrêmement sensible à l'air, en réagissant avec le dioxyde de carbone présent. Sa mise en contact avec du dioxyde de carbone pur conduit à une augmentation de la viscosité du milieu. Le spectre IR correspondant, **b**, présente deux bandes carbonate à 1526 et 1372 cm^{-1} , alors que disparaît la bande $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$ en accord avec des travaux antérieurs pour la formation de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$, qui est certainement sous forme associée.³⁷⁶ L'insertion du dioxyde de carbone est irréversible, à température ambiante. L'addition de méthanol, suivie d'un reflux, redonne $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Dans ces mêmes conditions, et sous atmosphère de dioxyde de carbone, le spectre **c** est obtenu. Celui-ci montre que les bandes à 1526 et 1372 cm^{-1} de l'espèce $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ diminuent fortement d'intensité, alors qu'apparaît nettement une bande à

1587 cm^{-1} . La bande caractéristique du pont stannoxane $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$ à 770 cm^{-1} réapparaît. De plus, une nouvelle bande à 2814 cm^{-1} est présente, indiquant la formation d'un ligand méthoxo (Figure 75). Il semble donc qu'il y ait un mélange d'organostannanes.

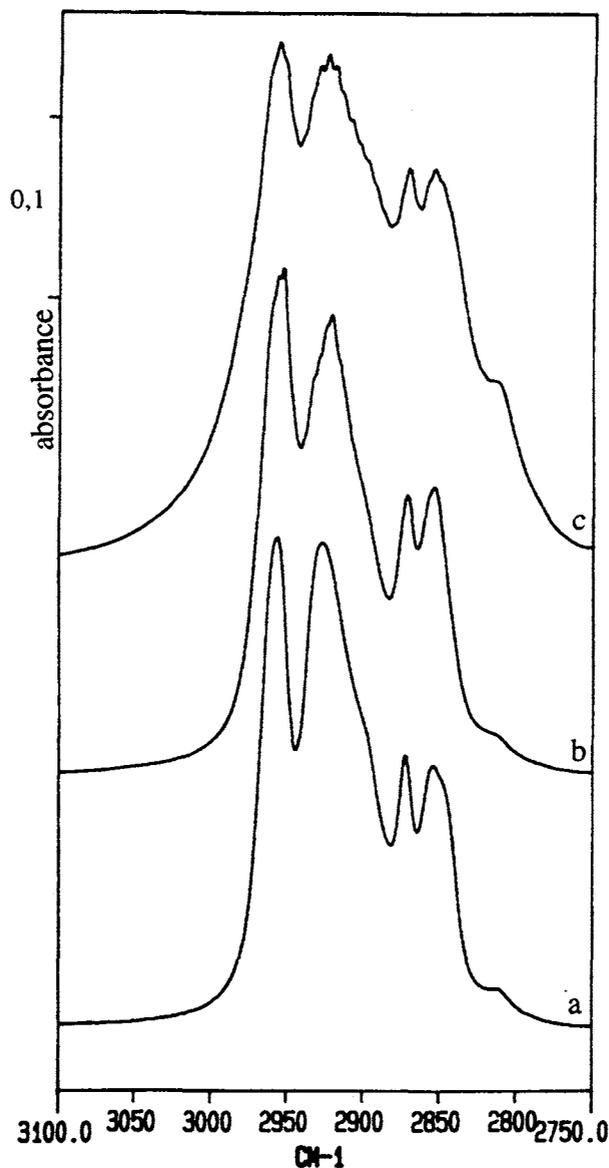
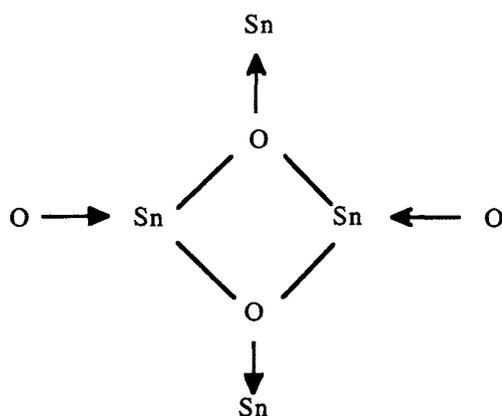


Figure 75. Spectres IR de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ de 3100 à 2750 cm^{-1} (film entre deux fenêtres de KBr)
(a) $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ pur, (b) sous CO_2 , (c) sous $\text{CO}_2 + \text{MeOH}$, puis vide.

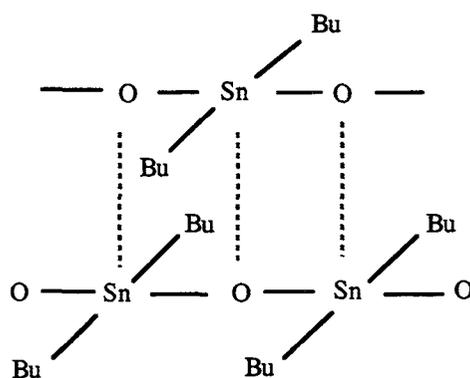
Lorsque la même réaction est effectuée avec une dilution dans CCl_4 , pour doser le méthanol consommé, l'analyse par chromatographie donne 2,2 moles de méthanol consommées par mole d'étain. Ces résultats indiquent que la moitié de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ est transformé en un stannane, non identifié, contenant le fragment OMe. Une autre partie du mélange est constituée de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Il n'est pas possible d'attribuer la bande carbonate à 1587 cm^{-1} à un composé donné.

7.2.1.2. $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$

Le composé $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ est le produit final d'hydrolyse des chlorures et des alcoolates correspondants. Il est connu depuis longtemps pour être sous forme associée. Deux structures ont été proposées ; l'une (XLIV), caractérisée par spectroscopie Mössbauer, est constituée d'une unité centrale cyclique à quatre chaînons, où l'atome d'étain se trouve pentacoordonné,³⁷⁷ alors que l'autre, XLV, proposée à partir de la spectroscopie IR, est constituée de chaînes linéaires en interaction.¹⁷⁰



XLIV



XLV

Le spectre IR, **a**, se trouve représenté sur la Figure 76. La bande à 570 cm^{-1} est attribuée à la vibration $\nu_{\text{as}}(\text{Sn-O-Sn})$, et la bande large à 400 cm^{-1} à la vibration d'élongation des liaisons $\text{O}\dots\text{Sn}$ interchaînes. Cette bande semble être insensible au changement du groupement R, lié à l'atome d'étain.^{375,378} A l'état pur sous forme solide, il ne fixe pas le dioxyde de carbone de l'atmosphère. Néanmoins, en présence de concentrations supérieures, il y a formation de carbonates, caractérisés par deux bandes larges à 1505 et 1376 cm^{-1} (Figure 76, spectre **b**). Ces espèces sont stables sous vide. En présence de méthanol seul, tant à température ambiante qu'à reflux, $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ ne réagit pas. Cependant, au reflux du méthanol et sous dioxyde de carbone, le résidu, séché sous vide, se caractérise par des bandes carbonate et par deux bandes à 2801 et 2774 cm^{-1} , attribuées à la présence de ligands méthoxo pontants et terminaux, comme pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ (spectre **c**).

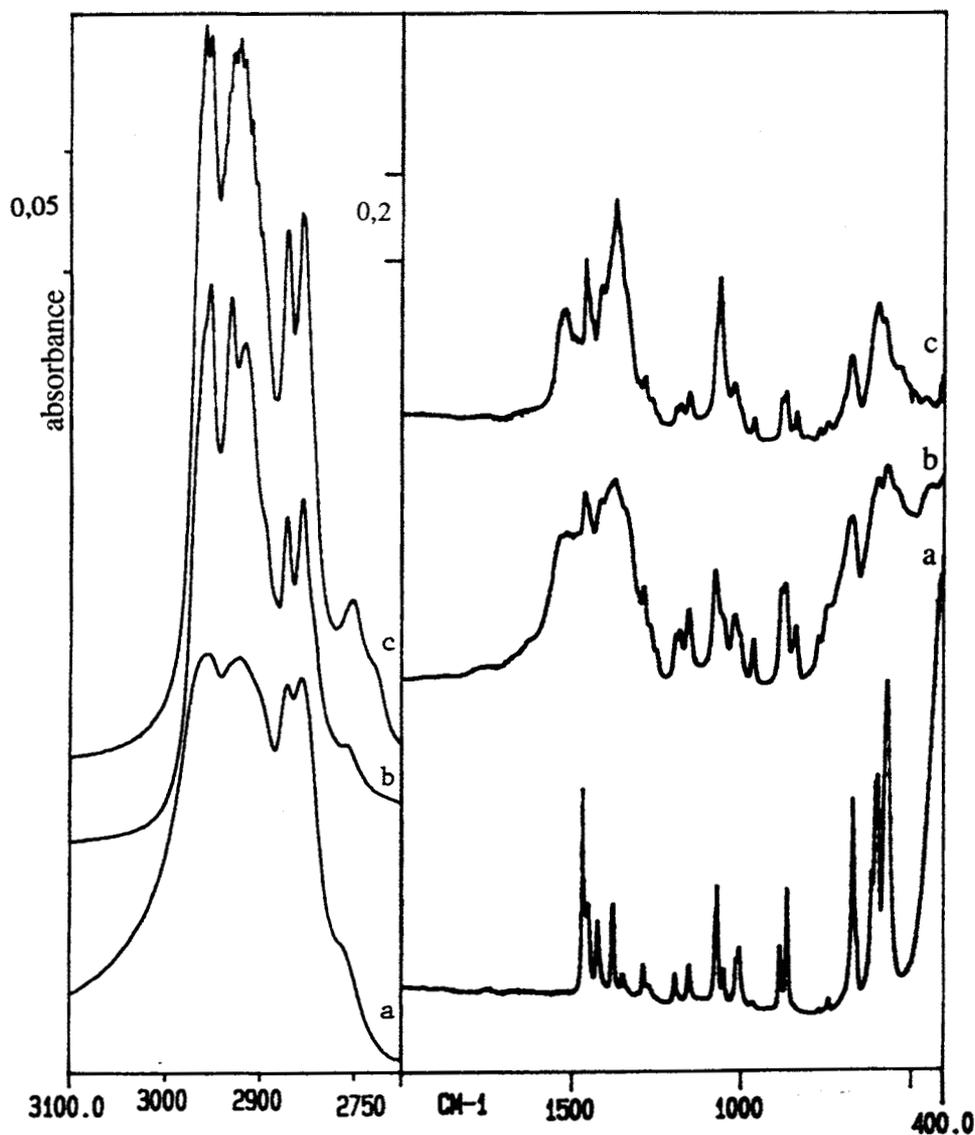


Figure 76. Spectres IR de $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ dans les régions $3100\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (pastille KBr) : (a) $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ pur, (b) sous CO_2 , (c) sous $\text{CO}_2 + \text{MeOH}$, puis vide.

Cette réaction n'est pas sans rappeler celle avec $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Cette similitude nous permet de proposer que le pont carbonato réagit avec le méthanol selon le Schéma 7 :

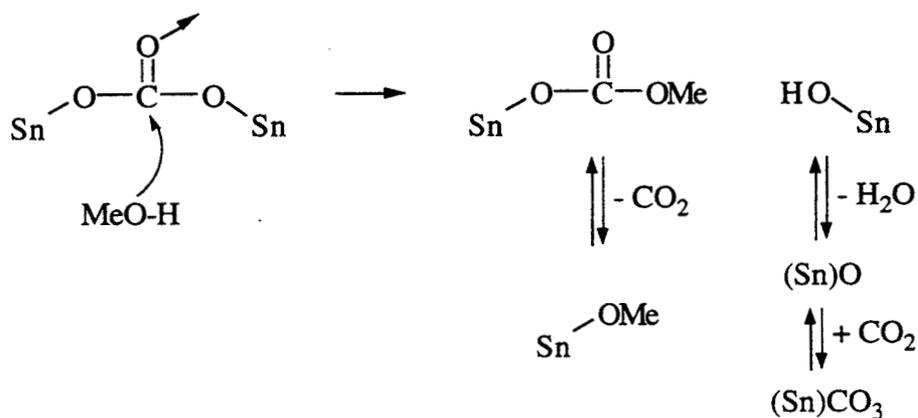


Schéma 7

Le composé $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ ne réagit pas avec le carbonate de diméthyle (DMC) à température ambiante. Néanmoins, à reflux (363 K), le solide devient une huile jaunâtre. Son spectre (Figure 77, spectre **b**) signale la présence de nouvelles bandes, d'une part dans la région $\nu(\text{CH})$ à 2799 et 2776 cm^{-1} , et d'autre part dans la région $\nu(\text{C-O})$ à 1077 cm^{-1} , attribuables à la formation de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$.

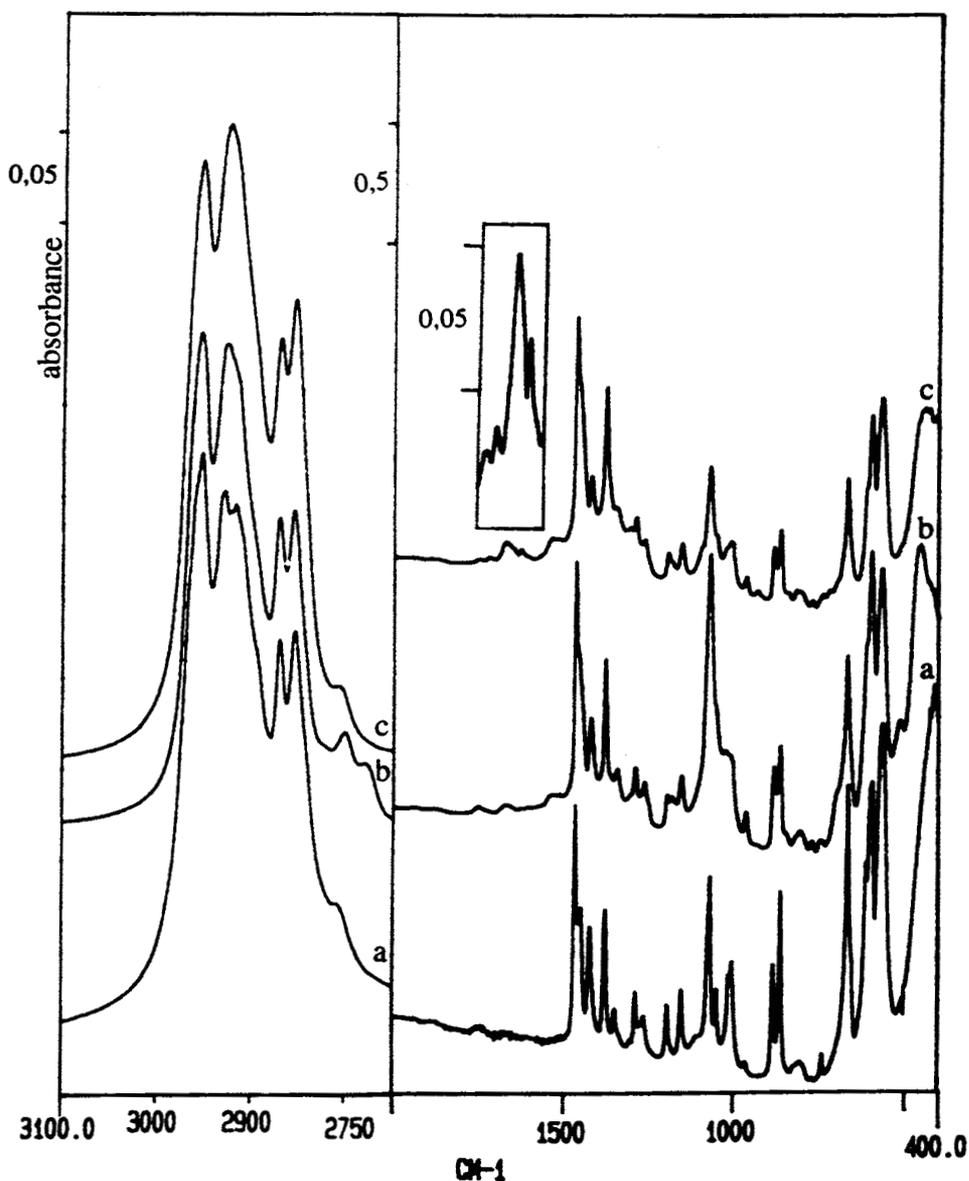


Figure 77. Spectres IR de $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ dans les régions 3100-2750 cm^{-1} et 2000-400 cm^{-1} :
 (a) $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ pur (pastille KBr), (b) + DMC à reflux, puis vide,
 (c) admission de CO_2 , puis vide.

Lorsque le résidu est traité avec CO_2 (spectre **c**), des bandes carbonate apparaissent à 1750, 1722, 1673 et 1629 cm^{-1} , similaires à celles du système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{CO}_2$ (Figure 78).

7.2.1.3. Les Alcoolates Stanniques

La réactivité et la structure des alcoolates organostanniques sont similaires à celle des oxydes. La structure des tétraalcoxostannanes varie selon l'encombrement de l'alcool ; $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ est un polymère et $\text{Sn}(\text{OBU}^t)_4$, un monomère.¹⁶⁸ La cryoscopie, et plus récemment, la RMN ^{119}Sn ont été beaucoup utilisées pour les déterminations structurales.

Un bref résumé des potentialités de la RMN ^{119}Sn est présenté. Parmi les dix isotopes naturels de l'étain, seulement trois possèdent un spin nucléaire 1/2 avec les abondances naturelles suivantes : ^{119}Sn (8,58 %), ^{117}Sn (7,57 %) et ^{115}Sn (0,34 %). Le déplacement chimique, $\delta(^{119}\text{Sn})$, s'étale sur un large domaine de 600 ppm (Figure 78).³⁷⁹

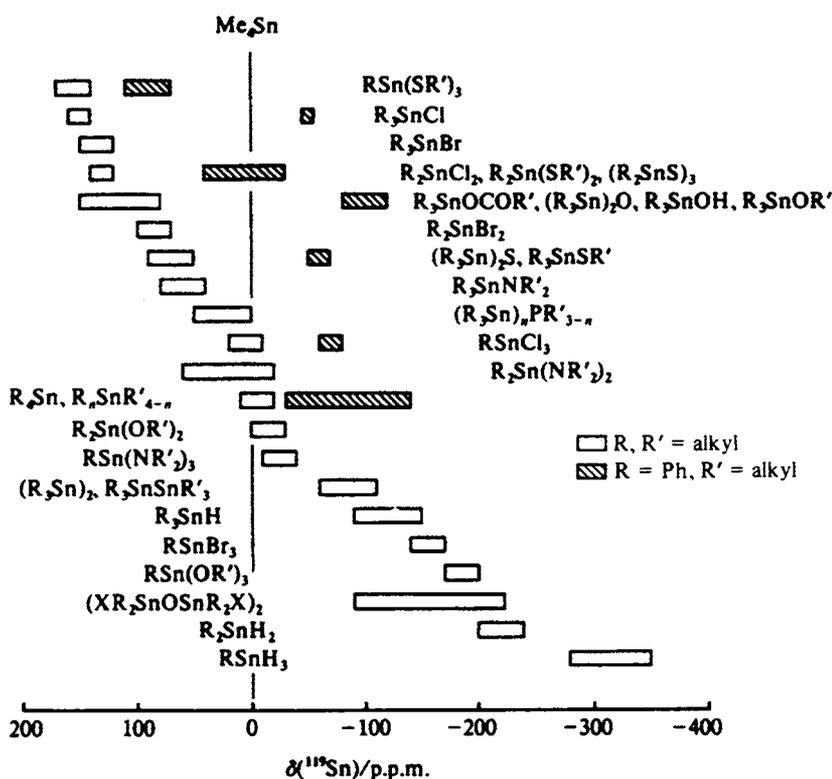


Figure 78. $\delta(^{119}\text{Sn})$ d'organostannanes par rapport à Me_4Sn .

Le déplacement chimique est très sensible à la coordination de l'atome d'étain.³⁸⁰ L'augmentation du nombre de coordination se traduit par un déplacement chimique à champ plus fort. Ainsi, à titre d'exemple, $\delta(^{119}\text{Sn}) = +34$ ppm pour le monomère $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBU}^t)_2$, tandis que $\delta(^{119}\text{Sn}) = -165$ ppm pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, à l'état dimère avec l'étain

pentacoordonné.^{381,382} De même, les valeurs de $\delta(^{119}\text{Sn})$ varient avec la concentration lorsqu'il peut y avoir association. Dans notre étude, cette technique a été employée pour tenter de caractériser les espèces carbonate résultant de la réaction avec le dioxyde de carbone.

7.2.1.3.1. Bu_3SnOMe

A part les vibrations typiques des groupements butyle, le spectre IR de Bu_3SnOMe se caractérise surtout par la présence d'une bande à 2791 cm^{-1} , associée à la présence du groupement méthoxo (Figure 41, page 112). Le spectre RMN ^{119}Sn de ce composé, dans CDCl_3 , présente un singulet à +83 ppm dans le domaine des structures monomères,³⁸³ en accord avec les mesures cryoscopiques. Les interactions intermoléculaires sont négligeables (XVIII, page 79).

A l'état pur, et en présence de dioxyde de carbone, l'huile de départ devient très visqueuse. Le spectre IR présente une bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ à 1608 cm^{-1} , accompagnée d'une déformation $\delta(\text{OCO})$ à 814 cm^{-1} . En solution dans CCl_4 , la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ est déplacée à 1615 cm^{-1} . Davies³⁵⁷ propose la formation de $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{OMe}$, qui redonne le produit de départ par la mise sous vide à 333-353 K. Ce composé s'hydrolyse facilement, libérant du méthanol, et laissant deux bandes carbonate à 1524 et 1375 cm^{-1} , comme dans le cas de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}/\text{CO}_2$. Lorsqu'il est traité au reflux de CCl_4 , sous dioxyde de carbone, des rendements de 0,5 et 30 % (par rapport à l'étain) en carbonate de diméthyle et méthanol sont respectivement observés. La formation de méthanol indique qu'il y a eu hydrolyse. Le résidu de la réaction n'a pas de ligand méthoxo, et correspond à $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$, d'après le spectre IR.

L'addition de NaOMe à une solution de $\text{Bu}_3\text{SnOC}(\text{O})\text{OMe}$ dans CCl_4 conduit, à reflux, sous dioxyde de carbone, à des rendements de 35 et 40 % (par rapport à l'étain) en carbonate de diméthyle et en méthanol. Sous pression supérieure (1 MPa), et en présence de méthanol, le carbonate de diméthyle est détecté sous forme de traces.

L'addition d'un agent de méthylation (MeI), en présence de méthanol et sous pression de dioxyde de carbone (1 MPa), donne uniquement le méthoxyméthane à 443 K. Le spectre RMN ^{119}Sn n'a qu'un singulet à +84 ppm (dans CDCl_3), attribué à Bu_3SnI (+82,7 ppm dans le benzène).³⁸² En l'absence de méthanol, dans ces mêmes conditions, le méthoxyméthane est le seul produit détecté. L'analyse du résidu par IR montre la présence d'espèces carbonate à

1597, 1527, 1367 cm^{-1} , et, par RMN ^{119}Sn , deux singulets à +110 ppm et à +93,7 ppm (Bu_3SnOMe). L'organostannane responsable du singulet à +110 ppm est aussi détecté à partir de Bu_3SnH et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, dans les mêmes conditions réactionnelles, mais jamais à partir de dibutylstannanes. Sa structure n'a pas été identifiée.

7.2.1.3.2. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

En accord avec la bibliographie, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ est un dimère ; l'association existe en solution mais disparaît avec la dilution.¹³⁹ La présence de groupements volumineux liés à l'atome d'oxygène (Oct, Bu^t) stabilise la forme monomère.¹⁶⁵

Le spectre IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ est présenté sur la Figure 78, spectre **a**. Deux bandes à 2799 et 2778 cm^{-1} sont caractéristiques, respectivement, des ligands méthoxo pontants et terminaux. Le composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ réagit promptement avec le dioxyde de carbone. L'huile de départ s'épaissit, devenant presque solide, de couleur blanche. Le spectre IR, **b**, présente beaucoup de changements. Les deux bandes à 2799 et 2778 cm^{-1} disparaissent, alors qu'une apparaît à 2807 cm^{-1} . Cinq bandes carbonate se distinguent à 1713, 1671, 1632, 1656 et 1621 cm^{-1} , avec d'autres bandes entre 1445 et 1300 cm^{-1} . La dilution dans CCl_4 ne donne plus que trois bandes à 1705, 1671 et 1629 cm^{-1} . Après 1 h de vide, spectre **c**, les deux vibrations à 2799 et 2778 cm^{-1} , liées aux ligands OMe pontants et terminaux réapparaissent, et les bandes carbonate à 1720, 1673 et 1630 cm^{-1} diminuent d'intensité. La mise sous vide pendant une nuit, spectre **c**, élimine les espèces carbonate initiales, laissant une bande peu intense à 1543 cm^{-1} . Après 24 h de vide, le système de départ est complètement régénéré.

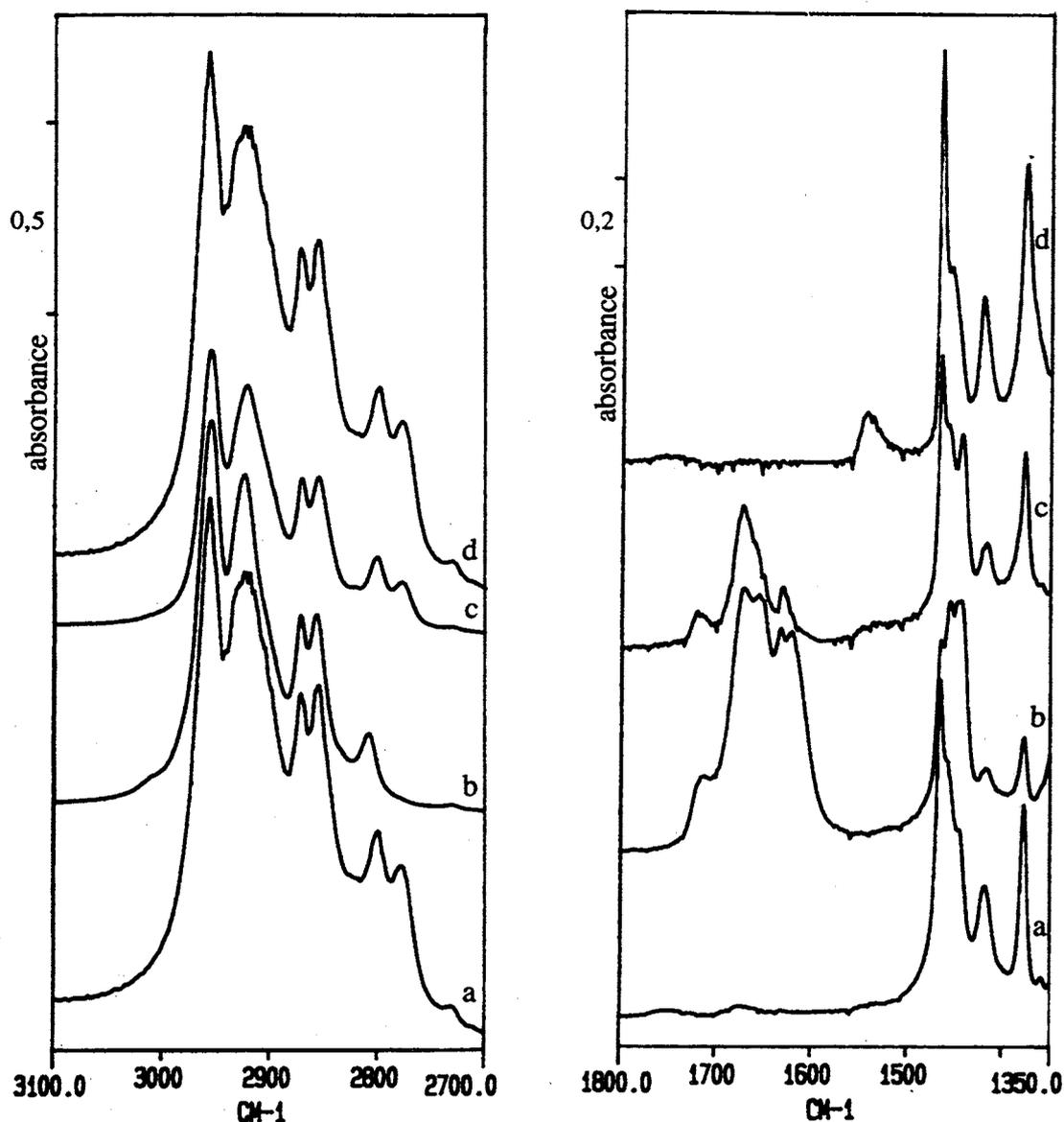


Figure 78 : Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ de 3100 à 2700 cm^{-1} et de 1800 à 1350 cm^{-1} :
 (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ film, (b) sous CO_2 , (c) 1 h sous vide à 298 K, (d) 18 h.

Le suivi de ce traitement CO_2 /vide, par spectroscopie RMN ^{119}Sn et ^1H , nous fournit d'autres éléments. Le composé $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ possède un singulet à $\delta(^{119}\text{Sn}) = -154$ ppm, dans le domaine de la pentacoordination. La mise sous dioxyde de carbone produit trois singulets à -145 ppm, -174 ppm (peu intense) et -210 ppm, le premier et le troisième étant d'égale intensité. Le spectre ^{119}Sn après 1 h de vide (bandes IR de carbonates à 1720, 1673 et 1630 cm^{-1}) présente trois singulets à -154, -174 et -186 ppm (Figure 79), le premier correspondant au produit de départ (ce qui coïncide avec la détection de deux ligands méthoxo par IR). Ainsi, le dioxyde de carbone s'insère, réversiblement, dans la liaison Sn-OMe. Les déplacements chimiques à -145 et -174 ppm sont dans la gamme de l'atome d'étain

pentacoordonné, alors que la valeur de -210 ppm est à la frontière d'un atome d'étain hexacoordonné. Ainsi, il y a de fortes interactions intermoléculaires assurées par le fragment -OC(O)OMe. Dans cette configuration, les groupements méthoxycarbonate deviennent majoritairement pontants.

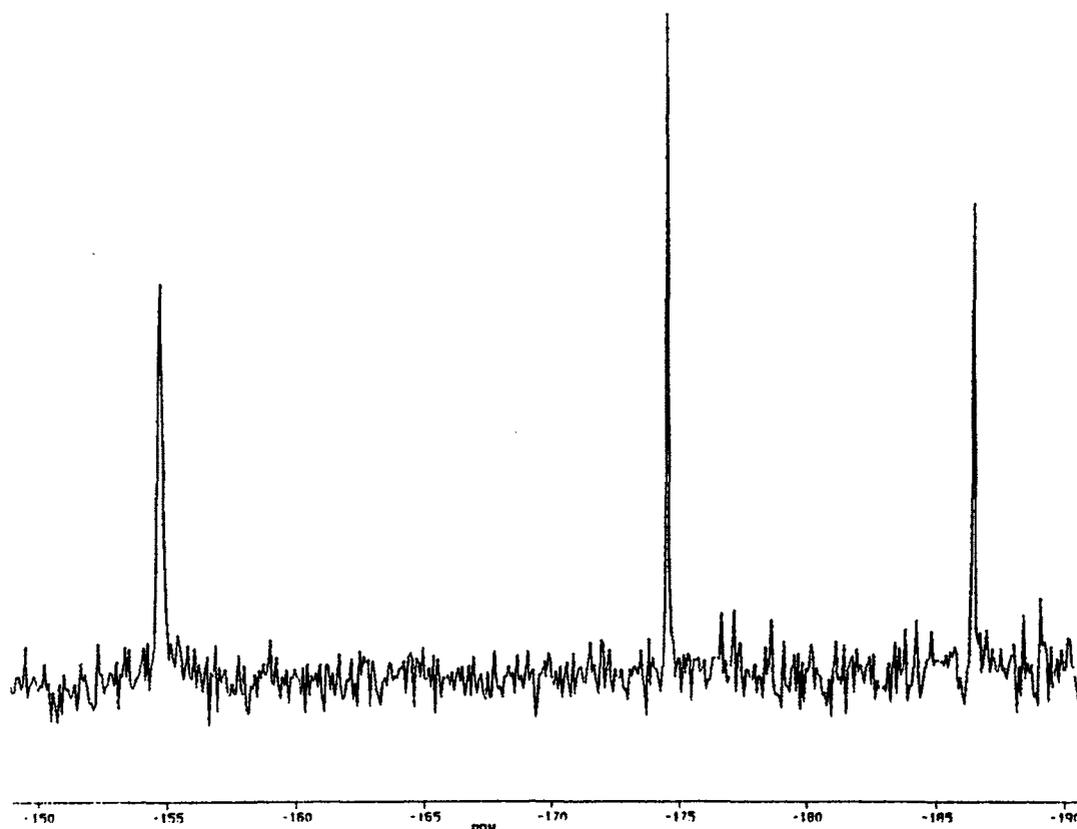


Figure 79. RMN ^{119}Sn de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sous CO_2 , après 1 h de vide.

Dans ces mêmes conditions, en RMN ^1H , les singulets à 3,58 et 3,45 ppm (1:1), attribués, respectivement, aux groupement méthoxo terminaux et pontants pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, se déplacent à 3,68 et 3,31 ppm, ce dernier, correspondant à 6 % de l'autre. Le déplacement chimique à 3,68 ppm se rapproche de celui du carbonate de diméthyle (3,74 ppm), et doit correspondre à la présence de $\text{Bu}_2\text{Sn}[\text{OC}(\text{O})\text{OMe}]_2$.

Le système $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{CO}_2$, à pression atmosphérique, au reflux de CCl_4 , donne 0,7 % de carbonate de diméthyle et 54 % de méthanol.

7.2.1.3.3. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$, $\text{Sn}(\text{OMe})_4$

La réactivité des alcoolates $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$, $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ a été aussi évaluée vis-à-vis du dioxyde de carbone. Le premier se présente comme un liquide, de structure monomère. Les deux autres sont solides, $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ étant monomère, et $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ tétramère.

Le Tableau XX réunit les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ des groupements carbonate, tout comme la déformation $\delta(\text{OCO})$. Pour une comparaison plus aisée, les valeurs pour $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sont aussi incluses.

Tableau XX. Nombres d'Ondes (cm^{-1}) des Vibrations Liées aux Groupements Carbonate.

Composé	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OCO})$	Réversibilité à 298 K
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	1720, 1673, 1630	1306	817	oui
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$	1670	1200	812	oui
Bu_3SnOMe	1620	1320	814	non
$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$	1530	1376	832	non
$\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$	1548	1318	808	non
$\text{Sn}(\text{OMe})_4$	pas d'insertion			

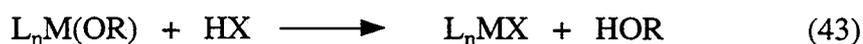
Seuls les systèmes ayant deux ligands alcoxo fixent faiblement le dioxyde de carbone. Dans le cas de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$, le spectre IR indique la présence d'une bande à 1670 cm^{-1} . L'analyse par spectroscopie RMN ^{119}Sn signale la présence de deux singulets, l'un à $-28,3$ ppm dû au produit de départ, l'autre à $-27,5$ ppm. L'insertion du dioxyde de carbone n'a pas induit une association intermoléculaire, car le déplacement chimique de l'espèce correspondante est voisin de celui du précurseur.

Tous les trialkylstannanes fixent plus fortement le dioxyde de carbone, indépendamment de leur état d'agrégation. Il en est de même pour $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$, alors que $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ ne subit aucune insertion, très probablement en raison de l'existence prépondérante de ligands $\mu\text{-OMe}$.

7.2.1.4. Les Alcoolates du Silicium, du Titane et du Zirconium

D'une façon générale, les alcoolates métalliques ont été beaucoup étudiés, spécialement ceux du silicium en raison de leur utilisation dans la fabrication de films d'oxydes, soit par procédé sol-gel, soit par OMCVD.³⁸⁴ Contrairement aux tétraalkoxostannanes, qui selon les ligands se trouvent sous des formes mononucléaire et polynucléaires,³⁸⁵ ceux du silicium sont tous des monomères très volatils.³⁸⁶ Les alcoolates $\text{Ti}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ et $\text{Zr}(\text{O}^t\text{Bu})_4$ sont des liquides distillables, solubles dans la plupart des solvants organiques. D'après des mesures de masse moléculaire en solution, ces composés se trouvent sous la forme monomère.^{355,387} Au fur et à mesure que la taille des ligands diminue, les formes polynucléaires existent pour aller vers un tétramère avec OMe. Dans le cas de $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$, des échantillons prélevés après une distillation sous vide indiquent une structure monomère, qui se condense en structures trimère et tétramère avec le vieillissement.^{355, 388} L'analyse par spectroscopie RMN ^1H ne donne aucune information concluante sur l'état d'agrégation. Par exemple, pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, seulement un ensemble de signaux est observé pour le fragment Et. La diminution de la température n'a pas permis de diminuer l'échange entre les groupements terminaux et pontants.³⁵⁵

Ces alcoolates subissent la protonolyse, avec libération de l'alcool correspondant (éq. 43). L'hydrolyse contrôlée des alkoxotitane et leurs applications ont été discutées par Bradley.³⁸⁸



A l'instar des liaisons Sn-O, ces liaisons M-O peuvent donner des réactions d'insertion avec CO_2 , RNCO ou RNCNR .³⁸⁶

Le Tableau XXI réunit les nombres d'ondes des vibrations $\nu(\text{C}=\text{O})$ des groupements carbonate, tout comme la déformation $\delta(\text{OCO})$.

Tableau XXI. Nombres d'Ondes (cm^{-1}) des Vibrations Liées aux Groupements Carbonate.

Composé	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{OCO})$	Réversibilité à 298 K
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	pas d'insertion			
$\text{VinylSi}(\text{OMe})_3$	pas d'insertion			
$\text{Ti}(\text{OMe})_4$	pas d'insertion			
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	1594, 1414	1328	804	non
$\text{Ti}(\text{OBu}^{\text{n}})_4$	1594, 1415	1333	807	non
$\text{Zr}(\text{OMe})_4$	pas d'insertion			
$\text{Zr}(\text{OPr}^{\text{i}})_4$	1596, 1422	1328	813	non

Les alcoolates du silicium ne réagissent pas, à température ambiante, avec le dioxyde de carbone, tant à l'état pur qu'en solution dans le méthanol, ce qui traduit la faible polarisabilité de la liaison Si-O. En outre, aucune réaction de transalcoolyse n'a lieu dans le cas de $\text{Si}(\text{OEt})_4$, en présence de méthanol.

Pour $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, tétramère à l'état pur, aucune réaction de transalcoolyse n'est mise en évidence à température ambiante. La mise sous dioxyde de carbone engendre la formation d'espèces carbonate. Dans le spectre IR, trois bandes nouvelles sont présentes à 1594, 1414 et 1328 cm^{-1} . Le même comportement est observé en solution dans CH_2Cl_2 ou MeOH. La réversibilité de ce système est seulement atteinte sous vide à des températures supérieures à 393 K, la bande à 1594 cm^{-1} partant en dernier. L'analyse par spectroscopie RMN ^{13}C montre deux nouveaux singulets à +160 et +158 ppm, révélant la présence de deux types de groupements carbonate.

Les deux autres alcoolates $\text{Ti}(\text{OBu}^{\text{n}})_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^{\text{i}})_4$ absorbent aussi le dioxyde de carbone de façon irréversible. La transalcoolyse avec le méthanol a lieu rapidement à température ambiante, mais les méthanolates formés sont totalement inertes vis-à-vis du dioxyde de carbone, à l'instar de $\text{Sn}(\text{OMe})_4$.

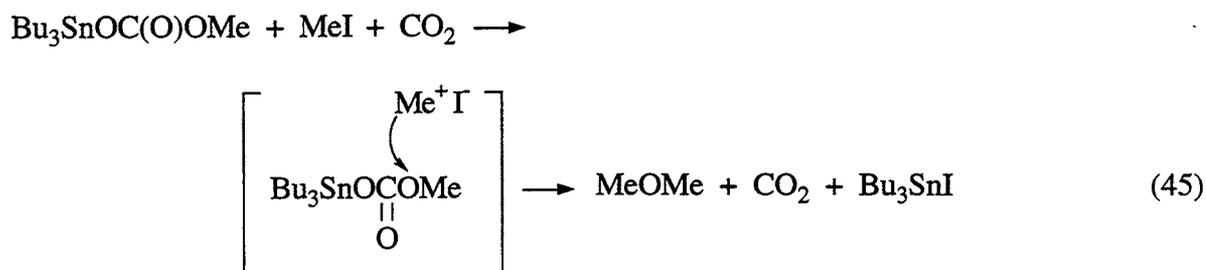
7.2.1.5. Discussion

A notre connaissance, le mécanisme de la carboxylation d'alcools pour former le carbonate $(RO)_2CO$ n'a jamais été étudié. Les résultats obtenus à partir des réactions effectuées avec le dioxyde de carbone et le méthanol, à différentes températures, sur $(Bu_3Sn)_2O$, Bu_3SnOMe , $(Bu_2SnO)_n$ et $Bu_2Sn(OMe)_2$ permettent de proposer certaines étapes, qui, pour plus de clarté, sont illustrées avec les tributylstannés.

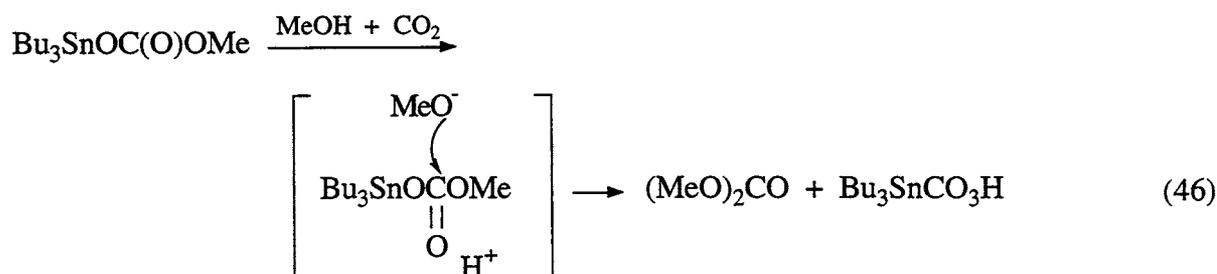
Le dioxyde de carbone s'insère, réversiblement par chauffage, dans la liaison Sn-OMe, pour former le carbonate correspondant (éq. 44) :



L'addition de MeI sur ce carbonate ne conduit pas à la formation de carbonate de diméthyle, mais à celle de méthoxyméthane et de Bu_3SnI , selon l'équation 45 :

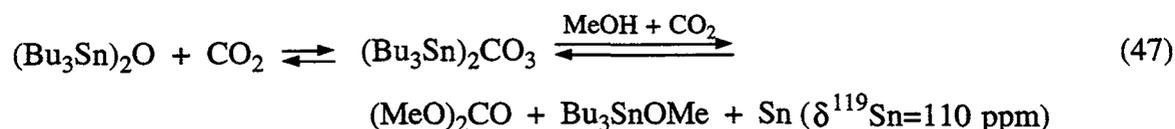


L'addition de NaOMe conduit au carbonate de diméthyle, de même que celle du méthanol, en présence de dioxyde de carbone (sous reflux), ce qui tend à montrer que le mécanisme de la réaction implique une attaque nucléophile de MeO^- sur l'atome de carbone du fragment carbonyle (éq. 46) :



Un carbonate d'étain se forme, qui n'a pas été caractérisé. Il pourrait s'agir de $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3\text{H}$, mais pas de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$.

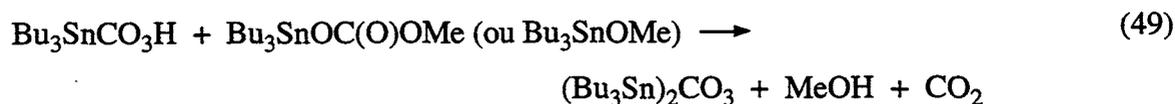
L'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})\text{O}$ réagit avec le dioxyde de carbone pour donner le carbonate correspondant, qui sous dioxyde de carbone et méthanol (à reflux) forme du carbonate de diméthyle accompagné de Bu_3SnOMe et d'un autre composé de l'étain, peut-être $\text{Bu}_3\text{SnCO}_3\text{H}$ (éq. 47).



L'oxyde $(\text{Bu}_3\text{Sn})\text{O}$ ne donne pas Bu_3SnOMe , en présence de méthanol, même à chaud (éq. 48) :



L'examen de ces réactions semble indiquer qu'une étape clé, pour la formation du carbonate de diméthyle, est la méthanolyse de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{CO}_3$ pour donner $\text{Bu}_3\text{SnOC(O)OMe} + (\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{OH}$. Les faibles rendements observés (Chapitre 8) peuvent rendre compte de la prépondérance de la réaction inverse (éq. 49) :



C'est une réaction bimoléculaire, qui peut être bloquée en dispersant les entités étain sur un support, à condition qu'il reste au moins un ligand méthoxo.

7.2.2. Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ Greffés sur Alumine et Silice

Nous avons examiné la réactivité du dioxyde de carbone et du méthanol avec les systèmes $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et Bu_3SnOMe sur alumine et silice.

Selon Busca et Lorenzelli,³⁸⁹ l'adsorption du dioxyde de carbone sur la surface d'oxydes métalliques peut engendrer la formation de sept espèces (Tableau XXII).

Tableau XXII. Espèces Carbonate sur la Surface d'Oxydes Métalliques.

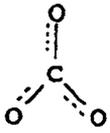
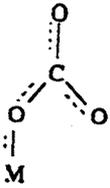
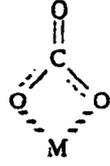
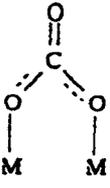
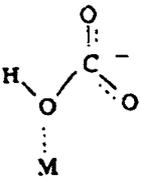
espèce carbonate	fréquence (cm^{-1})	mode	structure
libre	1470-1415	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	
monodenté	1540-1420	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	
	1390-1330	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	
	1050-980	$\delta(\text{CO})$	
bidenté	1670-1600	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	
	1310-1280	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	
	1050-980	$\delta(\text{COO}^-)$	
	830	-	
pontant	1840-1780	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	
	1280-1250	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	
	1000	$\delta(\text{COO}^-)$	
bicarbonate	3600	$\nu(\text{OH})$	
	1630-1615	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$	
	1500-1400	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	
	1225	$\delta(\text{MOH})$	

Tableau XXII. (suite)

carboxylate	1630-1570	$\nu_{as}(\text{CO})$	
	1390-1350	$\nu_s(\text{CO})$	
formiate	2850-2740	$\nu(\text{CH})$	
	1620-1580	$\nu_{as}(\text{CO})$	
	1390-1340	$\nu_s(\text{CO})$	

La forme la plus fréquente est l'ion bicarbonate (ou hydrogénocarbonate), HCO_3^- . Toutefois, sa stabilité thermique est inférieure à celle d'autres espèces. La décomposition thermique conduit au dioxyde de carbone.

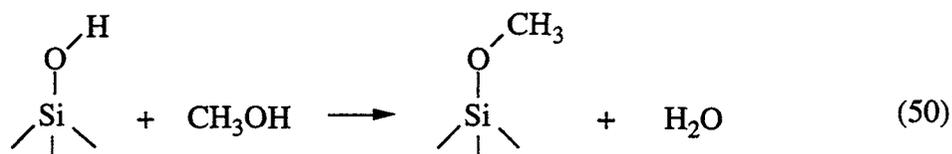
Plusieurs travaux ont été réalisés sur l'adsorption du dioxyde de carbone sur alumine.³⁸⁹⁻³⁹³ Busca et Lorenzelli³⁸⁹ ont détecté quatre espèces, dont les domaines de vibration sont les suivants :

- monodentée : 1530 et 1370 cm^{-1} ,
- bidentée : 1730-1660 cm^{-1} (large) et 1270-1230 cm^{-1} (large),
- pontant : 1900-1750 cm^{-1} (large) et 1180 cm^{-1} ,
- bicarbonate : 1650-1639 cm^{-1} , 1490-1440 cm^{-1} et 1236-1225 cm^{-1} .

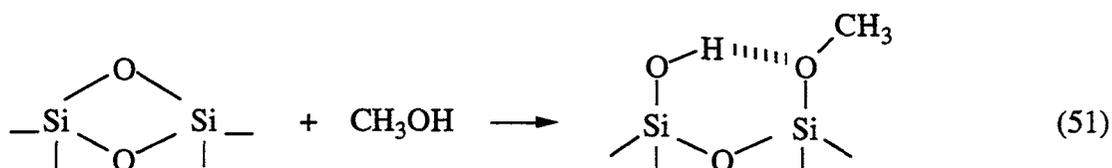
D'autres bandes, avec des attributions moins certaines, sont encore citées dans la bibliographie, mais selon ces mêmes auteurs, sur l'alumine, il ne se forme pas le carbonate libre, comme Rosynek³⁹⁰ l'avait suggéré pour l'attribution d'une bande à 1445 cm^{-1} . D'après des mesures cinétiques,³⁹³ cette bande correspond à la présence de deux hydrogénocarbonates. La deutériation de l'alumine γ engendre le déplacement des bandes à 3612, 1647 et 1233 cm^{-1} , dues à un hydrogénocarbonate. Parkyns³⁹¹ attribue les bandes à 1530 et 1370 cm^{-1} à des carbonates monodentés, tandis que celles à 1760 et 1180 cm^{-1} correspondent à des carbonates pontants, d'après Fink.³⁹² Des attributions similaires ont été encore publiées avec l'alumine η .³⁸⁹ Sur cette alumine, l'espèce monodentée absorbe à 1630-1600 cm^{-1} et 1515-1470 cm^{-1} , tandis que la forme bidentée, à 1710-1315 cm^{-1} .^{394,395} Le dioxyde de carbone physisorbé absorbe aux environs de 2380 cm^{-1} .³⁹³

Contrairement à l'alumine, peu de travaux ont été effectués sur l'adsorption du dioxyde de carbone sur silice. En fait, pour des pressions inférieures à 0,3 kPa, l'adsorption est négligeable. Au-dessus de cette valeur, une bande apparaît à 2345 cm^{-1} sur CaboSil, traduisant la faible interaction avec la surface.³⁹⁶

L'adsorption de méthanol sur l'alumine a été largement étudiée, pour expliquer la réaction catalytique de déshydratation. Nous retiendrons les formes **I**, **II** et **III** décrites page 117.³¹⁸ Sur la silice, l'adsorption a été étudiée par spectroscopie IR,^{397,398} volumétrie^{399,400} et gravimétrie.⁴⁰⁰⁻⁴⁰² L'adsorption physique se caractérise par la présence des trois bandes à 3000 , 2950 et 2845 cm^{-1} , très proches de celles du méthanol libre, pour un faible recouvrement de la surface. L'adsorption chimique peut se faire de deux manières. La première consiste en l'estérification des groupements OH de la surface (éq. 50) :⁴⁰³



La deuxième implique l'adsorption dissociative du méthanol sur les ponts siloxane :⁴⁰¹



Les vibrations $\nu(\text{CH}_3)$ se situent au-dessus de 2950 cm^{-1} , et la déformation $\delta(\text{CH}_3)$ à 1463 cm^{-1} , de très faible intensité.

7.2.2.1. *Bu₃SnOMe sur Alumine*

La Figure 80 présente les spectres après adsorption du dioxyde de carbone et du méthanol à température ambiante sur l'alumine et sur le système $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, préparé par OMCVD. La mise sous dioxyde de carbone de la pastille d'alumine (spectre **a**) provoque des modifications du spectre initial qui sont caractéristiques de la présence d'un hydrogénocarbonate avec les bandes $\nu(\text{OH})$ à 3613 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ à 1645 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ à 1449 cm^{-1} et $\delta(\text{OH})$ à 1232 cm^{-1} .

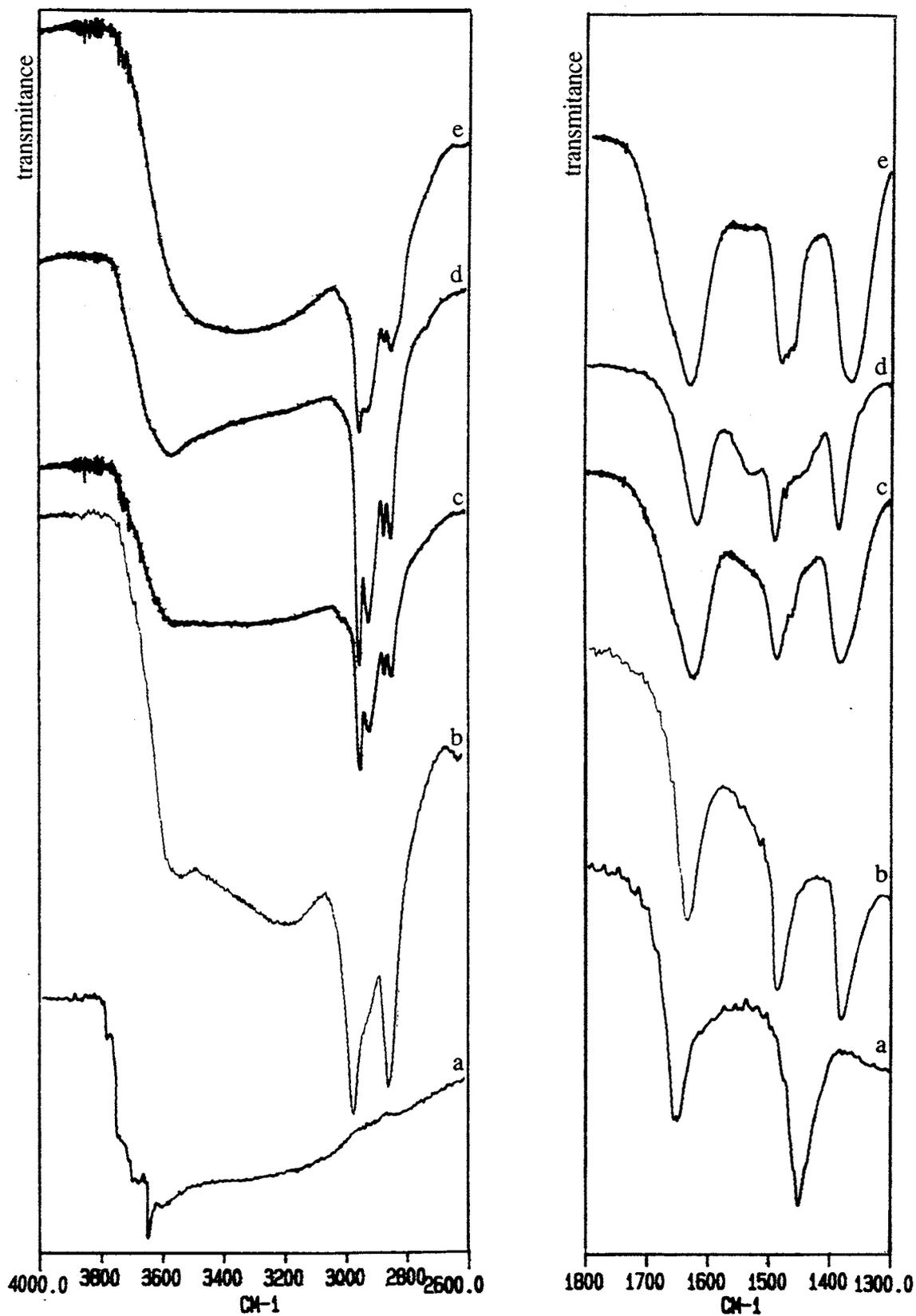


Figure 80. Spectres IR de Al_2O_3 et de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1,4 % $\text{Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$) dans les régions $4000\text{-}2750\text{ cm}^{-1}$ et $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$, puis vide à 298 K, (b) adsorption de MeOH, (c) $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$, (d) puis vide à 298 K, (e) adsorption de MeOH.

L'adsorption ultérieure de méthanol (spectre **b**) conduit à la formation d'une espèce méthoxocarbonate Me-OCO_2^- avec les bandes $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ à 1622 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{C=O})$ à 1471 cm^{-1} et $\delta(\text{CH}_3)$ à 1386 cm^{-1} en accord avec les travaux de Lavalley et al.⁴⁰⁴ Lorsque Bu_3SnOMe est greffé, l'adsorption de dioxyde de carbone donne le spectre **c**. La région des vibrations $\nu(\text{OH})$ porte essentiellement l'empreinte digitale de méthanol adsorbé. Dans la région $1800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, le spectre **c** (spectre différence de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seul et après adsorption de CO_2) présente trois bandes à 1620 , 1482 et 1377 cm^{-1} . La correspondance avec le spectre **b** permet de proposer la formation de la même espèce méthoxocarbonate Me-OCO_2^- . La mise sous vide du système (spectre **d**, différence des spectres de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seul et après adsorption de CO_2 puis vide) diminue l'intensité de ces bandes et permet de discerner deux autres bandes carbonate à 1526 et 1440 cm^{-1} , qui n'ont pas été identifiées. L'introduction ultérieure de méthanol, suivie d'un traitement sous vide (18 h à 348 K), engendre l'adsorption de l'alcool sur la surface (bande large à 3500 cm^{-1} , et épaulement à 2822 cm^{-1}), et redonne l'allure du spectre **c** (spectre **e** : spectre différence de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ seul et après adsorption de CO_2 puis de méthanol). Des traitements thermiques jusqu'à 723 K laisse des carbonates de surface avec trois bandes à 1599 , 1474 et 1389 cm^{-1} .

En résumé, cette étude montre que la réactivité du dioxyde de carbone et du méthanol vis-à-vis de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ peut être considéré comme celle de l'alumine, ce qui paraît logique puisque le ligand méthoxo a été consommé par la réaction de greffage, laissant du méthanol adsorbé sur l'alumine.

7.2.2.2. *$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Alumine*

La Figure 81 présente les spectres après adsorption du dioxyde de carbone sur le système $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, préparé par OMCVD, dans les mêmes conditions que le système précédent.

L'adsorption de dioxyde de carbone sur $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ne provoque pas de grosse modification de 4000 à 2600 cm^{-1} . Dans la région $1800\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$, le spectre différence, **b-a**, de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant et après adsorption de CO_2 présente des bandes à 1662 , 1628 , 1447 et 1356 cm^{-1} qui ne correspondent pas à celles de $\text{Bu}_3\text{SnOMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sous dioxyde de carbone (Figure 80, spectre **c**). Il y a donc une autre espèce que le méthoxocarbonate Me-OCO_2^- adsorbé sur l'alumine.

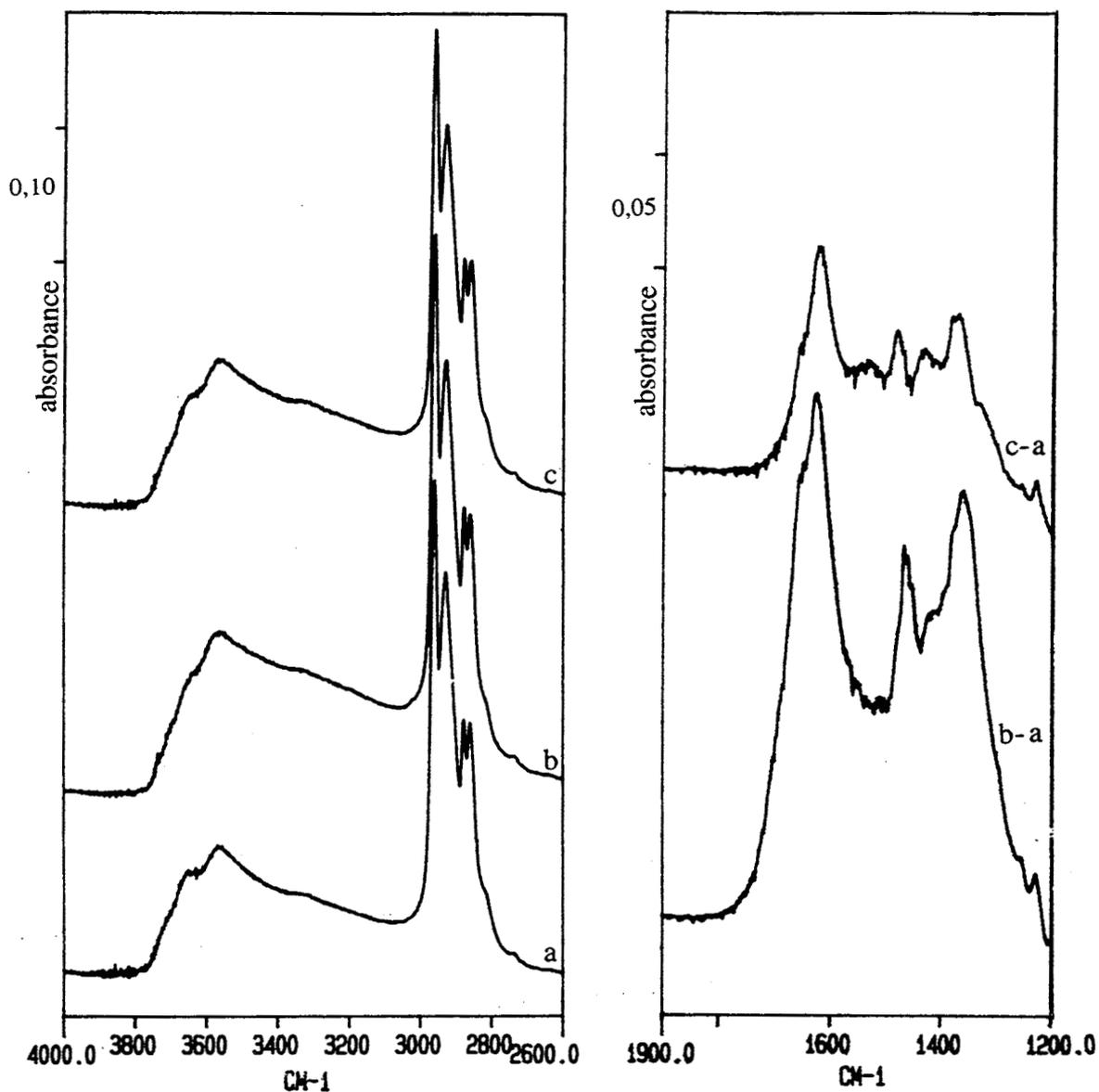


Figure 81. Spectres IR de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2,0 % Sn) dans les régions $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ et $1900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$: (a) $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) adsorption de CO_2 sous 48 kPa à 298K, (c) vide à 298 K, 1h.

La mise sous vide du système (spectres c-a) diminue l'intensité de ces bandes, qui disparaissent après un chauffage à 383 K. A 723 K, il n'y a plus que deux bandes de très faible intensité à 1560 et 1467 cm^{-1} . Si l'attribution de l'espèce carbonate formée est difficile sur la base de ces seules expériences, rappelons-nous qu'un ligand méthoxo reste et pourrait être à l'origine de la réactivité observée avec le dioxyde de carbone.

7.2.2.3. $Bu_2Sn(OMe)_2$ sur Silice

Etant donné la faible affinité du méthanol et du dioxyde de carbone pour la silice, le seul organostannane étudié a été $Bu_2Sn(OMe)_2$, puisqu'il garde un ligand méthoxo qui peut subir l'insertion du dioxyde de carbone. Aucune bande caractéristique de la formation d'une espèce carbonate n'a pu être détectée, même après un traitement thermique jusqu'à 423 K. Lorsque l'échantillon est traité à 423 K, 2h sous vide, afin d'enlever le ligand méthoxo (Figure 82, spectre **b**), l'admission de méthanol dans la cellule engendre son adsorption (bande large vers 3300 cm^{-1}) et la régénération du ligand méthoxo à 2806 cm^{-1} (spectre **c**).

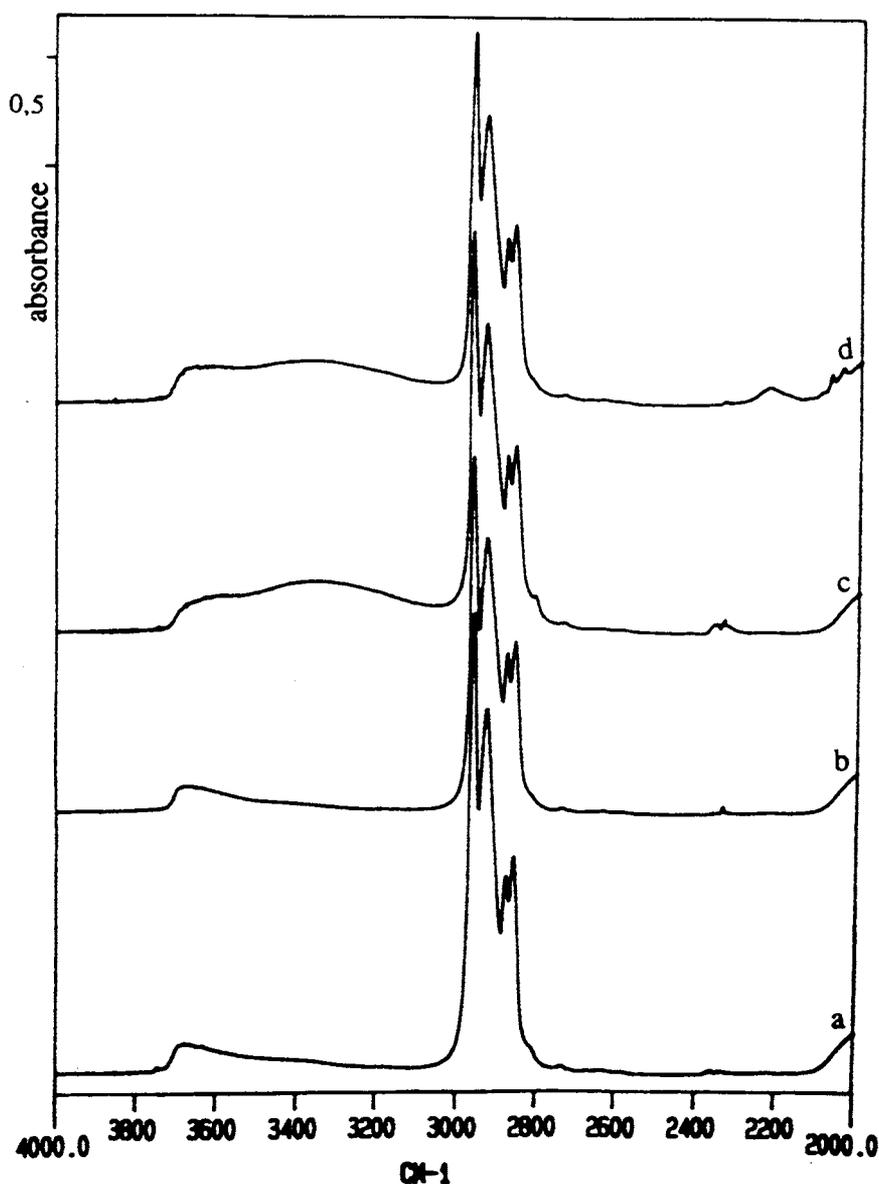


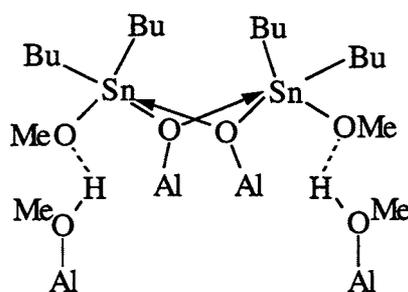
Figure 82. Spectres IR de 4000 à 2000 cm^{-1} de : (a) $Bu_2Sn(OMe)_2/SiO_2$ (5,9 % Sn), (b) vide à 423 K , (c) admission de MeOH, puis vide à 333 K , (d) vide à 423 K , puis admission de CD_3OH , puis vide à 333 K .

Cette bande ne peut pas être attribuée à du méthanol adsorbé sur la silice car il donne des bandes à des valeurs supérieures à 2850 cm^{-1} . Afin de confirmer la capacité de régénération de cette fonction, le système est chauffé une nouvelle fois à 423 K , puis l'adsorption de CD_3OH est réalisée (spectre **d**). Des bandes à 2234 , 2074 et 2044 cm^{-1} apparaissent. Les deux premières sont celles de CD_3OH adsorbé par liaison hydrogène sur la silice, alors que la dernière doit correspondre au ligand OCD_3 .

Ces résultats nous indiquent que, sur la silice, les espèces présentes, quoique dotées de liaisons Sn-OMe , ne réagissent pas avec le dioxyde de carbone, contrairement à ce qui se passe sur l'alumine. Néanmoins, elles perdent réversiblement le ligand méthoxo vers 423 K .

7.2.2.4. Discussion

La mise en évidence de la réactivité de la liaison Sn-OMe vis-à-vis du dioxyde de carbone uniquement lorsque le fragment SnBu_2OMe est sur l'alumine doit provenir du mode de coordination différent du ligand OMe . En considérant qu'il peut être terminal ou pontant, il est intéressant de revenir sur les teneurs en étain à saturation obtenues à partir de Bu_3SnOMe , $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn(OBu}^t)_2$ sur alumine et silice (page 41). Sur alumine, la teneur en étain est deux fois plus forte à partir de $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ et $\text{Bu}_2\text{Sn(OBu}^t)_2$, suggérant des espèces dimères greffées. Comme le ligand OBu^t est terminal, le ligand OMe de l'espèce greffée issue de $\text{Bu}_2\text{Sn(OMe)}_2$ l'est probablement, ce qui est compatible avec sa réactivité vis-à-vis du dioxyde de carbone. C'est alors les atomes d'oxygène de l'alumine qui joueraient le rôle de ligand pontants. Cependant, la bande IR due au ligand OMe (2813 cm^{-1}) devrait être à plus bas nombre d'ondes (Chapitre 5). En fait, la présence simultanée de méthanol adsorbé sur l'alumine peut former une liaison hydrogène avec ce ligand méthoxo, conduisant à la structure **XLVI** :



XLVI

Une telle interaction a été caractérisée par des études cristallographiques et RMN sur toute une série de complexes alcoxo du nickel et du palladium.⁴⁰⁵

Sur silice, Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ donnent la même teneur d'étain de $\sim 1,25 \text{ Sn nm}^{-2}$, à saturation, alors que $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ conduit à $1,75 \text{ Sn nm}^{-2}$. Comme Bu_3SnOMe forme une espèce de surface $-\text{SnBu}_3$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ doit conduire à $-\text{SnBu}_2(\text{O}^t\text{Bu})$, le ligand O^tBu restant terminal en raison de son encombrement stérique. Par contre, dans le cas d'un ligand méthoxo, les espèces $-\text{SnBu}_2(\text{OMe})$ peuvent, par formation de ponts $\mu\text{-OMe}$, initier la construction une structure tridimensionnelle, compte tenu de la valeur élevée de la densité d'étain en surface. Ceci conduirait alors à des entités polynucléaires, non réactives vis-à-vis du dioxyde de carbone. Proposer une structure est, pour le moment, hasardeux. De même, le mécanisme de la réversibilité de ces ligands reste obscur.

7.3. CONCLUSION

L'étude de la réactivité de certains stannanes vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol a permis de montrer qu'en solution la méthanolyse de l'espèce carbonato-butylstannane, $(\text{Bu}_x\text{SnCO}_3)_n$, conduit au carbonate de diméthyle, notre produit cible, et au méthylcarbonatostannane (ou méthoxo) correspondant. Mais cette réaction est réversible, ce qui peut expliquer que l'on ne puisse pas réaliser un cycle catalytique. Pour bloquer cette réversibilité, il faut isoler des entités méthoxostannaniques à ligand méthoxo terminal. Le greffage de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur alumine a répondu à cet objectif, mais pas celui sur silice. Le Chapitre suivant reporte les résultats de synthèse du carbonate de diméthyle, dans des conditions de catalyse sous pression de dioxyde de carbone, pour certains composés en solution et greffés.

8

**CARBOXYLATION SOUS PRESSION
DU METHANOL
EN CARBONATE DE DIMETHYLE**

8.1. INTRODUCTION

Cette partie présente les essais de carboxylation du méthanol en carbonate de diméthyle (DMC), dans des conditions catalytiques, en réacteurs "batch" et continu sous pression, en présence de certains composés de l'étain, du silicium, du titane et du zirconium, étudiés dans les Chapitres précédents (éq. 52):



Pour les systèmes solubles, les paramètres température, pression et solvant ont été étudiés avec Bu_3SnOMe . Les essais avec les systèmes greffés ont été réalisés en réacteur "batch" en système triphasique gaz-liquide-solide, et en réacteur continu gaz-solide.

8.2. RESULTATS

8.2.1. Les Systèmes non Greffés

Pour ces systèmes, le réacteur "batch" sous pression a été utilisé. Une série d'expériences a été initialement réalisée, à 363 K, avec une pression initiale de 1 MPa de dioxyde de carbone (60 mmoles), 20 cm³ de méthanol (520 mmoles) et 1 mmole d'étain. Aucune formation de DMC n'est détectée après 16 h de réaction à partir des précurseurs Bu_4Sn , Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 , $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et Bu_3SnH . Des traces de DMC sont formées en présence de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et Bu_3SnOMe . Aucune amélioration sensible n'est observée si de la zéolithe (Linde 3 Å) est ajoutée au milieu réactionnel dans le but de piéger l'eau formée, pour déplacer l'équilibre.

L'influence de la température et de la pression a été étudiée avec le précurseur Bu_3SnOMe (Tableau XXIII).

Tableau XXIII. Effet de la Température et de la Pression sur la Formation de DMC avec Bu_3SnOMe ($\text{MeOH} = 130$ mmoles, $\text{Bu}_3\text{SnOMe} = 1$ mmole, toluène = 10 cm^3 , $t = 16$ h).

T, K	PCO_2 , MPa	Rapport molaire DMC:Sn
363	2	traces
393	2	traces
413	2	0,09
453	2	0,14
453	1	0,10
453	0,5	0,10

L'augmentation de la température et de la pression améliore le rendement en DMC, qui reste cependant très faible. La caractérisation IR du résidu de réaction à 393 K, après distillation, indique la disparition du ligand OMe et la formation d'une espèce stannoxane Sn-O-Sn (770 cm^{-1}). Après réaction à 413 K, Bu_3SnOMe est présent (2792 cm^{-1}), ainsi qu'un stannoxane. En RMN ^{119}Sn , deux singulets sont détectés à +92 ppm et à +110 ppm. Le premier est associé à l'espèce Bu_3SnOMe , tandis que le deuxième correspond à une nouvelle espèce, qui a déjà été trouvée lors de l'étude décrite au Chapitre 7. L'oxyde, $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, n'est pas détecté par spectroscopie RMN ^{119}Sn , car son déplacement chimique se trouve aux environs de +75-80 ppm.³⁸¹ A 453 K et sous 2 MPa, les fragments OMe et Sn-O-Sn sont encore détectés en IR, mais accompagnés des fonctions carbonate (IR, 1594 et 1524 cm^{-1}) déjà observées lors de l'étude à pression atmosphérique (Figure 74, page 172). Le spectre RMN ^{119}Sn signale, outre les deux singulets à +92 ppm et +110 ppm, un troisième, moins intense à -106 ppm, qui par son déplacement chimique indique la présence d'étain pentacoordonné dans le système. Après réaction sous 1 MPa à la même température, les fragments méthoxo et stannoxane sont encore présents, accompagnés d'espèces carbonate (IR, 1524 cm^{-1}). Sous 0,5 MPa, aucun carbonate n'est détecté par IR, et le spectre RMN ^{119}Sn possède deux singulets à +92 ppm et +110 ppm. Ces résultats montrent que dans les conditions de stabilisation d'espèces carbonatostannanes, le rendement en DMC augmente (453 K, 2 MPa). Indépendamment, l'addition dans le milieu de triméthoxyméthane, pour piéger l'eau formée, n'améliore pas l'activité.

Les résultats obtenus avec d'autres stannanes, dissous dans le toluène ou le tétrahydrofurane sont reportés dans le Tableau XXIV.

Tableau XXIV. Formation de DMC, à 453 K, en Présence d'Organostannanes
(MeOH = 130 mmole, PCO₂ = 2 MPa, [Sn] = 1,0 mmole, solvant = 10 cm³, t = 16 h).

Composé	Rapport molaire DMC:Sn	
	THF	PhMe
Bu ₃ SnH	-	0,05
(Bu ₂ SnO) _n	-	0,05
(Bu ₃ Sn) ₂ O	0,04	0,04
Bu ₃ SnOMe	-	0,14
Bu ₂ Sn(OMe) ₂	0,25	0,31
Bu ₂ Sn(OMe) ₂ + (Bu ₂ SnO) _n (1:1)	0,14	0,08
Bu ₂ Sn(OBu ^t) ₂	0,28	0,37
Sn(OBu ^t) ₄	0,23	0,30
Sn(OMe) ₄	0,24	0,40
Sn(OPr ⁱ) ₄	-	0,40

La quantité de DMC formé est faible dans tous les cas. Le toluène est, en général, plus favorable que le tétrahydrofurane. Le mélange Bu₂Sn(OMe)₂-(Bu₂Sn)_nO, dans le rapport 1:1, a été utilisé pour donner *in situ* le distannoxane (MeO)Bu₂SnOSnBu₂(OMe). En effet, l'utilisation d'un tel tétraorganodistannoxane, 1,3-disubstitué, peut éviter la formation de polymères inactifs.⁴⁰⁶ Mais, Kizlink⁴⁰⁷ trouve que (BuO)Bu₂SnOSnBu₂(OBu) ne conduit pas à un rendement supérieur en DMC (10 %), à 423 K sous 6,6 MPa. Dans notre cas, la réactivité n'est pas non plus améliorée par rapport à celles de Bu₂Sn(OMe)₂ et de (Bu₂Sn)_nO. Les précurseurs les plus actifs sont ceux qui contiennent des ligands alcoxo, permettant d'obtenir des rendements supérieurs à 30 %. Dans les cas de Bu₂Sn(OBu^t)₂, Sn(OBu^t)₄ et Sn(OPrⁱ)₄, l'analyse chromatographique montre la libération quantitative, respectivement, de Bu^tOH et de PrⁱOH, ce qui confirme la réaction de transestérification. L'oxyde SnO₂, testé dans les mêmes conditions réactionnelles, est inactif.

Les spectres IR des résidus de la réaction en présence de $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$, $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_2$ présentent les bandes carbonates des systèmes $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$ et $(\text{Bu}_2\text{SnO})_n$ mis sous dioxyde de carbone (Chapitre 7). A partir de $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$, $\text{Sn}(\text{OPr}^i)_4$ et $\text{Sn}(\text{OMe})_4$, il n'y a pas de carbonates, ce qui est en accord avec la stabilité de $\text{Sn}(\text{OMe})_4$ sous dioxyde de carbone (Chapitre 7).

La réactivité des alcoolates du silicium, du titane et du zirconium a été examinée dans les mêmes conditions, dans le toluène (Tableau XXV).

Tableau XXV. Formation de DMC en Présence d'Alcoolates $\text{M}(\text{OR})_4$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}$)
($\text{MeOH} = 130$ mmoles, $\text{PCO}_2 = 2$ MPa, $[\text{M}] = 1$ mmole, toluène = 10 cm^3 , $T = 453 \text{ K}$, $t = 16 \text{ h}$).

Composé	Rapport molaire DMC:M
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	0
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	0,50
$\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$	0,08
$\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	0,45

Les alcoolates du silicium sont inactifs. Le résidu à partir de $\text{Si}(\text{OEt})_4$ montre la formation de $\text{Si}(\text{OMe})_4$. Les alcoolates du titane et du zirconium subissent la réaction de transalcoololyse dès la température ambiante, ce qui a été confirmé par analyse élémentaire. Il est curieux d'observer que les deux alcoolates exhibent des activités distinctes, quoique l'espèce en solution devrait être la même : $\text{Ti}(\text{OMe})_4$. L'alcoolate du zirconium possède une réactivité proche de 50 %. Le résidu présente par IR des vibrations $\nu(\text{CH})$ à 2823 et 2801 cm^{-1} , ce qui indique la présence des groupements méthoxo. Dans ces trois cas, aucune espèce carbonate n'a été détectée, en accord avec l'absence de réactivité de $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ et $\text{Zr}(\text{OMe})_4$ avec le dioxyde de carbone.

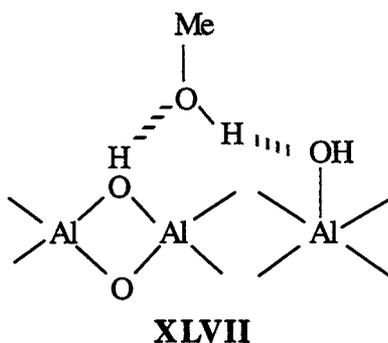
L'ensemble des essais de carboxylation du méthanol, en milieu homogène, conduit à n'observer que des réactions où le rendement ne dépasse pas 50 %, $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ donnant les meilleurs résultats.

8.2.2. Les Systèmes Greffés, en Réacteur "Batch"

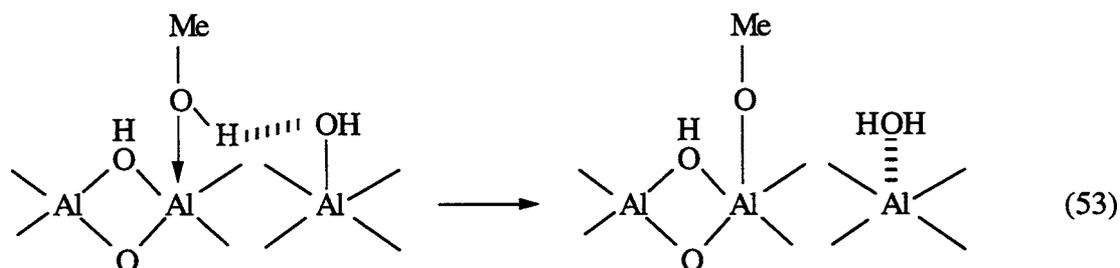
Les systèmes greffés, à saturation, ont été testés, *en batch*, dans les mêmes conditions de température, de pression et de solvant que ceux en milieu homogène. Les résultats sont discutés par support.

Le support est capable d'engendrer, parallèlement, la réaction de déshydratation du méthanol en méthoxyméthane. La déshydratation catalytique des alcools a été beaucoup étudiée par différentes techniques comme la cinétique⁴⁰⁸⁻⁴¹⁵ et les spectroscopies IR⁴¹⁶⁻⁴²¹ et RMN⁴²², dans le but d'identifier la nature des sites et les mécanismes réactionnels. Celle du méthanol peut présenter un intérêt industriel, puisque le méthoxyméthane est considéré comme un produit alternatif des fréons pour les bombes aérosols.⁴¹⁵

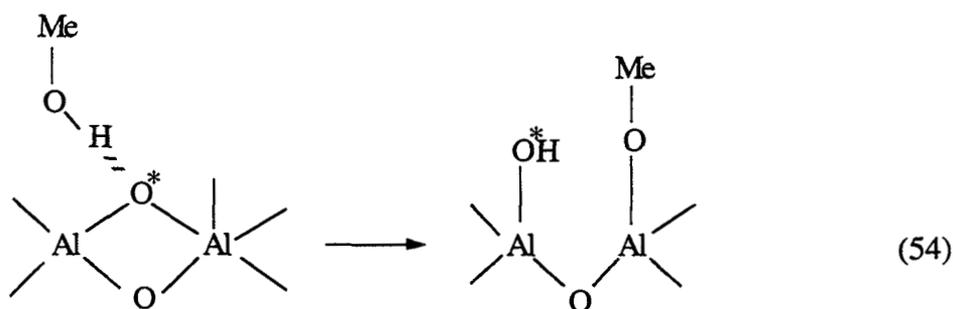
Un bref aperçu de l'interaction du méthanol sur l'alumine et la silice-alumine est présenté. Sur l'alumine, l'adsorption est associative, par simple interaction par liaison hydrogène, **XLVII**:



et dissociative, mettant en jeu un site acide de Lewis et un groupement hydroxyle de l'alumine.



La formation d'alcoolate de surface par scission des ponts Al-O-Al a été proposée.⁴²¹



La formation du méthoxyméthane est une réaction bimoléculaire entre un fragment méthoxo et le méthanol adsorbé sous forme associative. Ceci implique les participations des groupes OH acides, des centres basiques (groupes hydroxyle ou atomes d'oxygène) et des sites acides de Lewis.⁴²³ Le Schéma 8 propose une séquence réactionnelle, mettant en évidence le caractère acido-basique de la surface :

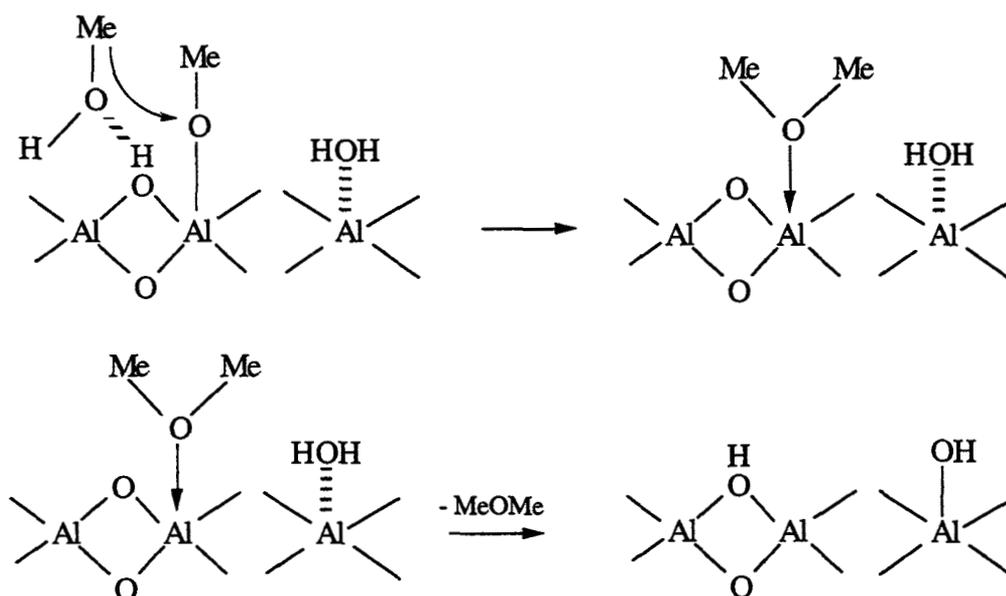


Schéma 8

Sur la silice-alumine, à basse température (320-470 K), l'alcool et l'eau formée sont fortement adsorbés. La réaction est d'ordre zéro par rapport à l'alcool.⁴²⁴ L'activité de la silice-alumine n'est pas directement liée aux nombres de sites acides, puisqu'elle demeure identique lors de l'adsorption de pyridine. Un mécanisme, qui met en avant le rôle particulier des sites

basiques de la surface, a été proposé.^{425,426} Dans le cas du méthanol, deux espèces sont proposées (Schéma 9). Leur combinaison conduit au méthoxyméthane.

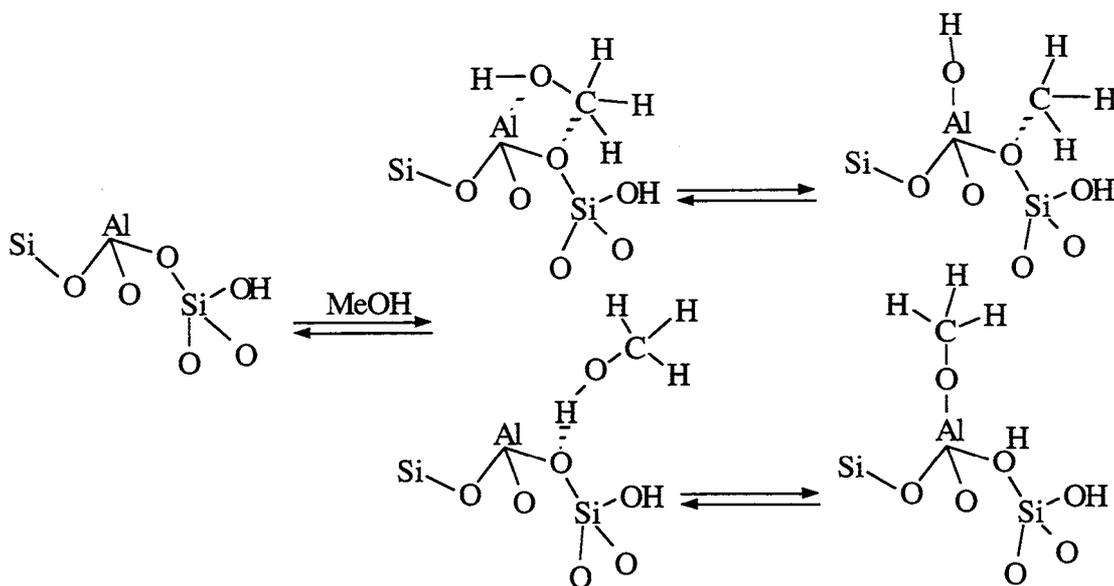


Schéma 9

8.2.2.1. Systèmes Greffés sur Alumine

Le Tableau XXVI rassemble les résultats, à partir de 0,100 g d'échantillons.

Tableau XXVI. Formation de DMC en Présence de Systèmes Greffés sur Al_2O_3
(MeOH = 130 mmoles, $\text{PCO}_2 = 1 \text{ MPa}$, $[\text{M}] = 0,01\text{-}0,04 \text{ mmole}$, toluène = 10 cm^3 , $T = 453 \text{ K}$, $t = 16 \text{ h}$).

Système	Rapport molaire DMC:M
Al_2O_3	0,01
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$	0,50
$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$	0,70
$\text{Ti}(\text{OEt})_4$	0
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	5,5
$\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$	243

L'alumine seule donne des traces de DMC. Avec les deux organostannanes, l'activité est améliorée mais elle n'est pas catalytique. Toutefois, la quantité de DMC produite est déjà de deux à trois fois supérieure à celle en milieu homogène. L'alcoolate $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ est inactif, alors qu'en milieu homogène, le rendement est de 50 %. En revanche, avec $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, un nombre de rotation supérieur à 5 est observé, indiquant un régime catalytique, alors qu'en milieu homogène, il est peu réactif. Finalement, c'est $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ qui a la meilleure activité catalytique, avec un nombre de rotation de 250, alors qu'en solution il ne donne pas de catalyse, en se basant sur le nombre total de métal engagé.

Il est à remarquer que la formation de DMC est toujours accompagnée de celle de méthoxyméthane, en quantité beaucoup plus faible, qui n'a pas été dosé avec précision compte tenu de sa volatilité lors du dégazage du réacteur.

8.2.2.2. Systèmes Greffés sur Silice et sur Silice-Alumine

Dans les mêmes conditions que pour les systèmes greffés sur l'alumine, trois échantillons ont été testés. $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ et $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ greffés sur silice (Aérosil et Silicagel) n'ont aucune activité, ni pour la formation de DMC, ni pour la formation de méthoxyméthane. Seul $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ greffé sur Silicagel donne un rapport molaire DMC:Zr de 0,20. Il est à rappeler que pour $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ greffé sur silice, l'étude IR (Chapitre 7) montre que les ligands méthoxo présents ne réagissent pas avec le dioxyde de carbone.

Sur silice-alumine, seuls $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ ont été étudiés. Aucune formation de DMC n'est observée, alors que le méthoxyméthane est produit. La silice-alumine, seule, est active en réaction de déshydratation, mais la quantité de méthoxyméthane est supérieure avec les systèmes $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ greffés. Cela indique qu'une partie du méthoxyméthane provient, en réalité, de la décomposition du carbonate de diméthyle sur la silice-alumine, ce qui a été vérifié par ailleurs.

8.2.3. Les Systèmes Greffés en Réacteur Continu sous Pression

Les tests catalytiques ont été réalisés sous 3 MPa avec un mélange réactionnel $\text{CO}_2:\text{MeOH} = 2$ et 12 dilué dans l'azote, dans un microréacteur en continu. Les tests ont été menés avec 0,150 g de catalyseur, un débit total de gaz de $33,3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ contenant 5 % de MeOH, et 10 ou 60 % de CO_2 , en paliers de température à 453, 463, 473 et 483 K.

Les systèmes greffés suivants ont été étudiés : Bu_3SnOMe , $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ sur les trois supports, sans activation thermique préalable. Après la réaction, aucune perte de métal n'a été observée. Pour les tests à blanc, les supports seuls ont été préalablement activés *in situ*, à 723 K sous azote. Aucun essai n'a donné de DMC, seul le méthoxyméthane (DME) est formé. Nous présentons donc rapidement les activités obtenues qui sont exprimées en pourcentage de méthanol converti en DME.

8.2.3.1. Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ sur Alumine

Pour une comparaison plus facile, nous présentons, outre les résultats obtenus avec Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Degussa, Oxyde C, $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ceux relatifs à cette alumine, seule, ainsi que ceux de trois autres, Al_2O_3 neutre Brockman I, $156 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Aldrich), Al_2O_3 basique Oxyde 90, $114 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Merck) et Al_2O_3 basique pour chromatographie, $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Prolabo), car les essais en "batch" avaient montré une certaine activité de ce type de support.

La Figure 83 reporte la conversion du méthanol en DME, en fonction de la température, pour les essais réalisés en présence, ou en absence, de dioxyde de carbone. En effet, ce dernier n'a pas d'effet sur l'activité, dans nos conditions opératoires, bien que son rôle de poison soit connu.⁶⁴ De plus, aucune perte d'activité n'est observée sur une période de 4 h, dans le domaine de température étudié.

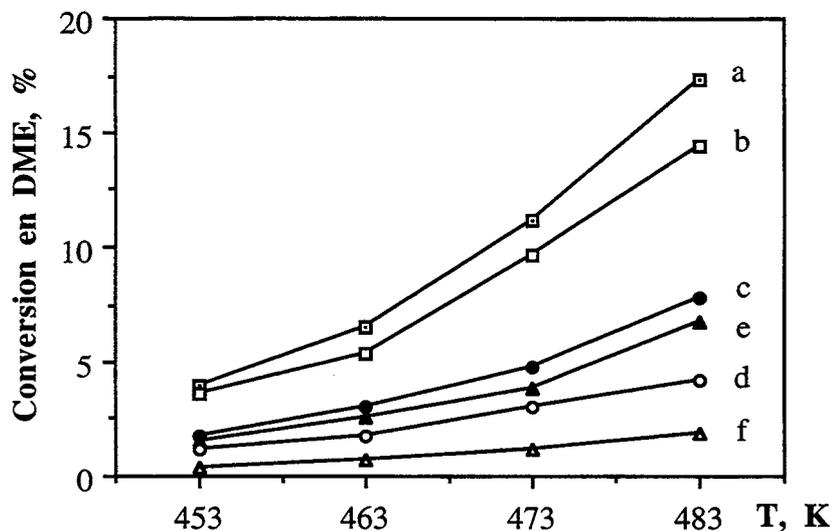


Figure 83. Conversion du méthanol en DME en fonction de la température :
 (a) Al₂O₃ Degussa, (b) Aldrich, (c) Merck, (d) Prolabo,
 (e) Bu₃SnOMe/Al₂O₃, (f) Bu₂Sn(OMe)₂/Al₂O₃ (m = 0.150 g).

Selon la source d'alumine, diverses activités de déshydratation sont observées dans l'ordre suivant :

Degussa > Aldrich > Merck > Prolabo

Cet ordre est respecté même en tenant compte des variations d'aires spécifiques. Ainsi, les alumines, dites basiques, sont les moins actives.

Cette Figure montre aussi que le greffage des organostannanes bloque les sites de déshydratation du méthanol, proportionnellement à la teneur greffée (courbes e-f).

8.2.3.2. Bu₃SnOMe et Bu₂Sn(OMe)₂ sur Silice

Les silices Aerosil et Silicagel ont une activité dix fois plus faible que les alumines. Le greffage des organostannanes bloque totalement la réaction.

8.2.3.3. Bu_3SnOMe et $Bu_2Sn(OMe)_2$ sur Silice-Alumine

L'activité déshydratante diminue d'environ un tiers pendant les 10 premières minutes, puis se stabilise sur l'échelle de 4 h étudiée. Au palier, la silice-alumine présente une activité spécifique proche de celle de l'alumine (Figure 84).

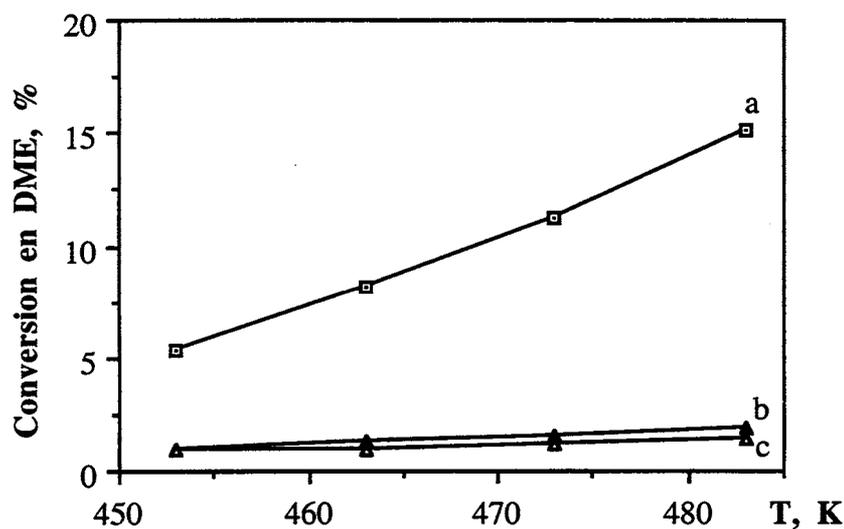


Figure 84. Conversion du méthanol en DME en fonction de la température :
 (a) $SiO_2-Al_2O_3$, (b) $Bu_3Sn(OMe)/SiO_2-Al_2O_3$, (c) $Bu_2Sn(OMe)_2/SiO_2-Al_2O_3$ ($m = 0.150$ g).

Le greffage des organostannanes inhibe considérablement la réaction. La baisse d'activité est la même dans les deux cas, comme la teneur en étain greffé.

8.2.3.4. Les Alcoolates de $Ti(OBu^n)_4$ et $Zr(OPr^i)_4$ greffés

Les systèmes constitués de $Ti(OBu^n)_4$ et $Zr(OPr^i)_4$ avec les trois supports, où la silice employée est le Silicagel, avec les teneurs à saturation ont été examinés, en raison de l'activité en DMC en réacteur "batch". D'autre part, les systèmes $Ti(OBu^n)_4/Al_2O_3$ et $Zr(OPr^i)_4/Al_2O_3$ ont aussi été testés, avec des teneurs inférieures à la saturation, afin de voir le rôle des groupes hydroxyle restants.

Comme pour l'alumine et la silice-alumine, la formation de DME est bloquée par le greffage. Toutefois, à 383 K, le *n*-butanol et le propan-2-ol sont détectés, qu'en présence de méthanol dans la charge (avec ou sans CO₂), ce qui montre l'existence de la réaction de transalcoolyse. A titre d'exemple, la Figure 85 illustre la réaction pour le système Zr(OPrⁱ)₄/SiO₂-Al₂O₃.

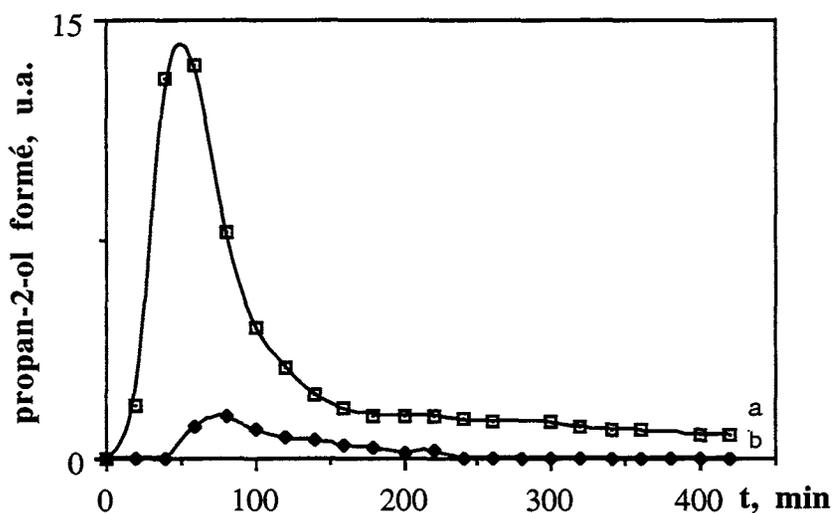


Figure 85. Libération de propan-2-ol en fonction du temps à 383 K avec Zr(OPrⁱ)₄/SiO₂-Al₂O₃ : (a) 5,2 % Zr, (b) 1,2 % Zr (m = 0,150 g).

Au bout d'une heure de réaction, l'échange atteint son maximum, s'achevant après 6 h, quelle que soit la teneur en zirconium. Cette réaction de méthanolyse a lieu avec les systèmes greffés sur alumine et silice-alumine, mais pas sur silice. L'une des différences entre ces supports est la présence de sites acides de Lewis sur les deux premiers. Il y aurait alors assistance du support par activation du méthanol sur ces sites acides de Lewis.

8.3. CONCLUSION

Cet ensemble de résultats montre que les systèmes greffés sont plus performants que les composés en solution pour la formation du carbonate de diméthyle. En réacteur triphasique gaz-liquide-solide, la catalyse n'est observée qu'avec les précurseurs Ti(OBuⁿ)₄ et Zr(OPrⁱ)₄ sur alumine. Les propriétés chimiques du support sont donc un paramètre important.

D'ailleurs, les caractérisations de surface des espèces greffées l'ont nettement mis en évidence. Il semblerait donc qu'il faille stabiliser des espèces où le ligand méthoxo ne puisse pas être pontant pour obtenir la catalyse. Une corrélation structure-activité ne peut toutefois pas être définitivement établie, car la série des systèmes étudiés n'est pas assez vaste. Il est aussi probable que la nature du métal doit avoir son importance.

Les essais en réacteur gaz solide n'ont pas apporté, pour le moment, de résultats intéressants en synthèse de DMC. Les conditions seront donc à optimiser.

9

PARTIE EXPERIMENTALE

9.1. PRODUITS CHIMIQUES

Pratiquement tous les produits chimiques employés sont manipulés et conservés sous argon avec la technique du tube de Schlenk. Les réactifs gardés à l'air subissent d'abord un vide primaire pendant 30 min, puis sont placés sous argon avant d'être utilisés. Les solvants, pentane et tétrahydrofurane, sont distillés et récoltés *in situ* sous argon à chaque utilisation à l'aide d'une seringue. Les supports subissent un traitement particulier qui est décrit plus loin. Les provenances et les degrés de pureté des produits commerciaux sont mentionnés ci-dessous, par ordre alphabétique.

9.1.1. Gaz

- Argon U : Air Liquide,
- Azote U : Air Liquide,
- Dioxyde de carbone : Air Liquide, N45,
- Ethoxyéthane : Fluka > 99,2 % (GC),
- *n*-Butane : Air Liquide, N25,
- Hélium : Air Liquide, N45,
- Hydrogène U : Air Liquide,
- Propène : Air Liquide, N20.

9.1.2. Solvants

- Benzène : Aldrich (déthiophéné), distillé sur sodium/benzophénone,
- *Tert*-butanol : Fluka (> 99 % GC),
- Dichlorométhane : SdS (purex), distillé sur anhydride phosphorique,
- Diéthylamine : Fluka, distillé sur KOH,
- Ethoxyéthane : SdS (purex), distillé sur sodium/benzophénone,
- Eau : permutée sur résines anionique et cationique,
- Ethanol absolu : Prolabo RP (Normapur), distillé sur magnésium,
- 1,2-éthoxyéthane : Fluka (90-95 %),
- Propan-2-ol : Prolabo RP (Normapur), distillé sur CaSO₄,
- Méthanol : Prolabo RP (Normapur) et AnalytiCals (RPE), distillé sur magnésium,

- Pentane : SdS (purex), distillé sur sodium,
- Tétrahydrofurane (THF) : SdS (purex), distillé sur sodium/benzophénone,
- Toluène : SdS (purex), distillé sur sodium/benzophénone.

9.1.3. Solvants Deutériés

- Benzène deutérié : Eurisop-Top (99,6 % D),
- Chloroforme deutérié : Spectrométrie, Spin et Techniques (99,99 % D),
- Cyclohexane deutérié : CEA (99,7 % D),
- Dichlorométhane : Spectrométrie, Spin et Techniques (99,5 % D),
- Oxyde de deutérium : Eurisop-Top (99,8 % D),
- Méthanol D3 : CEA (99,6 % D).

9.1.4. Réactifs

- Butyllithium : Aldrich, 2,5 M, solution dans l'hexane,
- Di-*n*-butyldichlorostannane : Janssen,
- Carbonate de diéthyle : Aldrich, 99 % (CG),
- Carbonate de diméthyle : Fluka, > 99 % (CG),
- Diéthylamine : Fluka, distillé sous sodium,
- Méthylate de sodium anhydre : Janssen, 97-99 %,
- μ -Oxo-tri-*n*-butylstannane : Janssen, 96 %,
- Di-*n*-butyloxostannane : Fluka, purum,
- Tétrabutoxotitane : Janssen, prat.,
- Tétra-*n*-butylstannane : Janssen, 96 %,
- Tétrachloroétain : Janssen, prat.,
- Tétraéthoxosilane : Fluka, > 98 % (CG),
- Tétraéthoxotitane : Janssen, prat.,
- Tétra-*iso*-propoxozirconium : Fluka,
- Tri-*n*-butylchlorostannane : Aldrich, 97 %,
- Tri-*n*-butylhydrurostannane : Aldrich, 97 %,
- Vinyltriéthoxosilane : Fluka, purum.

9.1.5. Supports

- Alumine : Oxyde C, Degussa, 95 m² g⁻¹,
- Alumine : activée neutre Brockman I, Aldrich, 156 m² g⁻¹,
- Alumine : Oxyde 90, activée basique, Merck, 114 m² g⁻¹,
- Alumine : pour la chromatographie, activée basique, Prolabo, 140 m² g⁻¹,
- Silice : Aerosil 200, Degussa, 196 m² g⁻¹,
- Silicagel 60 : Kieselgel, Merck, 413 m² g⁻¹,
- Silice-Alumine : Ketjen, 12 % Al₂O₃, 630 m² g⁻¹.

9.2. SYNTHÈSE DES COMPOSES ORGANOSTANNANES

9.2.1. Synthèse du tri-*n*-butylméthoxoétain, Bu₃SnOMe

Cette synthèse a été adaptée de celle décrite dans la bibliographie.⁴²⁷

Le μ -oxo-tri-*n*-butylétain (5,9 g, 10 mmol) et le carbonate de diméthyle (1,2 g, 13,3 mmol) sont placés dans un ballon bicol de 250 cm³, puis le mélange est porté à reflux à 403-408 K. Un faible flux d'argon passe dans la solution puis à travers une solution d'hydroxyde de calcium placée à l'extrémité du réfrigérant. Le dégagement de CO₂ cesse au bout d'une heure. L'huile obtenue est distillée sous pression réduite (413 K, 10 Pa) à l'aide d'un microfour de distillation Büchi. 4,3 g de tri-*n*-butylméthoxoétain (rendement : 70 %) sont recueillis, sous forme d'une huile incolore caractérisée par IR, ¹H et ¹¹⁹Sn RMN.⁴²⁸

IR : $\nu(\text{CO}) = 1075 \text{ cm}^{-1}$

¹H RMN (CDCl₃, 90MHz) : $\delta = 3,65 \text{ ppm (s, 3H, OCH}_3)$
 $1,19 - 1,67 \text{ ppm (m, 18H, CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Sn)}$
 $0,90 \text{ ppm (t, 9H, } J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz, CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Sn)}$

¹¹⁹Sn RMN (C₆D₆, 80 MHz) : $\delta = + 83 \text{ ppm}$
 (pentane, 80 MHz) : $\delta = + 93 \text{ ppm}$
 (CDCl₃, 80 MHz) : $\delta = + 110 \text{ ppm}$

9.2.2. Synthèse du di-*n*-butyldiméthoxoétain, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$

Cette synthèse a été adaptée de celle décrite dans la bibliographie.⁴²⁹

A une solution méthanolique (16 cm^3) de méthylate de sodium (7,6 g, 140,7 mmol, est additionnée une solution de di-*n*-butyldichloroétain (19,5 g, 63,7 mmol) dans du benzène (40 cm^3) à l'aide d'une ampoule à égalisation de pression. Le mélange est agité à 353 K pendant 6 h. Une fois le système refroidi, le chlorure de sodium précipite, et est séparé par centrifugation. Le liquide est récolté avec une seringue, tandis que le sel est lavé encore une fois avec du benzène (10 cm^3). Les solvants sont éliminés sous vide. Le résidu final est distillé (423 K, 10 Pa) au moyen du microfour de distillation Büchi. 12,5 g de di-*n*-butyldiméthoxoétain sont obtenus (rendement : 68 %), sous forme d'un liquide incolore caractérisé par IR,³¹⁷ ^1H et ^{119}Sn RMN.⁴²⁸

IR : $\nu(\text{CO}) = 1063 \text{ cm}^{-1}$

^1H RMN (CDCl_3 , 90 MHz) : $\delta = 3,55 \text{ ppm}$ (s, 6H, OCH_3)

1,19 - 1,67 ppm (m, 12H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-Sn}$)

0,90 ppm (t, 6H, $J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-Sn}$)

^{119}Sn RMN (C_6D_6 , 80 MHz) : $\delta = -154 \text{ ppm}$.

9.2.3. Synthèse du dibutyldi-*tert*-butoxoétain, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$

Cette synthèse a été réalisée avec modification de celle décrite dans la bibliographie.⁴³⁰

A une solution portée à reflux de *tert*-butylate de sodium dans le *tert*butanol, préparée *in situ* à partir de Na (6,7 g, 294 mmol) et de Bu^tOH (120 cm^3), est ajouté goutte-à-goutte le di-*n*-butyldichloroétain (44,6 g, 147 mmol) en solution dans le benzène (120 cm^3). La réaction dure 6 h. La séparation du chlorure de sodium est effectuée par centrifugation, suivie d'un lavage au benzène (10 cm^3). La solution est évaporée sous vide, et le résidu est distillé (398 K, 10 Pa) à l'aide du microfour de distillation Büchi. 38,4 g de di-*n*-butyldi-*tert*-butoxoétain (rendement : 69 %) sont obtenus, sous forme d'un liquide légèrement jaune caractérisé par IR, ^1H et ^{119}Sn RMN.

IR : $\nu(\text{CO}) = 960 \text{ cm}^{-1}$

^1H RMN (CDCl_3 , 90 MHz) : $\delta = 1,24 \text{ ppm}$ (s, 18H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)

1,19 - 1,67 ppm (m, 12H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-Sn}$)

0,90 ppm (t, 6H, $J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3\text{-Sn}$)

^{13}C RMN (CDCl_3 , 200 MHz) : $\delta = 71,5$ ppm (OCC); 33,5 ppm (OCC)

^{119}Sn RMN (C_6D_6 , 80 MHz) : $\delta = -28,0$ ppm

9.2.4. Synthèse du tétratert-butoxoétain, $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_4$

Cette synthèse a été effectuée selon la bibliographie.⁴³¹

A une solution de tétrachloroétain (22,6 g, 87 mmol) dans le pentane (44 cm^3), placée dans un ballon tricol (250 cm^3) équipé avec une entrée d'argon, un réfrigérant et une ampoule à égalisation de pression, et portée à 273 K, est ajoutée goutte-à-goutte une solution de diéthylamine (11,0 g, 151 mmol) dans le pentane (7 cm^3). Une réaction exothermique est observée avec précipitation d'un solide blanc. Une deuxième solution de diéthylamine (14,7 g, 201 mmol) dans le pentane (18 cm^3) est alors ajoutée à 273 K. Le mélange réactionnel est ramené lentement à température ambiante, et laissé sous agitation pendant 3 h. Puis, la suspension est remise à 273 K, et du *tert*-butanol (27,0 g, 364 mmol) est ajouté pendant une durée de 15 min. Après cette addition, l'ampoule à égalisation de pression est remplacée par un agitateur mécanique, et la suspension, épaisse, est agitée pendant 14 h à température ambiante. Une décantation, suivie d'une filtration, donne un solide qui est lavé avec du pentane (deux fois 10 cm^3). La solution jaunâtre est séchée sous pression réduite et donne un solide jaune, qui est séché sous vide pendant 2 h pour être sûr d'avoir éliminé tout le *tert*-butanol. Une sublimation effectuée à 313 K sous vide (1 Pa) fournit des cristaux blancs (25,4 g, 61,7 mmol), correspondant à un rendement de 71 %. Le point de fusion est de 314 K.

IR : $\nu(\text{CO}) = 939$ cm^{-1}

^1H RMN (CDCl_3 , 90 MHz) : $\delta = 1,35$ ppm (s, 3H, $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$)

^{119}Sn RMN (C_6D_6 , 80 MHz) : $\delta = -373,2$ ppm

9.2.5. Synthèse du tétraisopropoxoétain, $\text{Sn}(\text{OPr}^i)_4$

Cette synthèse a été effectuée d'après la bibliographie.⁴³²

A du propan-2-ol (20 cm^3) en excès, est ajoutée, à 273 K, une solution de tétratert-butoxoétain (7,3 g, 17,8 mmol) dans du tétrahydrofurane (100 cm^3). Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h, puis mis sous vide. Le résidu final est dissous dans le minimum d'éthoxyéthane et porté à 243 K, pendant 12 h. Les cristaux formés (4,0 g, 9,7 mmol) sont récu-

pérés par filtration (rendement de 55 %). Du tétraisopropoxoétain (2,9 g, 7 mmol) est encore récupéré, sous forme d'un solide blanc, par évaporation des eaux-mères (rendement total 95 %).

IR : $\nu(\text{CO}) = 971 \text{ cm}^{-1}$

^1H RMN (CDCl_3 , 90 MHz) : $\delta = 4,61 \text{ ppm}$ (m, 4H, $J_{\text{H-H}} = 7 \text{ Hz}$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)
 $1,47 \text{ ppm}$ (d, 24H $J_{\text{H-H}} = 6 \text{ Hz}$, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$)

^{119}Sn RMN (C_6D_6 , 80 MHz) : $\delta = -648,9 \text{ ppm}$.

9.2.6. Synthèse du tétraméthoxoétain, $\text{Sn}(\text{OMe})_4$

Cette synthèse a été effectuée selon la bibliographie^{432,433} par transalcoolyse.

A une solution de tétraisopropoxoétain (8,0 g, 19,32 mmol) dans du benzène (70 cm^3), est ajouté du méthanol (60 cm^3). Le mélange est porté à reflux pendant 1 h. Après avoir évaporé rapidement sous vide l'isopropanol, pour l'entraîner avec le méthanol, cette procédure est répétée deux fois avec un mélange benzène-méthanol (70:60 cm^3) pour être sûr que la réaction soit totale. La transalcoolyse et le déplacement de l'équilibre peuvent être suivis par CPV. 4,4 g de tétraméthoxoétain sont obtenus (rendement 95 %), sous forme d'un solide blanc.

L'analyse quantitative du ligand méthoxo est réalisée par hydrolyse et dosage du méthanol par CPV : rapport molaire $\text{MeOH}:\text{Sn}$, Calc.: 4,0 ; Exp. : 3,9.

IR : $\nu(\text{CO}) = 1076, 1038, 1001 \text{ cm}^{-1}$

^1H RMN (CDCl_3 , 200 MHz) : $\delta = 3,48 \text{ ppm}$ (s, 18H, OCH_3)

^1H RMN (C_6D_6 , 200 MHz) : $\delta = 3,13 \text{ ppm}$ (s, 18H, OCH_3)

^{13}C RMN (C_6D_6 , 200 MHz) : $\delta = 50,8 \text{ ppm}$

9.3. ACTIVATION DES SUPPORTS

Une cellule contenant le support (2,0 g) est reliée à un système de vide secondaire (pompe à diffusion de mercure, pression totale : 0,013 Pa). La cellule est d'abord soigneusement placée sous vide primaire puis sous vide secondaire à température ambiante pendant 1 h, **a**. Le support est ensuite chauffé par paliers (étapes **b-e**), selon le Schéma 10.

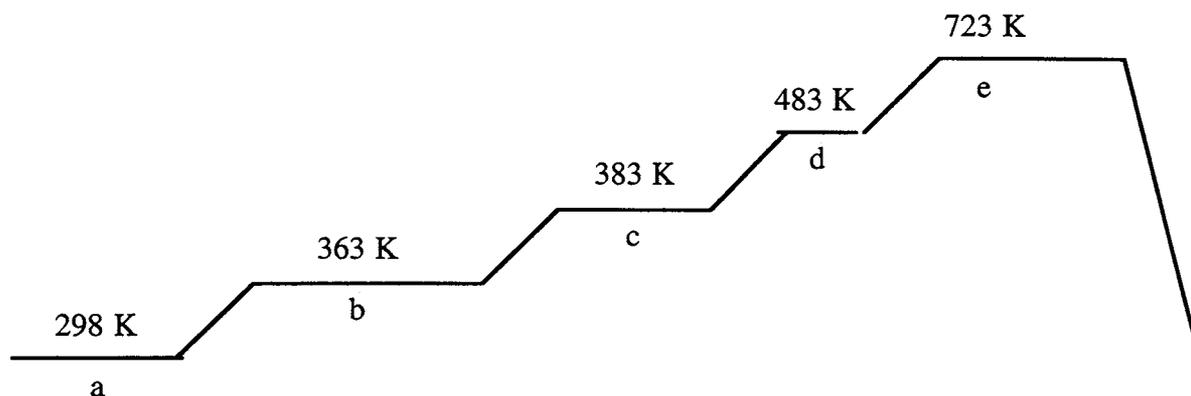


Schéma 10

Les étapes **b** et **c** durent, respectivement, 3 et 2 h, les étapes **c** et **d** durent 1 h. Le support est maintenu à la température de 723 K (étape **e**) pendant 16 h. Puis, il est refroidi à température ambiante, sous vide secondaire, avant d'être placé sous argon. Le support est réactivé une fois par semaine. Dans les cas où le support employé est activé à 423 K, les étapes **a** et **b** sont suivies selon le Schéma 10. L'étape **c** est réalisée à 423 K, au lieu de 383 K, pour une période de 16 h.

9.4. PROTOCOLE OPERATOIRE DE GREFFAGE DES COMPOSES ORGANOMETALLIQUES

Plusieurs précautions sont prises à l'égard du matériel et des produits au cours de la préparation des catalyseurs. Toute la verrerie est d'abord chauffée, puis mise sous vide afin d'éviter toute trace d'humidité. La majorité de la verrerie utilisée possède des connexions, robinets et bouchons en Téflon afin d'empêcher une éventuelle contamination par la graisse. De même, toute la verrerie munie de frittés est nettoyée exclusivement à l'acide inorganique et rincée abondamment à l'eau permutée. L'utilisation de solvants organiques pourrait en effet entraîner l'adsorption de ces solvants sur le support. Enfin, les solvants sont testés avant utilisation avec les alcoolates d'étain ou de titane, puisque ceux-ci, en présence de traces d'eau, forment l'alcool correspondant, détecté par chromatographie en phase gazeuse.

9.4.1. Préparation à Température Ambiante

0,4 g de support, pesé sous argon, est placé sur un fritté et lavé avec 15 cm³ de solvant. Puis, une solution (5 cm³) contenant de 0,03 à 0,70 mmole d'alcoolate métallique est passée deux fois sur le support. Enfin, plusieurs lavages, en parties aliquotes de 2,5 cm³ du même solvant, sont effectués pour éliminer le composé non fixé. Le nombre de lavages nécessaire est déterminé par la détection d'oxyde d'étain, solide blanc, en présence d'humidité. Ainsi, au cours des lavages, une goutte de solvant prélevée à la sortie du fritté est placée sur une plaque, à l'air, jusqu'à son évaporation. L'absence d'un précipité blanc marque la fin des lavages. Un traitement sous vide primaire de 3 h achève la préparation. Le solide résultant est envoyé au Service Central d'Analyses du CNRS pour le dosage de Sn, Ti, Zr, Al ou Si.

9.4.2. Préparation à Chaud

0,4 g de support, pesé sous argon, et 10 cm³ d'une solution contenant 0,25 mmole de composé organométallique sont placés dans un tube de Schlenk muni d'un robinet en Téflon. Le système est alors porté à reflux pendant 2 h. La suspension est filtrée, à température ambiante, pour les étapes de lavage et séchage déjà décrites dans le paragraphe précédent.

9.5. PROTOCOLE OPERATOIRE D'IMPREGNATION

9.5.1. Imprégnation en Phase Liquide

0,4 g de support, pesé sous argon et lavé avec le solvant d'imprégnation (15 cm³), est mis en contact, pendant 30 min à température ambiante, avec une solution contenant de 0,20 à 0,40 mmole de composé organométallique. Puis, le solvant est éliminé sous vide pendant 3 h.

9.5.2. Imprégnation en Phase Vapeur (OMCVD)

L'imprégnation en phase vapeur est réalisée à l'aide d'un microfour de distillation Büchi, dans lequel le composé est placé dans une boule, elle-même à l'intérieur du four, alors que le support (0,2 g) est placé dans une autre boule adjacente, située à l'extérieur du four. L'ensemble

est mis en rotation sous vide dynamique primaire à la température d'ébullition du composé organométallique, pour 1 h. Puis, le système est mis à refroidir à la température ambiante avant le transfert du solide sous argon.

9.6. TECHNIQUES ANALYTIQUES

9.6.1. Désorption en Température Programmée (TPD)

9.6.1.1. Principe

Le système pour la TPD est constitué d'un lit fixe dans lequel se trouve l'échantillon et sur lequel passe un flux de gaz (hélium ou hydrogène), et dont l'effluent est analysé en continu à l'aide d'un catharomètre (détecteur de conductibilité thermique), dans notre cas.

Le catharomètre est constitué de quatre filaments géminaux, fixés axialement dans une cavité thermostatée à travers laquelle circule le gaz vecteur. Un filament se trouve en contact avec le flux de gaz de référence et un second avec le gaz à analyser. L'ensemble des filaments, chauffés par un courant électrique constant, est assemblé en pont de Wheatstone (Figure 86).

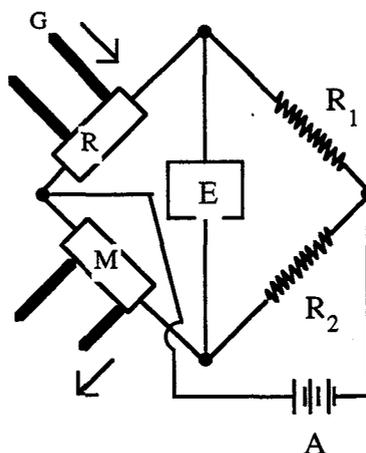


Figure 86. Pont de Wheatstone à quatre filaments.

A : alimentation stabilisée, E : enregistreur, G : gaz vecteur, M : élément de mesure,
R : élément de référence, R_1 et R_2 : résistances fixes.

Toute variation de conductibilité thermique entre les gaz de référence et d'analyse engendre un déséquilibre du pont qui est mesuré.

9.6.1.2. Appareillage

Un montage, conçu au laboratoire, a été utilisé pour réaliser les analyses TPD de même que les tests catalytiques à pression atmosphérique (Figure 87).

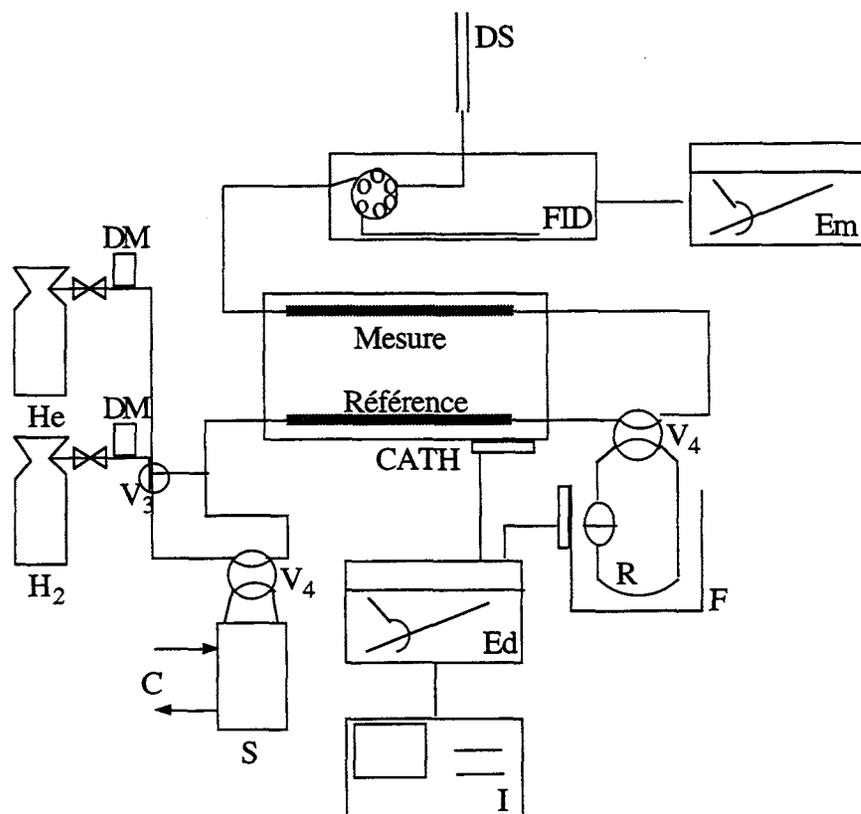


Figure 87 : Appareillage d'analyse TPD.

DM : débitmètre massique, C : cryostat, S : saturateur, V3 : vanne trois voies, V4 : vanne quatre voies, R : réacteur, F : four, CATH : détecteur catharométrique, FID : détecteur à ionisation de flamme, Em = enregistreur monovoie, Ed = enregistreur double voie, DS : débitmètre à bulle de savon.

D'une façon globale, cet appareillage est constitué de trois parties :

(i) *Introduction et régulation des gaz et des liquides.* L'alimentation et la régulation des gaz sont contrôlées et régulées par un débitmètre massique Brooks (5850 TR, gamme 0-100 cm³ min⁻¹). Les liquides sont introduits par saturation du gaz vecteur à la température adéquate assurée par un cryostat.

(ii) *Réacteur, régulation de température.* L'échantillon (0,070-0,075 g) est mis sur le fritté d'un réacteur en quartz. Ce réacteur est ensuite placé dans un four asservi à un régulateur-programmateur de température. La variation de température en fonction du temps est suivie par un enregistreur Sefram.

(iii) *Analyse.* L'analyse du gaz à la sortie du réacteur est effectuée avec un chromatographe de type Intersmat IGC 131, doté d'un détecteur catharométrique et d'un détecteur à ionisation de flamme. Le gaz passe en continu par le catharomètre, puis par une vanne six voies avant d'être libéré à travers le débitmètre à bulle de savon. La vanne six voies permet des injections de 0,58 cm³ dans une colonne remplie de Porapak Q pour la séparation, en particulier, de MeOH et de méthoxyméthane (DME), ou dans une colonne mégabore PLOT GS-Alumina pour la séparation des hydrocarbures. La colonne est connectée à un détecteur à ionisation de flamme. Le traitement du signal du catharomètre se fait par un intégrateur-enregistreur Shimadzu CR4A, et celui du détecteur à ionisation de flamme est enregistré sur un enregistreur Sefram.

9.6.1.3. Mise en Oeuvre

Les étapes suivantes sont réalisées :

- pesée de l'échantillon sous argon directement dans le réacteur,
- insertion du réacteur dans le four et balayage du système jusqu'à stabilisation de la ligne de base,
- montée en température du four de 20 à 673 K, à la vitesse de 6 K min⁻¹,
- palier à 673 K jusqu'à stabilisation de la ligne de base.

Au cours de la TPD, une série d'injections de 6 s, dans la colonne chromatographique, est réalisée au moyen de la vanne six voies. Le temps total d'analyse, comprenant le balayage du système, est d'environ 1 h.

9.6.1.4. Conditions d'Analyse

Les conditions d'analyses sont les suivantes :

détecteur catharométrique

- filament : ωx (tungstène),
- gaz vecteur : He, $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
- gaz vecteur : H_2 , $9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
- intensité du catharomètre : 150 mA,
- température du catharomètre : 379-380 K.

analyse chromatographique, détecteur à ionisation de flamme

- colonne remplie de Porapak Q ($l = 1 \text{ m}$, $\phi = 1/8''$, 100-120 mesh), gaz vecteur : N_2 ($10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), température du four : 403 K,
- colonne mégabore PLOT GS-Alumina ($l = 30 \text{ m}$, $\phi = 0,536 \text{ mm}$), gaz vecteur : N_2 ($6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), température du four : 364 K,
- température de l'injecteur : 368 K,
- température du détecteur : 423 K.

9.6.2. Dosage des Groupements Hydroxyle

Nous avons opté pour la technique de volumétrie en dosant le gaz libéré, méthane ou hydrogène, lors de la réaction du triméthylaluminium (TMA) ou de l'hydrure LiAlH_4 avec les groupements OH présents sur les supports.

9.6.2.1. Appareillage

Le système de mesure construit se trouve schématiquement représenté sur la Figure 88.

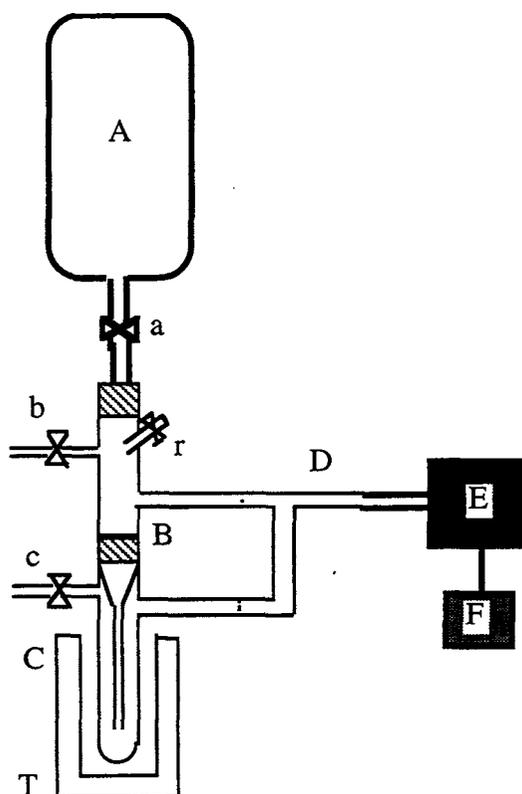


Figure 88. Appareil pour le dosage volumétrique des groupements hydroxyle.

A : réservoir d'argon, B : réservoir de solution de dosage, C : réservoir de l'échantillon,
 D : connexion au détecteur de pression, E : détecteur de pression, F : enregistreur, T : thermostat,
 a, b, c, r : robinets en Téflon.

Ce système est constitué de six parties, dont celles en **A-D** sont en verre ; les robinets (**a**, **b**, **c**, **r**) sont en Téflon ; toutes les connexions sont munies de joints toriques en Viton. Le réservoir **A** sert à l'étalonnage des volumes. La partie **B** contient la solution de dosage, introduite juste avant le dosage. La solution est conduite au bloc **C** à travers un tube plongeur. L'échantillon est placé à l'intérieur du tube **C**. Les parties **B** et **C** sont munies de robinets, **b** et **c**, qui permettent la mise sous vide ou sous argon du système, et des sorties latérales, connectées à **D**, qui permettent l'égalisation de pression, lors de la mise en contact des parties **B** et **C**. La partie **D** connecte les blocs **B** et **C** au capteur de pression (JPB Tb234, absolu 0-2 bar, sortie 1-5V), qui, à son tour, est relié à l'enregistreur Sefram **F**. La partie inférieure du système **C** est thermostatée par de l'eau à 293 K. Le reste du système est enrobé avec de la laine de verre pour supprimer les variations de température externe.

9.6.2.2. Etalonnage

Le volume du réservoir A, déterminé par pesée après remplissage avec de l'eau, est de $92,734 \text{ cm}^3$, à 298 K. Ce réservoir est pesé sous vide, puis sous argon à pression atmosphérique. Placé sur le système qui est alors mis sous vide, puis isolé, A est alors ouvert, et la valeur correspondante de pression est enregistrée, puis A pesé. Le même cycle est répété plusieurs fois. Les mesures réalisées montrent une réponse linéaire du capteur (Figure 89), et permettent de calculer le volume de l'appareil ainsi que la constante R des gaz parfaits.

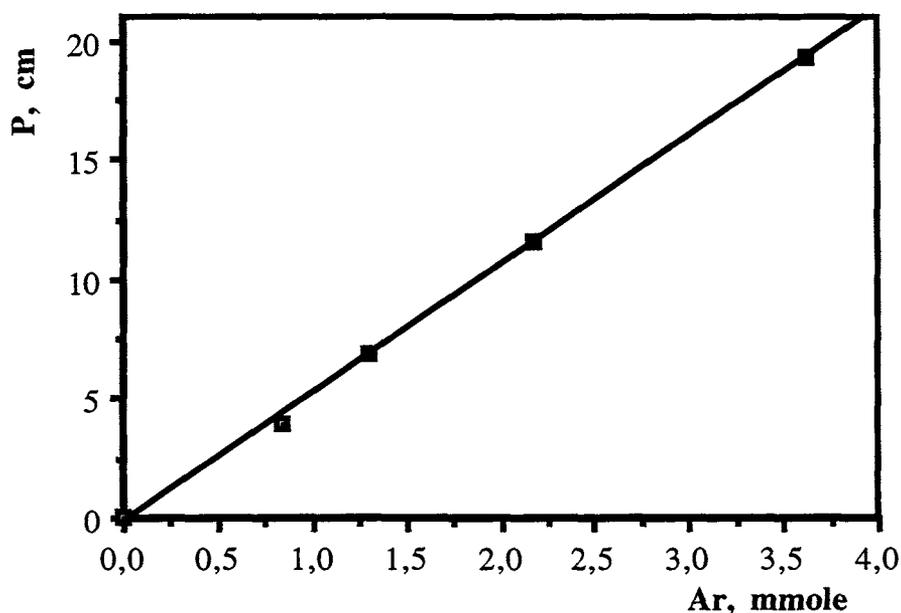


Figure 89. Courbe d'étalonnage à 298 K.

L'unité de pression est en cm car c'est l'indication directe de l'enregistreur (pleine échelle 2,56 V ou 25 cm). La pente de la droite permet de calculer la constante des gaz parfaits dans notre unité : $R = 33,105 \text{ cm}^4 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Le volume de l'appareil, hormis le réservoir A, est de l'ordre de 58 cm^3 selon les réservoirs C utilisés.

9.6.2.3. Mise en Oeuvre

Avant chaque mesure, toute la verrerie est mise sous vide à chaud. L'échantillon (0,030-0,050 g) est introduit au fond du tube de Schlenk, **C**, sans qu'aucune particule ne reste sur les parois latérales, puisque dans ce cas, elle ne serait pas atteinte par la solution contenant le réactif de dosage. Les réactifs sont utilisés sous forme d'une solution à 8 % de triméthylaluminium dans le toluène ou d'une suspension à 8 % d'hydrure LiAlH_4 dans le 1,2-éthoxyéthane.

La solution du réactif en excès (1 cm^3) est introduite par la partie supérieure de **B** sous argon, puis tout le système est isolé, à pression atmosphérique, de l'extérieur par la fermeture des robinets correspondants, et enfin la solution est mise en contact avec l'échantillon, **C**, par l'ouverture du robinet **r**. L'augmentation de pression due au dégagement gazeux est enregistrée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint (de 40 à 120 min, selon le système et le réactif du dosage). Le système est alors mis à la pression atmosphérique par le robinet **b** ou **c**. Ensuite, tout le système, y compris **A**, est mis en surpression, et la pression mesurée. **A** est isolé, et le reste du système est remis à la pression atmosphérique, et puis, à nouveau isolé. **A** est alors mis en contact avec le reste du système, y engendrant une surpression dont la valeur est mesurée. L'application de la loi des gaz parfaits permet la détermination du volume de l'enceinte réactionnelle. Connaissant ce volume et la pression d'équilibre d'une expérience, la quantité de gaz formé peut être exprimée en nombre de mmol g^{-1} ou en nombre OH nm^{-2} en tenant compte de la stoechiométrie de la réaction.

9.6.3. Spectroscopie IR

9.6.3.1. Appareillage

Les spectres IR ont été réalisés au moyen d'un spectromètre Perkin-Elmer 597 ($4000\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, résolution de 4 cm^{-1} entre 4000 et 2000 cm^{-1} et de 2 cm^{-1} entre 2000 et 200 cm^{-1}) ou Perkin-Elmer FT-1725X ($7000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, résolution de 2 cm^{-1}).

Les échantillons liquides ont été analysés sous forme de films, les solides étant enrobés dans l'hexadécane (Nujol) ou le polychlorotrifluoroéthylène. Dans les deux cas, l'échantillon a été déposé entre deux fenêtres de KBr. Pour les solutions, une cellule liquide, munie de fenêtres en CaF_2 , a été utilisée.

Les spectres des systèmes greffés ont été enregistrés uniquement sur l'appareil à transformée de Fourier, en transmission, et en employant les échantillons sous forme de pastilles, placées dans une cellule spéciale schématisée ci-dessous.

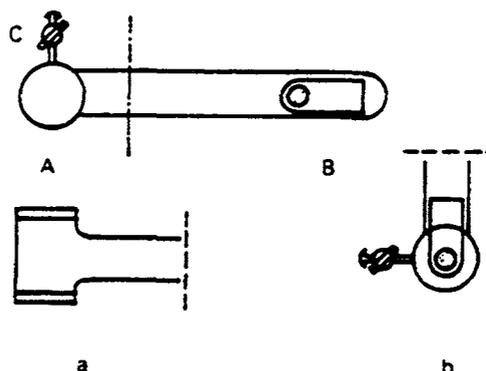


Figure 90. Cellule IR pour l'étude des systèmes greffés.

A : partie optique, B : partie pour le traitement thermique, C : robinet.

La pastille est placée sur un porte-échantillon mobile qui est introduit dans la cellule en quartz. Cette cellule permet l'activation *in situ* du support inorganique, l'introduction des réactifs (généralement en phase vapeur) et l'analyse IR du système. Le chauffage externe de la cellule permet d'activer les supports plus aisément, sans nécessité de protéger le compartiment optique avec un système de refroidissement. La partie optique de la cellule, A, est équipée de deux fenêtres en CaF_2 . Le choix du matériau ne réside pas que sur son domaine spectral ($10.000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), mais surtout sur sa faible sensibilité à l'eau. Les fenêtres sont collées à l'aide de résine araldite. Sur la partie supérieure de ce bloc optique, un robinet R permet la mise sous vide ou sous argon du système, tout comme l'introduction de gaz. La partie optique est reliée au bloc B en quartz par un rodage. Les solutions sont introduites par une entrée latérale, non représentée sur la Figure 90. Cette entrée peut être munie d'un réservoir, doté d'un robinet, qui permet l'introduction des réactifs (complexes organostanniques, D_2O , CD_3OH), sous forme de vapeur. Le bloc B permet le traitement thermique de l'échantillon en atmosphère contrôlée. Les spectres sont enregistrés de $7000\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$, avec un nombre de balayage égal à 3. Chaque spectre présenté dans le chapitre correspondant est un spectre différence entre ceux de la cellule avec et sans pastille.

Dans la bibliographie, deux types de cellules sont utilisés. Dans le premier, le support avec l'échantillon restent fixes tout au long des séquences des étapes de traitement du système, ce qui exige que le support soit monté verticalement à l'intérieur d'un petit four⁴³⁴⁻⁴³⁷ ou d'un compartiment cryoscopique,^{438,439} entre deux fenêtres transparentes. Ce système est idéal pour les échantillons fragiles, qui ne résisteraient pas aux mouvements mécaniques. En outre, cette disposition permet à l'échantillon de rester dans une position fixe par rapport au faisceau IR durant les traitements et les mesures. Des cellules dotées de chauffage externe sont plus appropriées pour les échantillons qui ont besoin d'un traitement à température élevée, car la meilleure séparation entre la partie optique et le four, évite la nécessité de refroidir les fenêtres. Le support est déplacé entre le four et le compartiment optique, aussi bien horizontalement²⁵¹ que verticalement.^{440,441} Quelques exemples décrivent des configurations qui permettent l'analyse IR simultanément avec la mesure gravimétrique des espèces qui désorbent.^{442,443} Le choix des fenêtres dépend de la région à étudier. Le fluorure de calcium ($10.000-1000\text{ cm}^{-1}$),^{314,436,251,441} le chlorure de sodium ($10.000-500\text{ cm}^{-1}$)^{439,440} et le bromure de potassium ($10.000-300\text{ cm}^{-1}$) sont les plus courants.^{434,437,438,443} En général, les fenêtres sont fixées définitivement au corps de la cellule par des matériaux adhésifs tels que les résines glyptal^{437,443} ou l'araldite.⁴³⁵ Moins courante est l'utilisation de dispositifs utilisant des joints amovibles, qui permettent facilement l'assemblage et le démontage du compartiment optique de la cellule. O'Neill et Yates⁴⁴⁴ ont proposé une cellule où les fenêtres sont fondues directement au verre, au moment du soufflage. Cette technique soulève de grandes difficultés au niveau de la compatibilité entre le matériau des fenêtres et le verre de la cellule.^{445,446}

9.6.3.2. *Mise en Oeuvre*

Le pastillage des échantillons est réalisé à partir d'une quantité comprise entre 0,010-0,020 g pour la silice, et 0,030-0,040 g, pour l'alumine et la silice-alumine. La pression appliquée est de 6,9 kPa (2 t sur la presse) pour la silice, 27,6 kPa pour l'alumine et 20,7 kPa pour la silice-alumine. Une fois pesée à l'air, la pastille ($\phi = 1,8\text{ cm}$) est placée sur le porte-échantillon, et introduite dans la cellule.

Pour les imprégnations par voie humide, la cellule après activation du support, est mise sous argon. La solution du composé organométallique (30-50 μL), en concentration proche de celle de la saturation de la surface, est introduite directement sur la pastille, puis le solvant est éliminé d'abord sous vide primaire (30 min). Ensuite, le système est mis sous vide secondaire

pour une période de 60 min. Les traitements thermiques et les adsorptions de gaz peuvent alors être réalisés. Les paliers de température sont choisis d'après le spectre TPD de chaque système.

Dans les dépôts en phase vapeur, la cellule est maintenue sous vide après l'activation. Les complexes sont introduits par le réservoir placé sur le corps du bloc **B**, en quantité deux fois supérieures à celle de saturation de la surface. Étant donné la faible volatilité des réactifs employés, le dépôt exige le chauffage du réservoir, et très souvent la mise en régime de vide dynamique. La quantité déposée est réalisée par étape en enregistrant les spectres IR. Le réservoir sert encore pour l'introduction et l'échange isotopique des réactifs D_2O , CD_3OH . Plusieurs équilibres, suivis par IR, sont réalisés, jusqu'à que l'échange soit complet. L'échange isotopique avec D_2O sur la silice a été réalisé à 423 K, en vingt équilibres. Le dioxyde de carbone est introduit dans la cellule préalablement sous vide par le robinet **C**, à des pressions sub-atmosphériques.

Tous les échantillons sont ultérieurement envoyés au Service Central d'Analyses du CNRS pour les dosages Sn, Si et/ou Al.

9.6.4. Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ont été enregistrés sur des appareils Bruker WH90 (1H : 90,02 MHz), AC80 (^{119}Sn : 29,88 MHz) et AC200 (1H 200,13 MHz ; ^{13}C : 50,32 MHz). Le tétraméthylsilane (TMS) a servi de référence externe pour les noyaux 1H et ^{13}C , tandis que tétraméthylstannane a été utilisé pour le noyau ^{119}Sn .

9.6.5. Aire Spécifique

Les aires spécifiques ont été mesurées par adsorption d'azote à 77 K selon la méthode BET dans un appareil à volume constant construit au laboratoire. Cet appareil est équipé d'une pompe turbomoléculaire pour l'utilisation du vide, et le capteur pour la mesure de pression lors de l'adsorption est une cellule de Bourdon en quartz de Texas Instrument (modèle 801).

9.7. TESTS CATALYTIQUES

Les tests catalytiques ont été réalisés de deux façons distinctes, soit en solution sous pression, soit en phase gazeuse sous pression et à pression atmosphérique.

9.7.1. Tests Catalytiques en Solution

9.7.1.1. Appareillage

Ces réactions ont été effectuées en autoclaves de 100 cm³ dont le schéma est représenté dans la Figure 91.

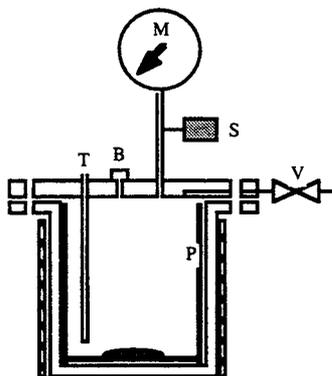


Figure 91. Autoclave pour les tests catalytiques en solution.

B : bouchon amovible, M : manomètre, P : pot en verre,
S : soupape de sécurité, T : puits thermométrique, V : vanne d'arrêt.

L'agitation est assurée par un barreau aimanté. Pour des températures de réaction inférieures à 368 K, l'autoclave possède une double enveloppe avec circulation d'huile, tandis que pour des températures supérieures, l'autoclave est muni d'un collier électrique chauffant. La vanne latérale, V, permet la mise sous argon et l'introduction de gaz sous pression. Le bouchon amovible, B, permet l'introduction et le prélèvement des solutions. La présence d'un puits thermométrique, T, permet le contrôle de la température du système.

9.7.1.2. Mise en œuvre et Analyse

L'autoclave est préalablement mis sous argon. Les complexes (1,0 mmol) sont introduits en solution (15 cm³), précédemment préparée en tube de Schlenk. Le méthanol (5 cm³) est introduit directement dans l'autoclave. L'autoclave est alors mis sous pression de dioxyde de carbone (10 ou 20 bar) et l'ensemble est porté à la température désirée, pendant une durée de 16 h, puis refroidi à température ambiante. Le système est alors dégazé lentement, puis la solution est prélevée. Une distillation sous vide tube-à-tube permet d'obtenir un résidu qui peut être caractérisé par IR et RMN. Le distillat est analysé par chromatographie en phase vapeur sur un appareil Carlo Erba Fractovap 2900, muni d'un détecteur à ionisation de flamme, dans des conditions citées ci-dessous :

- gaz vecteur : azote,
- débit du gaz vecteur : 3,6 cm³ min⁻¹,
- colonne capillaire : Carbowax (l = 30 m, ϕ = 0,32 mm),
- température du four : 303 K,
- température de l'injecteur : 298 K,
- température du détecteur : 423 K.

Eventuellement, la solution est encore analysée par spectroscopie IR.

9.7.2. Tests Catalytiques en Phase Gazeuse

9.7.2.1. Appareillages

Deux réacteurs en continu, construits au laboratoire, ont été utilisés. L'un travaille à pression atmosphérique (Figure 87), l'autre sous pression (Figure 92).

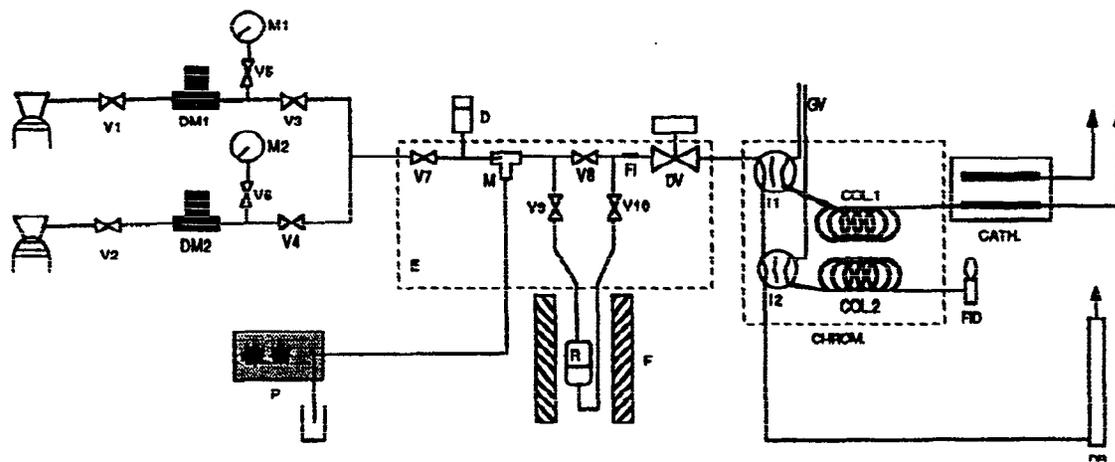


Figure 92. Appareillage pour les tests catalytiques sous pression.

Vi : vanne d'arrêt, DM1, DM2 : débitmètres massiques, M1, M2 : manomètres, P : pompe HPLC,
 E : enceinte thermostatée, D : disque de sécurité, M : Té de mélange de gaz, Fi : filtre $2\mu\text{m}$, DV : déverseur,
 R : réacteur, F : four, CHROM : chromatographe, GV : gaz vecteur, I1, I2 : vannes d'injection de gaz,
 COL1, COL2 : colonnes analytiques, CATH : détecteur catharométrique, FID : détecteur à ionisation de flamme,
 DS : débitmètre à bulle de savon.

L'appareillage est constitué de cinq blocs indépendants.

- (i) *Distribution des gaz*: La pression de ligne est réglée par des détendeurs, et le débit par des débitmètres massiques Brooks 5815 ($0\text{-}167\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$).
- (ii) *Distribution de réactif liquide*. Le réactif est apporté par une pompe HPLC Shimadzu LC-9A. Pour le fonctionnement optimal de la pompe, le réactif est filtré sur un fritté de $2\mu\text{m}$, puis dégazé avec de l'hélium. Le réactif est amené jusqu'au Té mélangeur, situé dans l'enceinte thermostatée, par un tube capillaire en inox ($l = 1,5\text{ m}$, $\phi = 0,15\text{ mm}$).
- (iii) *Enceinte thermostatée*. L'enceinte thermostatée, à 345 K , évite la condensation des réactifs et des produits. Elle renferme tous les éléments impliqués dans les étapes de mélange des réactifs, tout comme l'acheminement des produits vers la partie analytique du système. Le montage comporte aussi une pastille de sécurité Autoclave Engineers de 10 MPa .
- (iv) *Réacteur et four*. Le réacteur en acier inox, en forme de U, comporte un fritté métallique (porosité $2\mu\text{m}$) sur lequel est déposé le catalyseur. La température du four est contrôlée par un régulateur-programmateur WEST 2050.

(v) *Analyse chromatographique.* Le bloc analytique est constitué d'un chromatographe Shimadzu GC-14, muni de deux colonnes (COL1, COL2), de deux vannes six voies d'injection automatique de gaz avec des boucles de 0,25 cm³.

9.7.2.2. *Mise en Oeuvre*

La mise en œuvre des tests catalytiques comprennent les étapes suivantes :

- pesée de l'échantillon sous argon directement dans le réacteur,
- mise en température, à 383 K, sous balayage d'azote pendant 16 h,
- introduction du flux de MeOH (5 %), CO₂ (10 ou 60 %) et N₂ (gaz de compensation), débit total : 33,3 cm³ min⁻¹, pression totale : 3 MPa,
- montée en température du four de 383 à 483 K avec des paliers de 4 h.

L'analyse de la phase gazeuse est continue depuis la mise en température initiale. Dans les essais à blanc avec les supports, leur activation est effectuée *in situ*.

9.7.2.3. *Analyse*

La colonne 1 (COL1) est reliée au détecteur à ionisation de flamme (FID) pour analyser les molécules organiques, tandis que la seconde (COL2) est connectée à un détecteur catharométrique (CATH) pour analyser N₂, CO₂, DME, H₂O et MeOH :

COL1 : GasChrom Q (80-100 mesh) /10 % Carbowax 1540 (l = 2,5 m, ϕ = 1/8 ")

- gaz vecteur : azote, 9 cm³ min⁻¹,
- température du four : 353 K,
- température du détecteur : 423 K.

COL2 : Porapak Q (l = 1,5 m, ϕ = 1/8 ", 100-120 mesh),

- intensité du catharomètre : 120 mA,
- température du four : 403 K,
- température du détecteur : 423 K,
- débit hélium voie référence : 10 cm³ min⁻¹,
- débit hélium voie mesure : 20 cm³ min⁻¹.

Le protocole le plus usuel consiste à injecter sur COL1 toutes les 20 min, et sur COL2 toutes les 40 min.

10

CONCLUSION GENERALE

Une étude systématique, et approfondie, a permis d'évaluer la réactivité des organostannanes Bu_4Sn , Bu_3SnX ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{OMe}$), Bu_2SnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OMe}, \text{OBu}^t$) et $\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$ vis-à-vis de l'alumine, de la silice et de la silice-alumine. L'analyse de l'effet du solvant, de la température d'activation du support, tout comme de la température de greffage, ont permis d'établir un protocole opératoire de préparation des catalyseurs. La stabilité chimique des espèces résultantes a été évaluée par la teneur résiduelle en étain après des lavages au méthanol et au tétrahydrofurane.

Les valeurs en étain greffé se répartissent en deux groupes. Le premier concerne des densités comprises entre 0,03 et 0,59 Sn nm^{-2} avec les précurseurs Bu_3SnCl , Bu_2SnCl_2 , Bu_3SnH et Bu_4Sn . Le deuxième, avec des teneurs entre 0,64 et 1,75 Sn nm^{-2} , comprend les précurseurs oxygénés, Bu_3SnOMe , $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$, $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OBu}^t)_2$ et $(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O}$. Les densités les plus fortes sont obtenues sur la silice.

La caractérisation des espèces greffées a exigé un ensemble de techniques. L'analyse TPD s'est montré comme un outil facile et rapide de contrôle des préparations, permettant la vérification de greffage ou non des organostannanes, à tel point qu'une empreinte digitale de chaque système a pu être établie. D'un autre côté, ces analyses permettent de déterminer la nature et la stabilité thermique des groupes organiques restés sur l'étain, ou fixés sur la surface.

L'observation directe des espèces greffées a pu être effectuée par analyse IR. Dans les systèmes Bu_3SnOMe et $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ greffés sur les trois supports, la fonction méthoxo réagit préférentiellement avec les groupements OH de la surface, et, dans le cas de l'alumine, avec les groupements OH les plus basiques. Ainsi, d'après l'analyse IR, seuls les systèmes avec $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ comme précurseur sont potentiellement actifs, puisqu'ils gardent une fonction méthoxo. La décomposition des ligands butyle est accompagnée de la régénération des groupements OH des trois supports, le taux de régénération dépendant du nombre de ligands butyle présents dans le précurseur.

Le protocole opératoire de préparation et de caractérisation des catalyseurs a été étendu à d'autres alcoolates de silicium, de titane et de zirconium. En rassemblant tous les éléments fournis par l'analyse élémentaire, la TPD, la spectroscopie IR, des structures mono- et polynucléaires ont pu être proposées selon le couple précurseur-support.

L'étude de la réactivité d'organostannanes, solubles, vis-à-vis du dioxyde de carbone et du méthanol met en évidence le rôle clé de la méthanolyse d'une espèce carbonate soluble pour conduire au carbonate de diméthyle, selon une réaction équilibrée. L'ensemble de ces composés, ainsi que les alcoolates du titane et du zirconium, mis sous pression, dans les conditions de catalyse, ont un rendement par rapport au métal engagé, très faible. Les meilleurs ne dépassent pas 50 %.

L'étude de la réactivité de $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ greffé sur alumine et sur silice met en évidence que le ligand méthoxo, qui reste après le greffage, réagit avec le dioxyde de carbone uniquement lorsque le support est l'alumine. Aux vues de ce résultat, l'espèce greffée sur alumine doit posséder un ligand méthoxo en position terminal, alors que, sur silice, ce ligand doit être pontant. Dans les conditions de catalyse, en réacteur "batch" sous pression, les systèmes greffés ont pratiquement tous une activité plus grande qu'en solution, pour la formation de carbonate de diméthyle. Néanmoins, le régime catalytique n'est atteint qu'avec les systèmes $\text{Ti}(\text{OBu}^t)_4$ et $\text{Zr}(\text{OPr}^i)_4$ sur l'alumine, ce dernier étant de loin le plus actif. Bien qu'il soit difficile, pour le moment, d'établir une corrélation structure-activité, il semble néanmoins qu'il soit indispensable de stabiliser une espèce de surface avec des ligands alcoxo terminaux, qui ne puissent pas avoir la possibilité de devenir pontants.

Le travail décrit dans ce Mémoire a permis de montrer la supériorité d'un catalyseur solide par rapport à son homologue soluble, à partir de la réaction de carboxylation du méthanol en carbonate de diméthyle.

11

BIBLIOGRAPHIE

1. Blunden J. J., Chapman A., "Organotin Compounds in the Environment", Craig P. J., Ed., Longman, Harlow, 1986, p. 111.
2. Elschenbroich C., Salzer A., "Organometallics - A Concise Introduction", VCH, Weinheim, 2^{ème} éd., 1992, p. 6.
3. Bowen H. J. M., "Trace Elements in Biochemistry", Academic Press, New York, 1966, p.101.
4. Furchner J. E., Drake G. A., *Health Phys.*, 1976, **31**, 219.
5. Johnson M. A., Greger J. L., *Am. J. Clin. Nutr.*, 1982, **35**, 655.
6. Tipton I. H., Stewart P. L., Martin P. G., *Health Phys.*, 1966, **12**, 1683.
7. Tsangaris J. M., Williams D. R., *Appl. Organomet. Chem.*, 1992, **6**, 3.
8. Torack R., Gordon J., Prokop J., *Int. Rev. Neurobiol.*, 1974, **12**, 45.
9. Thayer J.S., *J. Organomet. Chem.*, 1974, **76**, 265.
10. Saxena A. K., *Appl. Organomet. Chem.*, 1987, **1**, 39.
11. Piver W. T., *Envir. Health Per.*, 1973, **4**, 61.
12. Evans C. J., "Chemistry of Tin", Harrison P. G., Ed., Blackie, Glasgow, 1989, p. 421.
13. (a) Hall Jr. L. W., Bushong S. J., Hall W. S., Johnson W. E., *Environ. Toxicol. Chem.*, 1988, **7**, 41 ; (b) Bailey S. K., Davies I. M., *J. mar. biol. Ass. U. K.*, 1989, **69**, 335 ; (c) Weis J. S., Kim K., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1988, **17**, 583.
14. Pereyre M., Quintard J. P., Rahm A., "Tin in Organic Synthesis", Butterworths, London, 1987.
15. Vögdanis L., Martens B., Uchtmann H., Hensel F., Heitz W., *Makromol. Chem.*, 1990, **191**, 465.
16. Tagliavini G., Marton D., *Gazz. Chim. Ital.*, 1988, **118**, 483.
17. Tagliavini G., Marton D., Furlani D., *Tetrahedron*, 1989, **45**, 1187.
18. Marton D., Slaviero P., Tagliavini G., *Tetrahedron*, 1989, **45**, 7099.
19. Steliou K., Szczygielska-Nowosielska A., Favre A., Poupart M. A., Hanessian S., *J. Am. Chem Soc.*, 1980, **102**, 7578.
20. Hobbs L. A., Smith P. J., *Appl. Organomet. Chem.*, 1992, **6**, 95.
21. Mauri M. M., Romano U., Rivetti F., *Ing. Chim. Ital.*, 1985, **21**, 6.
22. Hardy E. E., "Kirk-Othmer Concise Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, 1985, p.868.
23. C&EN, 1987, 2 novembre, 27.
24. C&EN, 1987, 28 septembre, 26.
25. Romano U., Tesel T., Mauri M. M., Reborá P., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 396.
26. Aresta M., Ballivet-Tkatchenko D., Bonnet M. C., Faure R., Loiseleur H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 2994.
27. Tanji J., Thèse de l'Université Paul Sabatier, 1987.

28. "Carbon Dioxide as a Source of Carbon : Biochemical and Chemical Uses", Aresta M., Forti G., Eds., D. Reidel Publishing Company, 1987, série C, Vol. 206.
29. Sneeden R. P. A., "Comprehensive organometallic chemistry", Wilkinson G., Ed., Pergamon, Exeter, 1982, Vol 8, p. 225.
30. Mitchell J. F. B., *Rev. Geophys.*, 1989, **27**, 115.
31. Keeling C. D., *Tellus*, 1973, **25**, 174.
32. Rotty R. M., *Tellus*, 1987, **39B**, 184.
33. Sadourny R., *La Recherche*, 1992, **23**, 522.
34. Revues les plus récentes : (a) Darensbourg D. J., Kudoroski R. A., *Adv. Organomet. Chem.*, 1983, **22**, 129 ; (b) Behr A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 661 ; (c) Braunstein P., Matt D., Nobel D., *Chem. Rev.*, 1988, **88**, 747 ; (d) Collin J. P., Sauvage J. P., *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **93**, 245 ; (e) Solymosi F., *J. Molec. Catal.*, 1991, **65**, 337 (f) Kitajima N., Hikichi S., Tanaka M., Moro-oka Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5496.
35. Dubois J.-L., Sayama K., Arakawa H., *Chem. Lett.*, 1992, 1115.
36. Ishihara T., Fujita T., Mizuhara Y., Takita Y., *Chem. Lett.*, 1991, 2237.
37. Kanemoto M., Ishihara K., Wada Y., Sakata T., Mori H., Yanagida S., *Chem. Lett.*, 1992, 835.
38. Tsuneto A., Kudo A., Saito N., Sakata T., *Chem. Lett.*, 1992, 831.
39. Tsuda T., Fujiwara T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 1992, 1659.
40. Yamazaki N., Nakahama S., Higashi F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1979, **18**, 249.
41. Genz J., Heitz W., *Ger. Offen.* DE 3,203,190 (1982), *Chem. Abstr.*, 1983, **99**, 139320s.
42. Harrison P. G., "Chemistry of Tin", Harrison P. G., Ed., Blackie, Glasgow, 1989, p. 38.
43. Collman J. P., Roper W. R., *Adv. Organomet. Chem.*, 1968, **7**, 53.
44. Bond G. C., *Adv. Chem. Series*, 1968, **70**, 25.
45. Iwasawa Y., "Tailored Metal Catalysts", Iwasawa Y., Ed., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986, p. 1.
46. Levine S., *Sci. Amer.*, 1971, **224**, 26.
47. Haag W. O., Whitehurst D. D., *Ger. Offen.* DE 1,800,371 (1969), *Chem. Abstr.* 1969, **71**, 114951 ; *Ger. Offen.* DE 1,800,380 (1969), *Chem. Abstr.* 1969, **71**, 33823 ; *Ger. Offen.* DE 1,800,379 (1969), *Chem. Abstr.* 1970, **72**, 31192.
48. Ballard D. G. H., *Adv. Catal.*, 1973, **23**, 263.
49. Ballard D. G. H., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1975, **13**, 2191.
50. Yermakov Y. I., Kuznetsov B. N., *J. Mol. Catal.*, 1980, **9**, 13.
51. Karol F. J., Karapinka G. L., Wu C., Dow A. W., Johnson R. N., Carrick W. L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1972, **10**, 2621.

52. Brenner A., Burwell Jr. R. L., *J. Catal.*, 1978, **52**, 353.
53. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 558.
54. Fu S.-L., Rosynek M. P., Lunsford J. H., *Langmuir*, 1991, **7**, 1179.
55. Cocke D. L., Johnson E. D., Merrill R. P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1984, **26**, 163.
56. Maczura G., Goodboy K. P., Koenig J. J., "*Kirk-Othmer - Concise Encyclopedia of Chemical Technology*", John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 79.
57. Forger K., "*Catalysis Science and Technology*", Anderson J. R., Boudart M., Eds., Springer, Berlin, 1984, Vol. 6, p. 231.
58. Spitler C. A., Pollack S. S., *J. Catal.*, 1981, **69**, 241.
59. Burtin P., Brunelle J. P., Pijolat M., Soustelle M., *Appl. Catal.*, 1987, **34**, 225.
60. Knözinger H., Ratnasamy P., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1978, **17**, 31.
61. Léonard A. J., Semaille P. N., Fripiat J. J., *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 1969, 103.
62. Knözinger H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1984, **20**, 111.
63. Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1989, **51**, 78.
64. Knözinger H., *Adv. Catal. Relat. Subj.*, 1976, **25**, 184.
65. Tanabe K., "*Catalysis : Science and Technology*", Anderson J. R., Boudart M., Eds., Springer, Berlin, 1981, Vol. 2, p. 231.
66. Boehm H.-P., *Adv. Catal.*, 1966, **16**, 179.
67. Pearson R. M., *J. Catal.*, 1977, **46**, 279 ; 1978, **53**, 173.
68. Knözinger H., *J. Catal.*, 1978, **53**, 171.
69. Corma A., Rodellas C., Fornes V., *J. Catal.*, 1984, **88**, 374.
70. Boehm H.-P., Knözinger H., "*Catalysis : Science and Technology*". Anderson J. R., Boudart M., Eds., Springer, Berlin, 1983, Vol. 4, p. 39.
71. Knözinger H., Kaerlein C. P., *J. Catal.*, 1972, **25**, 436.
72. Pines H., *J. Catal.*, 1982, **78**, 1.
73. Parkins N. D., *J. Chem. Soc.*, 1969, 410.
74. Correa F., Nakamura R., Stimson R. E., Burwell Jr. R. L., Shriver D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 5114.
75. Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 220.
76. Soled S., *J. Catal.*, 1983, **81**, 252.
77. Willey J. D., "*Kirk-Othmer - Concise Encyclopedia of Chemical Technology*", John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 1054.
78. Satterfield C. N., "*Heterogeneous Catalysis in Practice*", Chem. Eng. Ser., Mc Graw-Hill, New York, 1980, p. 92.
79. Haber J., "*Catalysis : Science and Technology*", Anderson J. R., Boudart M., Eds., Springer, Berlin, 1981, Vol. 2, p. 13.
80. Anderson J. R., "*Structure of Metallic Catalysts*", Academic Press, London, 1975, p. 31.
81. Pajonk G. M., *Appl. Catal.*, 1991, **72**, 217.
82. Peri J. B., Hensley Jr. A. L., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 2926.

83. Greene J., Curtis M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, **99**, 5176.
84. Bunker B. C., Haaland D. M., Ward K. J., Michalske T. A., Smith W. L., Binkley J. S., Melius C. F., Balfe C. A., *Surf. Sci.*, 1989, **210**, 406.
85. Young G. C., *J. Colloid Sci.*, 1958, **13**, 67.
86. Parry E. P., *J. Catal.*, 1963, **2**, 371.
87. Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., *Can. J. Chem.*, 1984, **62**, 638.
88. Tamele M. W., *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **8**, 270.
89. Ward J. W., Hansford R. C., *J. Catal.*, 1969, **13**, 364.
90. De Boer J. H., *Disc. Faraday Soc.*, 1971, **52**, 109.
91. De Boer J. H., Visseren W. J., *Catal. Rev.*, 1971, **5**, 55.
92. Gates B. C., Katzer J. R., Schuit G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", Chem. Eng. Ser., Mc Graw-Hill, New York, 1979, p. 46.
93. Cardona-Martinez N., Dumesic J. A., *J. Catal.*, 1990, **125**, 427.
94. Spencer M. S., Whittam T. V., "Catalysis", Kemball C., Dowden D. A., Eds., The Chemical Society; London, 1980, Vol. 3, p. 189.
95. Hansford R. C., *Ind. Eng. Chem.*, 1947, **39**, 849.
96. Thomas C. L., *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 2564.
97. Trambouze Y., De Mourgues L., Perrin M., *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1953, **236**, 1023 ; *J. Chim Phys.*, 1954, **51**, 723.
98. Oblad A. G., Milliken T. H., Mills G., *Revue Inst. Fr. Pétrole*, 1954, **6**, 343.
99. Topchieva K. V., Pantchenkov G. M., Kaliko M. A., Aganof A. V., Pigusova L. I., Kamakin N. M., Mirsky Y. V., *Vt^h World Petroleum Cong.*, New York, 1959.
100. Peri J. B., *J. Catal.*, 1976, **41**, 227.
101. Grabowski W., Misono M., Yoneda Y., *J. Catal.*, 1980, **61**, 103.
102. Hawakami H., Yoshida S., Yonezawa T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1984, **80**, 205.
103. Grubbs R. H., *CHEMTECH*, 1977, **7**, 512.
104. Yermakov Y. I., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1976, **13**, 77.
105. Basset J. M., Smith A. K., "Fundamental Research in Homogeneous Catalysis". Tsutsui M., Ugo R., Eds., Plenum Press, New York, 1977, Vol. 1, p. 69.
106. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G., Mozzanega H., Tkatchenko I., *J. Mol. Catal.*, 1979, **6**, 293.
107. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G., Mozzanega H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1980, **5**, 309.
108. Ballivet-Tkatchenko D., Tkatchenko I., *J. Mol. Catal.*, 1981, **13**, 1.
109. Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G., NGuyen Duc Chau, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1982, **12**, 123.
110. Yermakov Y. I., *J. Mol. Catal.*, 1983, **21**, 35.

111. Moss R. L., "Experimental Methods in Catalytic Research". Anderson R. B., Dawson P.T., Eds., Academic Press, New York, 1976, Vol. 2, p. 43.
- 112 (a) Pittman Jr. C. U., Jacobson S., Smith L. R., Clements W., Hiramoto H., "Catalysis in Organic Synthesis", Rylander P. N., Greenfield H., Eds., Academic Press, New York, 1976, p. 161.(b) Hartley F. R., Vezey P. N., *Adv. Organomet. Chem.*, 1977, **15**, 189. (c) Scurrall M. S., "Catalysis", Kemball C., Dowden D. A., Eds., The Chemical Society, London, 1978, p. 215. (d) Acres G. J. K., Bird A. J., Jenkins J. W., King F., "Catalysis", Kemball C., Dowden D. A., Eds., The Chemical Society, London, 1981, p.1. (e) Bailey D. C., Langer S. H., *Chem. Rev.*, 1981, **81**, 109. (f) Che M, Bonneviot L., "Successful Design of Catalysts", Inui T., Ed., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1988, p. 147.(g) Basset J. M., Candy J. P., Choplin A., Leconte M., Theolier A., "Aspects of Homogeneous Catalysis", Ugo R., Ed., Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, 1990, Vol.7, p. 85.
113. Weisz P. B., *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 1801.
114. Weisz P. B., Hicks J. S., *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 1807.
115. Parks G. A., *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 177.
116. Youchang X., Linlin G., Yingjun L., Yufen Z., Biying Z., Naifang Y., Qinling G., Lianyun D., Huizhong H., Xiaohai C., Youchi T., "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces", Che M., Bond G. C., Eds., Elsevier, Amsterdam, 1985, p. 139.
117. Alvès R., Ballivet-Tkatchenko D., Coudurier G., NGuyen Duc Chau, Santra M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, 386.
118. Neumann W. P., *Synthesis*, 1987, 665.
119. Curran D. P., *Synthesis*, 1988, 417, 489.
120. Ono N., Kaji A., *Synthesis*, 1986, 693.
121. Barton D. H. R., Crich D., Motherwell W. B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 939 ; *Tetrahedron*, 1985, **41**, 3901.
122. Barton D. H. R., Motherwell W. B., *Pure & Appl. Chem.*, 1981, **53**, 15.
123. Weinshenker N. V., Crosby G. A., Wong J. A., *J. Org. Chem.*, 1975, **40**, 1966.
124. Miller B. L., Hershberger J. W., *J. Polym. Sci. : Part C : Polym. Lett.*, 1987, **25**, 219.
125. Gerigk U., Gerlach M., Neumann W. P., Vieler R., Weintritt V., *Synthesis*, 1990, 448.
126. Gerlach M., Jördens F., Kuhn H., Neumann W. P., Peterseim M., *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 5971.
127. Neumann W. P., *J. Organomet. Chem.*, 1992, **437**, 23.
128. Ueno Y., Chino K., Watanabe M., Moriya O., Okawara M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5564.
129. Ruel G., The N. K., Dumartin G., Delmond B., Pereyre M., *J. Organomet. Chem.*, 1993, **444**, C18.
130. Schumann H., Pachaly B., *J. Organomet. Chem.*, 1982, **233**, 281.

131. Karasev A. N., Kolbanovskii Y. A., Polak L. S., Shlikhter E. B., *Kin. Katal.* 1967, **8**, 232.
132. Ahn H.-G., Yamamoto K., Nakamura R., Niiyama H., *Chem. Lett.* 1992, 503.
133. Nédez C., Theolier A., Lefebvre F., Choplin A., Basset J. M., Joly J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 722.
134. Buschhoff M., Plum H., *Ger. Offen.* DE 3,510,812 (1987), *Chem. Abstr.*, 1987, **106**, 18831p.
135. Falardeau E. R., US 4, 543, 127 (1986), *Chem. Abstr.*, 1986, **104**, 30451f.
136. Duffy J. A., Harston P., Wardell J., Smith P. J., *Appl. Organomet. Chem.*, 1990, **4**, 69.
137. Matlin S. A., Gandham P. S., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 798.
138. Berlin P. A., Levina M. A., Tiger R. P., Entelis S. G., *J. Mol. Catal.*, 1991, **64**, 15.
139. Mendelsohn J., Pommier J.-C., Valade J., *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C.*, 1966, **263**, 921.
140. Melchor A., Garbowski E., Mathieu M.-V., Primet M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1986, **82**, 1893.
141. Lemaitre J. L., "Characterization of Heterogeneous Catalysis", Delannay F., Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1984, p.29.
142. Cvetanovic R. J., Amenomiya Y., *Catal. Rev.*, 1972, **6**, 21.
143. Hurst N. W., Gentry S. J., Jones A., McNicol B. D., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1982, **24**, 233.
144. Falconer J. L., Schwarz J. A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1983, **25**, 141.
145. Jones A., McNicol B. D., "Temperature-Programmed Reduction for solid materials characterization", Marcel Dekker, Inc., New York, 1986.
146. Bhatia S., Beltrami J., Do D., *Catal. Today*, 1990, **7**, 309.
147. Amenomiya Y., Cvetanovic R. J., *J. Phys. Chem.*, 1963, **67**, 144.
148. Ehrlich G., *Adv. Catal.*, 1963, **14**, 255.
149. Robertson S. D., McNicol B. D., De Baas J. M., Kloet S. C., Jenkins J. W., *J. Catal.*, 1975, **37**, 424.
150. Uda T., Lin T. T., Keulks G.W., *J. Catal.*, 1980, **62**, 26.
151. Kitchener I. J., Parkyns N. D., Scott S. B. J., *Anal. Proceed.*, 1985, **22**, 237.
152. Choudhary V. R., Pataskar S. G., *Zeolites*, 1986, **6**, 307.
153. Stach H., Jänchen J., Jerschke H.-G., Lohse U., Parlitz B., Hunger M., *J. Phys. Chem.* 1992, **96**, 8480.
154. Arnoldy P., Van den Heijkant J. A. M., De Bok G. D., Moulijn J. A., *J. Catal.*, 1985, **92**, 35.
155. Arnoldy P., De Jonge J. C. M., Moulijn J. A., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4517.
156. Arnoldy P., Van den Heijkant J. A. M., De Beer V. H. J., Moulijn J. A., *Applied Catalysis*, 1986, **23**, 81.
157. Unmuth E. E., Schwartz L. H., Butt J. B., *J. Catal.* 1980, **63**, 404.

158. Donaldson J. D., Grimes S. M., Pellerito L., Girasolo M. A., Smith P. J., Cambria A., Fama M., *Polyhedron*, 1987, **6**, 383.
159. Camazon M. J., Alvarez-Valdés A., Navarro-Ranninger M. C., Masaguer J. R., Roman J., Lozano R., *Thermochim. Acta*, 1988, **131**, 265.
160. Biddle B. N., Gray J. S., Ormiston G. P., *Appl. Organomet. Chem.*, 1988, **2**, 469.
161. Mallela S. P., Geanangel R. A., Wendlandt W. W., *Thermochim. Acta*, 1989, **156**, 239.
162. Blunden S. J., Hill R., Sutton S. E., *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, **5**, 159.
163. Sullivan J. J., "Modern Practice of Gas Chromatography", Grob R. L., Ed., John Wiley & Sons, New York, 1977, p.221.
164. Forzatti P., Borghesi M., Pasquon I., Tronconi E., *AlChE J.*, 1986, **32**, 87.
165. Harrison P. G., "Chemistry of Tin", Harrison P. G., Ed., Blackie, Glasgow, 1989, p. 9.
166. Kumar Das V. G., Mun L. K., Wei C., Blunden S. J., Mak T. C.W., *J. Organomet. Chem.*, 1987, **322**, 163.
167. Harrison P. G., Zuckerman J. J., *Inorg. Chem.*, 1970, **9**, 175.
168. Hampden-Smith M. J., Wark T. A., Brinker C. J., *Coord. Chem Rev.*, 1992, **112**, 299.
169. Kennedy J. D., McFarlane W., Smith P. J., White R. F. M., Smith L., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1973, **2**, 1785.
170. Lohman P. H., *J. Organomet. Chem.*, 1965, **4**, 382.
171. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Weast R. C., Ed., CRC Press, 67^{ème} éd., Boca Raton, 1987, F-167.
172. Jousseau B., Villeneuve P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, 513.
173. Medema J., *J. Catal.*, 1975, **37**, 91.
174. Ballivet D., Barthomeuf D., Trambouze Y., *J. Catal.*, 1974, **34**, 423.
175. Klier K., Shen J. H., Zettlemoyer A. C., *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1458.
176. Léonardelli S., Facchini L., Fretigny C., Tougne P., Legrand A. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6412.
177. Haukka S., Lakomaa E.-L., Root A., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5085.
178. Grimmer A.-R., Rosenberger H., Bürger H., Vogel W., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **99**, 371.
179. Morrow B. A., McFarlan A. J., *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, **120**, 61.
180. Morrow B. A., McFarlan A. J., *Langmuir*, 1991, **7**, 1695.
181. Tyler A. J., Hambleton F. H., Hockey J. A., *J. Catal.*, 1969, **13**, 35, 43.
182. Weiss H. G., Shapiro I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1221.
183. Shapiro I., Weiss H. G., *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 219.
184. Weiss H. G., Knight J. A., Shapiro I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 1823.
185. Naccache C., François-Rossetti J., Imelik B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, 404.
186. Naccache C., Imelik B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, 553.
187. Fripiat J. J., Van Tongelen M., *J. Catal.*, 1965, **5**, 158.
188. Morrow B. A., McFarlane R. A., *Langmuir*, 1986, **2**, 315.

189. Hansford R. C., Waldo P. G., Drake L. C., Honig R. E., *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 1108.
190. Lee J. K., Weller S. W., *Anal. Chem.*, 1958, **30**, 1057.
191. Cheselske F. J., Wallace W. E., Hall W. K., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **63**, 505.
192. Hall W. K., Leftin H. P., Chelselske F. J., O'Reilly D. E., *J. Catal.*, 1963, **2**, 506.
193. Hambleton F. H., Hockey J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 1966, **62**, 1694.
194. Haldeman R. G., Emmett P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 2917.
195. McDonald R. S., *J. Phys. Chem.*, 1958, **62**, 1168.
196. Benesi H. A., Jones A. C., *J. Phys. Chem.*, 1959, **63**, 179.
197. Sappok R., Boehm H. P., *Z. anorg. allg. Chem.*, 1969, **365**, 152.
198. Davydov V. Y., Kiselev A. V., Kiselev S. A., Polotnyuk V. O. V., *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74**, 378.
199. Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 2937.
200. Davydov V. Y., Kiselev A. V., Zhuravlev L. T., *Trans. Faraday Soc.*, 1964, **60**, 2254.
201. Mills G. A., Hindin S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 5549.
202. Oblad A. G., Hindin S. G., Mills G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 4096.
203. Morrow B. A., Devi A., *Can. J. Chem.*, 1970, **48**, 2454.
204. Hino M., Sato T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 33.
205. Snyder L. R., Ward J. W., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 3941.
206. Armistead C. G., Hockey J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 1967, **63**, 2549.
207. Yates D. J. C., Dembinski G. W., Kroll W. R., Elliott J. J., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 911.
208. Hair M. L., Hertl W., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 2372.
209. Armistead C. G., Tyler A. J., Hambleton F. H., Mitchell S. A., Hockey J. A., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 3947.
210. Kunawicz J., Jones P., Hockey J. A., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 848.
211. Pohle W., Fink P., *Z. Chem.*, 1972, **12**, 394.
212. Parfitt G. D., Ramsbotham J., Rochester C. H., *Trans. Faraday Soc.*, 1972, **68**, 17.
213. Parfitt G. D., Ramsbotham J., Rochester C. H., *Powder Technol.*, 1973, **7**, 9.
214. Tertykh V. A., Chuiko A. A., Mashchenko V. M., Pavlov V. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1973, **47**, 85.
215. Ahmed A., Gallei E., *Appl. Spectros.*, 1974, **28**, 430.
216. Hair M. L., *J. Colloid Interface Sci.*, 1977, **60**, 154.
217. Murray J., Sharp M. J., Hockey J. A., *J. Catal.*, 1970, **18**, 52.
218. Hair M. L., Hertl W., *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 2070.
219. Riis T., Dahl I. M., Ellestad O. H., *J. Mol. Catal.*, 1983, **18**, 203.
220. Ellestad O. H., Blindheim U., *J. Mol. Catal.*, 1985, **33**, 275.
221. Damyanov D., Velikova M., Ivanov I., Vlaev L., *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, **105**, 107.
222. Fink P., Camara B., Welz E., Ty P., *Z. Chem.*, 1971, **11**, 473.

223. Primet M., Basset J., Mathieu M. V., Prettre M., *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 2868.
224. Chien J. C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 4675.
225. Peglar R. J., Hambleton F. H., Hockey J. A., *J. Catal.*, 1971, **20**, 309.
226. Rhee K. H., Basila M. R., *J. Catal.*, 1968, **10**, 243.
227. Hair M. L., Hertl W., *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1965.
228. Bermudez V. M., *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 3249.
229. Morrow B. A., Devi A., *Chem. Commun.* 1971, 1237.
230. Morrow B. A., Devi A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1972, **68**, 403.
231. Hair M. L., Hertl W., *J. Catal.*, 1969, **15**, 307.
232. Hockey J. A., *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 2570.
233. Deuel H., Huber G., *Helv. Chim. Acta*, 1951, **34**, 1697.
234. Fripiat J. J., Uytterhoeven J., *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 800.
235. Morimoto T., Naono H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 2000.
236. Sato M., Kanbayashi T., Kobayashi N., Shima Y., *J. Catal.*, 1967, **7**, 342.
237. Collins S., Kelly W. M., Holden D. A., *Macromolecules*, 1992, **25**, 1780.
238. Boonstra A. H., Mutsaers C. A. H. A., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1694.
239. Soga K., Hyakkoku K., Ikeda S., *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.*, 1979, **17**, 2173.
240. Tubis R., Hamlett B., Lester R., Newman C. G., Ring M. A., *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 3275.
241. Morrow B. A., McFarlane R. A., *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3192.
242. Liefländer M., Stöber W., *Z. Naturforsch.*, 1960, **15b**, 411.
243. Itoh H., Utamapanya S., Stark J. V., Klabunde K. J., Schlup J. R., *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 71.
244. Peglar R. J., Murray J., Hambleton F. H., Sharp M. J., Parker A. J., Hockey J. A., *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2170.
245. Low M. J. D., Severdia A. G., Chan J., *J. Catal.*, 1981, **69**, 384.
246. Kinney J. B., Staley R. H., *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3735.
247. Morrow B. A., Hardin A. H., *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 3135.
248. Mathias J., Wannemacher G., *J. Colloid. Interface Sci.*, 1988, **125**, 61.
249. Lowen W. K., Broge E. C., *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 16.
250. Zaborski M., Vidal A., Ligner G., Balard H., Papirer E., Burneau A., *Langmuir*, 1989, **5**, 447.
251. Peri J. B., Hannan R. B., *J. Phys. Chem.*, 1960, **64**, 1526.
252. Ogasawara S., *Shokubai*, 1976, **18**, 124.
253. Zhuravlev L. T., *Langmuir*, 1987, **3**, 316.
254. De Boer J. H., *Angew. Chem.*, 1958, **70**, 383.
255. Stöber W., *Kolloid-Z*, 1956, **145**, 17.
256. Hall W. K., Lutinski F. E., Gerberich H. R., *J. Catal.*, 1964, **3**, 512
257. Schreiber L. B., Vaughan R. W., *J. Catal.*, 1975, **40**, 226.

258. Candlin J. P., Thomas H., "Advances in Chemistry Series 132", Forster D, Roth J. F., Eds., American Chemical Society, Washington, 1974, V. 132 , p. 212.
259. (a) Coudurier G., Lefebvre F., "Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs", Imelik B., Védrine J. C., Eds., Editions Technip, 1988, Paris, p. 29 ; (b) Low M. J. D., Coleman I., *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 369 ; (c) Kuiper A. E. T., Medema J., Van Bokhoven J. J. G. M., *J. Catal.*, 1973, **29**, 40 ; (d) Egerton T. A., Hardin A. H., Kozirovski Y., Sheppard N., *J. Catal.*, 1974, **32**, 343 ; (e) Koga O., Onishi T., Tamaru K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974, 464 ; (f) Egerton T. A., Hardin A. H., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1975, **11**, 71 ; (g) Cooney R. P., Curthoys G., Nguyen The Tam, *Adv. Catal.*, 1975, **24**, 293 ; (h) Nguyen The Tam, Cooney R. P., Curthoys G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, **72**, 2577, 2592 ; (i) Egerton T. A., Hardin A. H., Sheppard N., *Can. J. Chem.*, 1976, **54**, 586 ; (j) Brown F. R., Makovsky L. E., *Appl. Spectrosc.*, 1977, **31**, 44 ; (k) Morrow B. A., Tripp C. P., McFarlane R. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 1282 ; (l) Schoonheydt R. A., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Delannay F., Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1984, p. 125 ; (m) McKenzie M. T., Culler S. R., Koenig J. L., *Appl. Spectrosc.*, 1984, **38**, 786 ; (n) Blitz J. P., Murthy R. S. S., Leyden D. E., *Appl. Spectrosc.*, 1986, **40**, 829 ; *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1988, **121**, 63 ; (o) Miller J. D., Ishida H., *Langmuir*, 1986, **2**, 127.
260. Zaki M. I., Knözinger H., *Mater. Chem. Phys.*, 1987, **17**, 201.
261. Borello E., Della Gatta G., Fubini B., Morterra C., Venturello G., *J. Catal.*, 1974, **35**, 1.
262. Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 211.
263. Chuang T. T., Dalla Lana I. G., *J. Chem Soc., Faraday Trans. I*, 1973, **68**, 773.
264. Zecchina A., Coluccia S., Morterra C., *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1985, **21**, 259.
265. Kazansky V. B., Kustov L. M., Borovkov V. Y., *Zeolites*, 1983, **3**, 77.
266. Mariette L., Hemidy J. F., Cornet D., "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces", Che M., Bond G. C., Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985, p. 263.
267. Lavalley J. C., Benaissa M., "Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces", Che M., Bond G. C., Eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985, p. 251.
268. Burneau A., Barrès O., Gallas J. P., Lavalley J. C., *Langmuir*, 1990, **6**, 1364.
269. Ghiotti G., Garrone E., Morterra C., Boccuzzi F., *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2863.
270. McFarlan A. J., Morrow B. A., *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5388.
271. Morrow B. A., Cody I. A., *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1998.
272. Van Cauwelaert F. H., Jacobs P. A., Uytterhoeven J. B., *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 1434.
273. Morrow B. A., Cody I. A., *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1465.
274. Ryason P. R., Russell B. G., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1276.

275. Bernstein T., Fink P., Mastikhin V. M., Shubin A. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans I*, 1986, **82**, 1879.
276. Sauer J., Schröder K.-P., *Z. phys. Chemie (Leipzig)*, 1985, **266**, 379.
277. Zhdanov S. P., Kosheleva L. S., Titova T. I., *Langmuir*, 1987, **3**, 960.
278. West R., Baney R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 6145.
279. Harris G. I., *J. Chem. Soc.*, 1963, 5978.
280. Ferrari A. M., Ugliengo P., Garrone E., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2671.
281. Maciel G. E., Sindorf D. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7606
282. Sindorf D. W., Maciel G. E., *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 5208 ; *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 5516.
283. Sindorf D. W., Maciel G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 1487.
284. Fyfe C. A., Gobbi G. C., Kennedy G. J., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 277.
285. Morrow B. A., Cody I. A., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 761.
286. Morrow B. A., Cody I. A., *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 1995.
287. Morrow B. A., McFarlan A. J., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1395.
288. Van Roosmalen A. J., Mol. J. C., *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 2748 ; *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 2485.
289. Davydov V. Y., Zhuravlev L. T., Kiselev A. V., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1964, **38**, 1108.
290. Hambleton F. H., Hockey J. A., Taylor J. A. G., *Trans Faraday Soc.*, 1966, **62**, 801
291. Hoffmann P., Knözinger E., *Surf. Sci.*, 1987, **188**, 181.
292. Davydov V. Y., Kiselev A. V., Lokutsievskii V. A., Lygin V. I., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1974, **48**, 1342.
293. Kiselev A. V., Lokutsievskii V. A., Lygin V. I., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1975, **49**, 1053.
294. Sato R. K., McMillan P. F., *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 3494.
295. McMillan P., Piriou B., Couty R., *J. Chem. Phys.*, 1984, **81**, 4234.
296. Walrafen G. E., Hokmabadi M. S., Holmes N. C., *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 771.
297. Murray C. A., Greytak T. J., *Phys. Rev. B*, 1979, **20**, 3368.
298. Murray C. A., Greytak T. J., *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 3355.
299. Heilweil E. J., Casassa M. P., Cavanagh R. R., Stephenson J. C., *J. Chem Phys.*, 1985, **82**, 5216.
300. Boccuzzi F., Coluccia S., Ghiotti G., Morterra C., Zecchina A., *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**, 1298.
301. Tzyganenko A. A., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1982, **56**, 1428.
302. Kustov L. M., Borovkov V. Y., Kazanskii V. B., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1985, **59**, 1314.
303. Galeener F. L., *Phys. Rev. B*, 1979, **19**, 4292.
304. Anderson D. C., Kieffer J., Klarsfeld S., *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 8978.
305. Galeener F. L., Geissberger A. E., *Phys. Rev. B*, 1983, **27**, 6199.
306. Morrow B. A., Cody I. A., Lee L. S. M., *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 2761.

307. Galeener F. L., *J. Non-Cryst. Solids*, 1982, **49**, 53.
308. Hair M. L., *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, **19**, 299.
309. Naono H., Fujiwara R., Yagi M., *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **76**, 74.
310. Michalske T. A., Bunker B. C., *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**, 2686.
311. Chiang C.-M., Zegarski B. R., Dubois L. H., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 6948.
312. Knözinger E., Hoffmann P., *Infrared Phys.*, 1984, **24**, 129.
313. Basila M. R., *J. Phys. Chem.*, 1962, **66**, 2223.
314. Pichat P., Kermarec J., Fraissard J., Mathieu M.-V., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 3652.
315. Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 1966, **70**, 3168.
316. Kustov L. M., Borovkov V. Y., Kazansky V. B., *J. Catal.*, 1981, **72**, 149.
317. Mendelsohn J., Marchand A., Valade J., *J. Organomet. Chem.*, 1966, **6**, 25.
318. Busca G., Rossi P. F., Lorenzelli V., Benaissa M., Travert J., Lavalley J.-C., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5433.
319. (a) Lavalley J. C., Sheppard N., *Spectrochim. Acta*, 1972, **28A**, 845, (b) Derouault J., Le Calve J., Forel M. T., *Spectrochim. Acta*, 1972, **28A**, 359.
320. Thornton E. W., Harrison P. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1975, **71**, 461.
321. Brown J. M., Chapman A. C., Harper R., Mowthorpe D. J., Davies A. G., Smith P. J., *J. Chem. Soc., Dalton Transac.*, 1972, 338.
322. Pajonk G. M., *Chimicaoggi*, 1991, **9**, 17.
323. Kuriacose J. C., *J. Ind. J. Chem.*, 1957, **5**, 646.
324. Conner W. C., Pajonk G. M., Teichner S. J., *Adv. Catal.*, 1986, **34**, 1.
325. Leyden D. E., Luttrell G. H., *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1612.
326. Leyden D. E., Luttrell G. H., Patterson T. A., *Anal. Lett.*, 1975, **8**, 51.
327. Moses P. R., Wier L., Murray R. W., *Anal. Chem.*, 1975, **47**, 1882.
328. Jezorek J. R., Freiser H., *Anal. Chem.*, 1979, **51**, 366.
329. Tripp C. P., Hair M. L., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5693.
330. Ishida H., Koenig J. L., *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **64**, 555.
331. Herzberg W. J., Erwin W. R., *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, **33**, 172.
332. Bascom W. D., *J. Colloid. Interface Sci.*, 1968, **27**, 789.
333. Serman S., Marsden J. G., *Ind. Eng. Chem.*, 1966, **58**, 33.
334. Bascom W. D., Timmons R. B., *J. Phys. Chem.*, 1972, **76**, 3192.
335. Waddell T. G., Leyden D. E., DeBello M. T., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 5303.
336. Hertl W., *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**, 1248.
337. Vrancken K. C., Casteleyn E., Possemiers K., Van der Voort P., Vansant E. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 2037.
338. Dubois L. H., Zegarski B. R., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1665.
339. Yori J. C., Luy J. C., Parera J. M., *Appl. Catal.*, 1988, **41**, 1.
340. Murrell L. L., Dispenzieri Jr. N. C., *J. Catal.*, 1988, **111**, 450.
341. Johnson M. F. L., *J. Catal.*, 1990, **123**, 245.

342. Niwa M., Katada N., Murakami Y., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 6441.
343. Sarrazin P., Kasztelan S., Zanier-Szydłowski N., Bonnelle J. P., Grimblot J., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5947.
344. Alexander J. D., Gent A. N., Henriksen P. N., *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 5981.
345. Soga K., Nakatani H., *Macromolecules*, 1990, **23**, 957.
346. Slotfeldt-Ellingsen D., Dahl I. M., Ellestad O. H., *J. Mol. Catal.*, 1980, **9**, 423.
347. He M.-Y., Xiong G., Toscano P. J., Burwell Jr. R. J., Marks T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 641.
348. Schwartz J., Ward M. D., *J. Mol. Catal.*, 1980, **8**, 465.
349. Zakharov V. A., Yermakov Y. I., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 1979, **19**, 67.
350. Ulbricht J., Giesemann J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 1986, **3**, 345.
351. Kaminsky W., Renner F., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1993, **14**, 239.
352. Lecuyer C., Quignard F., Choplin A., Olivier D., Basset J.-M., *Angew. Chem. Ind. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 1660.
353. King S. A., Schwartz J., *Inorg. Chem.*, 1991, **30**, 3771.
354. McAuliffe C. A., Barratt D. S., "Comprehensive Coordination Chemistry", Wilkinson G. Ed., Pergamon, Exeter, 1987, V. 3, p.333
355. Bradley D. C., Holloway C. E., *J. Chem Soc. (A)*, 1968, 1316.
356. Kaminaka M., Soga K., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1991, **12**, 367.
357. Bloodworth A. J., Davies A. G., Vasishtha S. C., *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1309.
358. Davies A. G., Harrison P. G., *J. Chem. Soc. (C)*, 1967, 1313.
359. Sato H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1967, **40**, 410.
360. Tiekink E. R. T., *J. Organomet. Chem.*, 1986, **302**, C1.
361. Kümmerlen J., Sebald A., Reuter H., *J. Organomet. Chem.*, 1992, **427**, 309.
362. Blunden S. J., Hill R., Ruddick J. N. R., *J. Organomet. Chem.*, 1984, **267**, C5.
363. Klingler R. J., Bloom I., Rathke J. W., *Organometallics*, 1985, **4**, 1893.
364. Ohara M., Okawara R., *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 484.
365. (a) Janssen M. J., Luijten J. G. A., Van der Kerk G. J. M., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1963, **82**, 90 ; (b) Okawara R., Wada M., *Adv. Organomet. Chem.*, 1967, **5**, 137 ; (c) Cummins R. A., Dunn P., *Aust. J. Chem.*, 1964, **17**, 185 ; (d) Van der Kerk G. J. M., Luijten J. G. A., Janssen M. J., *Chimia*, 1962, **16**, 10 ; (e) Freeman J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 5854 ; (f) Okawara R., Webster D. E., Rochow E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 3287.
366. Hester R. E., *J. Organomet. Chem.*, 1970, **23**, 123.
367. Van den Berghe E. V., Van der Kelen G. P., Albrecht J., *Inorg. Chim. Acta*, 1968, **2**, 89.
368. Mitchell T. N., *J. Organomet. Chem.*, 1973, **59**, 189.
369. Simons P. B., Graham W. A. G., *J. Organomet. Chem.*, 1967, **10**, 457.

370. Poder C., Sams J. R., *J. Organomet. Chem.*, 1969, **19**, 67 ; (b) Ford B. F. E., Liengme B. V., Sams J. R., *J. Organomet. Chem.*, 1969, **19**, 53.
371. (a) Samuel-Lewis A., Smith P. J., Aupers J. H., Povey D. C., *J. Organomet. Chem.*, 1991, **402**, 319 ; (b) Tiekink E. R. T., *Appl. Organomet. Chem.*, 1991, **5**, 1.
372. (a) Okawava R., Ohara M., *J. Organomet. Chem.*, 1964, **1**, 360 ; (b) Okawara R., Yasuda K., *J. Organomet. Chem.*, 1964, **1**, 356.
373. Molloy K. C., "*Chemistry of Tm*", Harrison P. G., Ed., Blackie, Glasgow, 1989, p. 187.
374. Smith P., Smith L., *Chem. Br.*, 1975, **6**, 208.
375. Cummins R. A., *Aust. J. Chem.*, 1965, **18**, 98.
376. Donaldson J. D., Knifton J. F., Ross S. D., *Spectrochim. Acta*, 1965, **21**, 275.
377. Gol'danskii V. I., Khrapov V. V., *Dokl. Acad. Nauk. SSSR*, 1963, **151**, 357.
378. Tanaka T., *Organomet. Chem. Rev. (A)*, 1970, **5**, 1.
379. Davies A. G., Smith P. J., "*Comprehensive Organometallic Chemistry*", Wilkinson G., Ed., Pergamon, Exeter, 1982, Vol. 2, p. 519.
380. Picard C., Tisnes P., Cazaux L., *J. Organomet. Chem.*, 1986, **315**, 277.
381. Smith P. J., Tupciauskas A. P., *Ann. Rep. NMR Spectroscopy*, 1978, **8**, 291.
382. Wrackmeyer B., *Ann. Rep. NMR Spectroscopy*, 1985, **16**, 73.
383. Smith P. J., White R. F. M., Smith L., *J. Organomet. Chem.*, 1972, **40**, 341.
384. Hubert-Pfalzgraf L. G., *Appl. Organomet. Chem.*, 1992, **6**, 627.
385. Mehrotra R. C., Gupta V. D., *J. Ind. Chem. Soc.*, 1964, **41**, 537.
386. Chisholm M. H., Rothwell I. P., "*Comprehensive Coordination Chemistry*", Wilkinson G., Ed., Pergamon, Exeter, 1987, Vol. 3, p. 335.
387. Bradley D. C., Mehrotra R.C., Wardlaw W., *J. Chem. Soc. (A)*, 1952, 5020.
388. Bradley D. C., *Coordin. Chem. Rev.*, 1967, **2**, 299.
389. Busca G., Lorenzelli V., *Mater. Chem.*, 1982, **7**, 89.
390. Rosynek M. P., *J. Phys. Chem.*, 1975, **79**, 1280.
391. Parkyns N. D., *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 526.
392. Fink P., *Z. Chem.*, 1967, **7**, 324.
393. Baumgarten E., Zachos A., *Spectrochim. Acta*, 1981, **37A**, 93.
394. Amenomiya Y., Morokawa Y., Pleizier G., *J. Catal.*, 1977, **46**, 431.
395. Morterra C., Zecchina A., Coluccia S., Chiorino A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1979, **75**, 1544.
396. Eischens R. P., Plaskin W. A., *Adv. Catal.*, 1959, **9**, 662.
397. Borello E., Zecchina A., Morterra C., Ghiotti G., *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 2945.
398. Morrow B. A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1974, **70**, 1527.
399. Yamauchi H., Kondo S., *Colloid Polym. Sci.*, 1988, **266**, 855.
400. Hair M. L., Hertl W., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 4269.
401. Knözinger H., Stählin W., *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 1980, **67**, 33.

402. Shioji S., Tokami K., Yamamoto H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1992, **65**, 728.
403. Kawasaki K., Senzaki K., Tsuchiya I., *J. Colloid Sci.*, 1964, **19**, 144.
404. Lamotte J., Saur O., Lavalley J.-C., Busca G., Rossi P. F., Lorenzelli V., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1986, **82**, 3019.
405. Kim Y.-J., Osakada K., Takenaka A., Yamamoto A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1096.
406. Otera J., Yano T., Okawara R., *Organometallics*, 1986, **5**, 1167.
407. Kizlink J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1993, **58**, 1399.
408. Klusacek K., Schneider P., *Chem. Eng. Sci.*, 1982, **37**, 1523.
409. Kallo D., Knözinger H., *Chem. -Ing-Tech.*, 1967, **39**, 676.
410. Simicyna O. A., Cumakova V. N., Moskovskaja I. F., *Kinet. Katal.*, 1986, **27**, 1160.
411. Figueras G. F., Nohl A., De Mourgues L., Trambouze Y., *Trans. Faraday Soc.*, 1971, **67**, 1155.
412. Thanh L. N., Setinek K., Beranek L., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1972, **37**, 3878.
413. Schmitz G., *J. Chim. Phys.*, 1978, **75**, 650.
414. Rubio F. C., Diaz S. D., Castillo D. D., Trujillo J. D., Alvarez R. A., *Ing. Quim. (Madrid)*, 1980, **12**, 113.
415. Bercic G., Levec J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992, **31**, 1035.
416. Greenler R. G., *J. Chem. Phys.*, 1962, **37**, 2094.
417. Deo A. V., Dalla Lana I. G., *J. Phys. Chem.*, 1969, **73**, 716.
418. Deo A. V., Chuang T. T., Dalla Lana I. G., *J. Phys. Chem.* 1971, **75**, 234.
419. Jeziorowski H., Knözinger H., Meye W., Müller H. D., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 1973, **69**, 1744.
420. Hertl W., Cuenca A. M., *J. Phys. Chem.*, 1973, **77**, 1120.
421. Kagel R. O., *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 844.
422. Borovkov V. Y., Kazanskii V. B., *Kinetics and Catalysis*, 1974, **15**, 627.
423. Knözinger H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 791.
424. Nohl A., Pralus C., Serban G., Figueras F., De Mourgues L., Trambouze Y., *J. Chim. Phys.*, 1969, **66**, 2001.
425. Conner W. C., Bennett C. O., *J. Catal.*, 1976, **41**, 30.
426. Veno A., Bennett C. O., *J. Catal.*, 1978, **54**, 31.
427. Davies A. G., Kleinschmidt D. C., Palan P. R., Vasistha S. C., *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 3972.
428. Hani R., Geanangel R. A., *Coordination Chemistry Reviews*, 1982, **44**, 229.
429. Mehrotra R. C., Gupta, V. D., *J. Organometal. Chem.*, 1965, **4**, 145.
430. Vyazankin N. S., Bychkov V. T., *J. Gen. Chem. SSSR*, 1966, **36**, 1681.
431. Chandler C. D., Fallon G. D., Koplick A. J., West B. O., *Aust. J. Chem.*, 1987, **40**, 1427.

432. Hampden-Smith M. J., Wark T. A., Rheingold A., Huffman J. C., *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 121.
433. Poller R. C., *J. Organomet. Chem.*, 1965, **3**, 321.
434. Kagel R. O., Herscher L.W., *Appl. Spectrosc.*, 1967, **21**, 187.
435. Armistead C. G., Hambleton F. H., Hockey J. A., Stockton J. W., *J. Sci. Instrum.*, 1967, **44**, 872.
436. Courtois M., Teichner S. J., *J. Catal.*, 1962, **1**, 121.
437. Eberly Jr. P. E., *J. Phys. Chem.*, 1967, **71**, 1717.
438. Lynds L., *Spectrochim. Acta*, 1964, **20**, 1369.
439. Sheppard N., Yates D. J. C., *Proc. Roy. Soc.*, 1956, **A238**, 69.
440. Little L. H., Sheppard N., Yates D. J. C., *Proc. Roy. Soc.*, 1960, **A259**, 242.
441. Buckland A., Ramsbotham J., Rochester C. H., Scurrrell M. S., *J. Phys. E.*, 1971, **4**, 146.
442. Seanor D. A., Amberg C. H., *Rev. Sci. Instrum.*, 1963, **34**, 917.
443. Bhasin M. M., Curran C., John G. S., *Spectrochim. Acta*, 1967, **23A**, 455.
444. O'Neill C. E., Yates D. J. C., *J. Phys. Chem.*, 1961, **65**, 901.
445. Chasmar R. P., Craston J. L., Isaacs G., Young A. S., *J. Sci. Instrum.*, 1951, **28**, 206.
446. Rawson H., *J. Sci. Instrum.*, 1951, **28**, 208.