

PEUT-ON OBTENIR DES TRIALC EN PHASE GAZEUSE A PARTIR ETHERS ET DE MONOCATIONS

Nadine Marchandé, Sylvie Breton,

G.R.E.F.C.O ., laboratoire de Chimie Physique
Parc Valrose, 06108

OXYDES METALLIQUES $M(OR)_3$ D'ALKYL TERTIOBUTYL METALLIQUES DE TERRE RARE ?

Michèle Decouzon et Serge Géribaldi

Organique , Université de Nice-Sophia Antipolis
Cedex2, France

Aujourd'hui, les lanthanides sont très
utilisés dans les matériaux de hautes
technologies¹ : matériaux optiques,
céramiques, supraconducteurs, ...



Les matériaux de types oxydes représentent la
classe la plus développée actuellement et les
alcoxydes et aryloxydes métalliques en sont
les meilleurs précurseurs.



De nouvelles voies de synthèse d'alcoxydes et
aryloxydes de lanthanides doivent être
développées

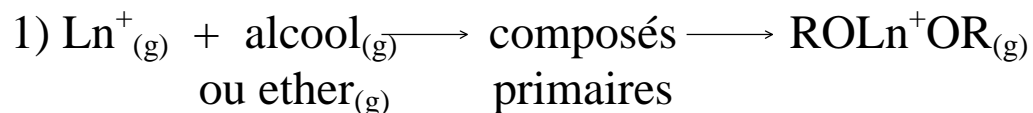


La cellule d'un spectromètre de masse FT-ICR
a été utilisée comme micro-réacteur afin de
tester un nouveau concept de préparation
en phase gazeuse

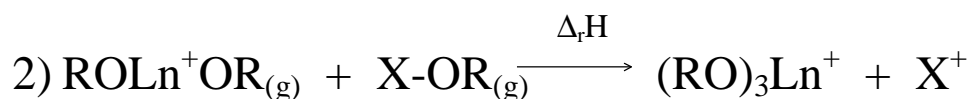
¹ (a) Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New J. Chem.* **1987**, *11*, 6623.
(b) Yamane, H.; Mabumoto, H.; Hirai, T. *Appl. Phys. Lett.* **1988**, *53*, 1548.
(c) Carretas, J. M.; Pires de Matos, A. *Materials Chem. Phys.* **1992**, *31*, 123.
(d) Hubert-Pfalzgraf, L. G. *New J. Chem.* **1995**, *19*, 727.

ORIGINE DU CONCEPT :

2 observations



Réactions déjà observées en spectromètre de masse FT-ICR²



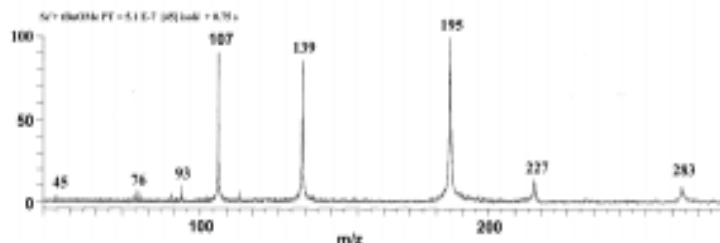
$\Delta_r H < 0$ si X^+ suffisamment stable \Rightarrow

Nature des composés X-OR :

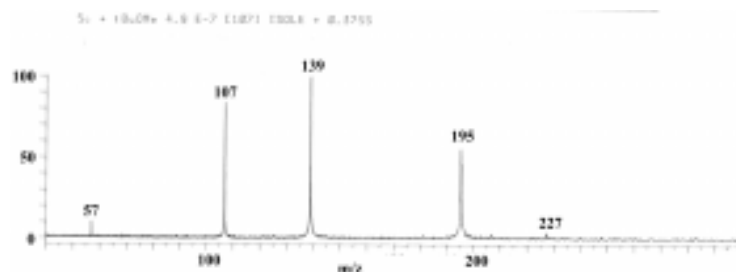
- tBu-OR (R = CH₃, C₂H₅)
- R'₂-C(OR)₂ (R = CH₃, R' = CH₃)
- R'-C(OR)₃ R' = H[⊛], CH₃
 R = CH₃[⊛], C₂H₅[⊛], C₃H₇[⊛]

⊛ : composés déjà étudiés

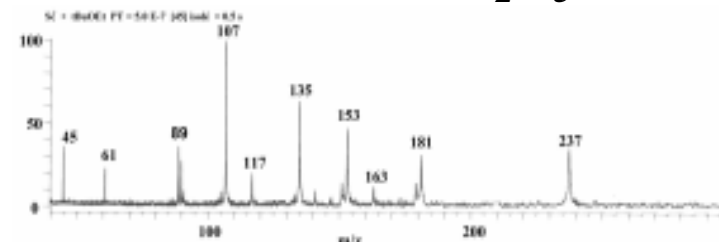
Sc⁺ + tBuOCH₃



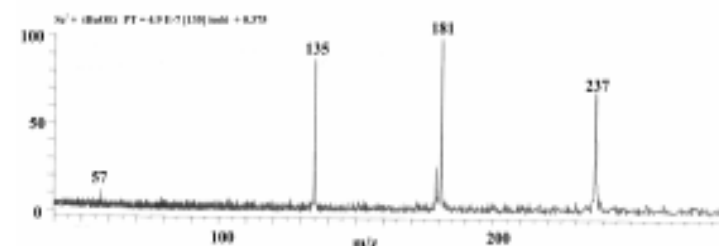
Sc⁺(OCH₃)₂ + tBuOCH₃



Sc⁺ + tBuOC₂H₅



Sc⁺(OC₂H₅)₂ + tBuOC₂H₅

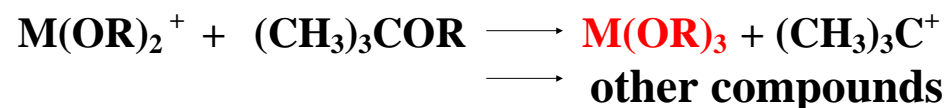


Formation of $M(OR)_3$

à partir des tertibutyl alkyl ethers

- Les réactions en phase gazeuses de l'ion Sc^+ avec les tertibutyl alkyl ethers conduisent à la formation de plusieurs ions primaires
- La formation des ions dialcoxy métalliques $Sc^+(OR)_2$ est observée pour les deux tertibutyl alkyl ethers.

- Les ions dialcoxy métalliques $Sc^+(OR)_2$ conduisent à la formation des ions $C(CH_3)_3^+$ dans des proportions similaires



La formation de trialcoxides métalliques est démontrée indirectement par la formation des ions $(CH_3)_3C^+$

CONCLUSION :

Les réactions en phase gazeuses de l'ion Sc^+ avec les tertibutyl alkyl ethers conduisent à la formation des ions dialcoxy métalliques $Sc^+(OR)_2$, lesquels réagissent avec les ethers par des réactions subséquentes pour former les ions $C(CH_3)_3^+$.

La réaction entre l'ion Sc^+ et les composés organiques alcoxides, comme les tertibutyl alkyl ethers ou les orthoformiates, constitue-t-elle une nouvelle possibilité de voie de synthèse de trialcoxides métalliques ?

La vraie question est :

Comment prouver sans ambiguïté la formation de $M(OR)_3$ dans la cellule de l'FT-ICR ?