

# La chimie organométallique de surface : aspects fondamentaux et applications en catalyse

Frédéric Lefebvre\* chargé de recherche, Jean-Pierre Candy\* directeur de recherche, Aimery de Mallmann\* chargé de recherche, Véronique Dufaud\* chargé de recherche, Gerald Niccolai\* chargé de recherche, Catherine Santini\* directeur de recherche, Jean Thivolle-Cazat\* chargé de recherche, Jean-Marie Basset\* directeur de recherche

## Organometallic chemistry : fundamental aspects and applications in catalysis

The strategy in surface organometallic chemistry is to try to answer the following question : can the many tools and concepts of molecular organometallic chemistry be applied to heterogeneous catalysis ? Is it possible to create on a surface a given coordination sphere for a given catalytic reaction and thus avoid a purely empiric approach ? This very short review article deals with the basic rules which govern the reactivity of organometallics with the surface of oxides, zeolites and metals, the structure of some surface organometallic fragments and some notable applications in catalysis.

*Organométalliques, oxydes, métaux, catalyse, réactivité.*

*Organometallics, oxides, metals, catalysis, reactivity.*

## Introduction

Le développement des connaissances en catalyse homogène au cours des 30 dernières années a progressé de façon assez considérable, de par l'avancée conceptuelle de la chimie moléculaire organométallique. Une stratégie pour développer un catalyseur homogène est souvent le résultat de l'enchaînement de différentes étapes élémentaires qui ont été démontrées en chimie organométallique. De ce fait, l'évolution de la catalyse homogène a souvent été parallèle au développement de la chimie organométallique moléculaire. Ces deux sciences se sont enrichies mutuellement, engendrant dans les années 80 une véritable explosion de nouveaux concepts heuristiques, de telle sorte qu'à l'heure actuelle, on peut presque affirmer qu'un degré de compréhension satisfaisant de la chimie moléculaire organométallique conduit en catalyse homogène au choix du métal, de son degré d'oxydation, de ses ligands et des conditions réactionnelles.

La catalyse hétérogène, au contraire, beaucoup plus porteuse au niveau industriel, est une science plus ancienne mais qui demeure, encore à l'heure actuelle, beaucoup plus empirique. La difficulté de caractériser les surfaces au niveau atomique (et moléculaire) avant, pendant et après les réactions, est à l'origine de cette exigence d'empirisme. La catalyse hétérogène, très pluridisciplinaire, a dû rechercher ses concepts les

plus porteurs en science des surfaces, en chimie inorganique de l'état solide, en chimie théorique, en chimie organique, en génie chimique, en chimie physique (nouvelles méthodes d'analyse de surfaces), etc. Un des inconvénients majeurs de ces divers types d'approches, notamment ceux dérivés des méthodes physiques de plus en plus sophistiquées, provient du fait qu'ils ne tiennent pas nécessairement compte de la faible concentration de sites actifs et de leurs variétés structurales, un concept introduit dès 1931 par Sir H.S. Taylor. De telle sorte qu'à l'heure actuelle, en catalyse hétérogène, le nombre d'étapes élémentaires connues au niveau atomique et moléculaire est encore limité à quelques cas simples tels que la synthèse de l'ammoniac, l'oxydation de CO, etc. Si les mécanismes sont inconnus, il est alors difficile d'avoir une approche prédictive de la synthèse de nouveaux catalyseurs.

Toute la problématique de la chimie organométallique de surface est de tenter de voir si les concepts et les outils de la chimie moléculaire organométallique sont applicables en catalyse hétérogène : est-il illusoire de vouloir s'affranchir de ce côté empirique de la synthèse du catalyseur, du faible nombre et de la variété de sites actifs ? Ou bien, au contraire, est-il envisageable de créer des « sites actifs » en surface à la demande, uniformes en structure et en nombre suffisamment élevé. L'objectif premier est d'explorer les fondements chimiques de la réactivité Organométallique-Surface. Une fois cette chimie comprise, la synthèse de sites actifs est envisageable sur des bases plus sûres.

Cette stratégie conduit à étudier le greffage sur des surfaces d'oxydes puis de métaux des composés organométalliques afin de déterminer les règles de base qui régissent cette chimie d'un

\* Laboratoire de chimie organométallique de surface, UMR CNRS-CPE 9986, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 43 17 92. Fax : 04 72 43 17 95. E.mail basset@coms1.cpe.fr

genre nouveau. Avant de présenter quelques résultats de catalyse obtenus avec de tels composés nous allons tout d'abord présenter les aspects fondamentaux régissant cette chimie, notamment la réactivité du complexe organométallique avec la surface, la structure des espèces de surface, et la réactivité propre de l'organométallique une fois supporté.

## aspects fondamentaux de la chimie organométallique de surface

### Règles fondamentales gouvernant la réactivité des composés organométalliques avec les surfaces

Selon la nature de la surface (oxyde ou métal), les réactions observées ne sont pas les mêmes, les sites d'ancrage étant complètement différents. Dans le cas des oxydes, ce seront principalement des groupements hydroxyles mais cela peut être aussi des ponts M-O-M plus ou moins tendus, formés suite à la déshydroxylation de l'oxyde, ou même des espèces M=O dans lesquelles le métal se trouve généralement à haut degré d'oxydation. Dans le cas des métaux, ce seront des atomes métalliques qui pourront se trouver dans des positions particulières (faces, coins, arêtes).

#### Réactivité avec les surfaces d'oxydes

De manière générale, les groupes hydroxyle d'une surface d'oxyde ont un comportement assez voisin de celui des fonctionnalités « OH » de la chimie moléculaire qu'elle soit inorganique, organique ou organométallique. En particulier, les règles de base de la chimie moléculaire sont observées lorsqu'un complexe organométallique (O.M.) réagit avec les oxydes :

- Attaque nucléophile du groupe OH sur les ligands coordonnés du complexe O.M.
- Attaque électrophile du groupe OH sur les ligands coordonnés du complexe O.M.
- Addition oxydante du groupe OH sur le métal du complexe O.M.
- Comportement acido-basique au sens de Brönsted
- Coupure électrophile par le groupe OH de liaisons métal-carbone du complexe O.M.
- Abstraction par le groupe OH de protons du complexe O.M. de type hydrure, etc.

Dans la majorité des cas, c'est une réaction de ce type qui est observée, les groupements hydroxyle étant de loin les sites actifs les plus nombreux sur les oxydes déshydroxylés à moyenne température (< 700 °C). Un exemple parmi d'autres est la réactivité des tétraalkylétains avec la silice ou l'alumine déshydroxylées à 500 °C [1]. La réactivité d'un très grand nombre de composés tétraalkylétain a été étudiée, et les composés formés caractérisés par diverses techniques (infrarouge, RMN du solide  $^{13}\text{C}$  et  $^{119}\text{Sn}$ , microanalyses, dégagements gazeux). Dans tous les cas, on observe la même réaction entre le composé organostannique et les groupes hydroxyle présents à la surface de l'oxyde. Cette réaction, qui se traduit par une coupure électrophile de la liaison Sn-C par le groupe OH peut être schématisée (schéma 1).

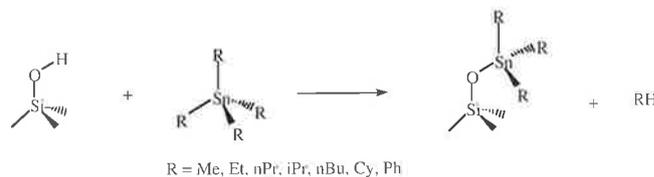


Schéma 1

Toutefois, lorsque l'oxyde a été déshydroxylé à haute température, on peut observer une réaction du complexe organométallique avec certains ponts tendus M-O-M. C'est par exemple le cas du tétra-néopentylzirconium lorsqu'il est mis en interaction avec une silice déshydroxylée à 1 000 °C. Dans cette réaction, un ligand néopentyle est transféré à un atome de silicium du pont  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , ce qui conduit à la formation d'une liaison  $\equiv\text{Si-C}$  qui résiste aussi bien à l'action de l'eau que de HCl. Le fragment tris(néopentyl)zirconium restant est greffé à l'autre atome de silicium via un atome d'oxygène (schéma 2).

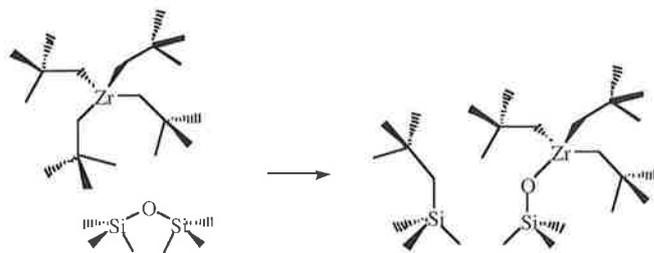


Schéma 2

#### Réactivité avec les surfaces de métaux

Le plus souvent, la réaction entre un composé organométallique et des particules métalliques (elles-mêmes supportées sur un oxyde) se fait en présence d'hydrogène, afin d'éviter la formation de coke. Un exemple typique est la réaction du tétra-butyl étain avec les métaux supportés. On peut formellement décomposer la réaction en plusieurs étapes, très proches de ce qui est observé sur les surfaces d'oxydes :

- physisorption du composé organométallique sur l'oxyde (cela est mis en évidence par le déplacement des bandes d'adsorption IR des silanols de la surface),
- migration vers le métal,
- hydrogénolyse d'une des liaisons M-C par l'hydrogène adsorbé sur le métal avec formation d'un fragment organométallique greffé sur la surface du métal « hôte » (schéma 3).



Schéma 3

Cette espèce est toutefois instable et subit ensuite de nouvelles coupures Sn-C, conduisant ensuite à des fragments greffés contenant deux, une ou zéro chaînes alkyle [2].

La réaction sélective de (Ad)GeH<sub>3</sub> avec des particules métalliques de rhodium supporté sur silice constitue un exemple intéressant car il permet de déterminer la réactivité respective de la liaison métal-alkyl, certes encombrée, de l'adamantyl et de la liaison métal-hydrure [3].

En présence de particules métalliques de rhodium supporté sur silice, une réaction a lieu avec dégagement d'hydrogène, tout comme ce qui est observé avec les composés de l'étain mais cette fois, peut-être en raison de la grande différence d'énergie entre les liaisons Ge-C et Ge-H, c'est la liaison Ge-H qui est rompue. De plus, la réaction ne se produit pas exactement de la même façon puisqu'il y a formation d'un germyle de surface par élimination réductrice d'hydrogène (schéma 4).

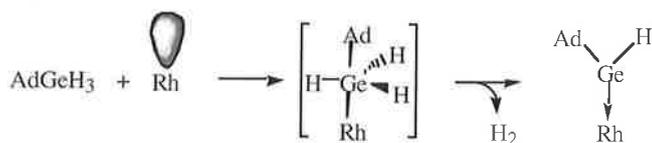


Schéma 4

En résumé, on peut dire que la règle fondamentale gouvernant la réactivité complexe/surface métallique peut se concevoir comme une coordination de l'organométallique sur le métal *via* la création d'une liaison métal groupe principal-métal de transition. Cette coordination passerait par une penta-coordination du germanium ou de l'étain suivie de l'hydrogénéolyse de l'espèce pentacoordinée avec élimination de l'alcane le moins encombré ou dans certains cas de l'hydrogène (cas des complexes polyhydrure de germanium).

### Structures des composés organométalliques greffés

La détermination de la structure au niveau « atomique » et « moléculaire » d'un fragment organométallique de surface constitue un élément clef pour la compréhension des règles qui régissent la stabilité et la réactivité stoechiométrique et catalytique de telles entités. La plupart des travaux publiés dans les années 80 jetaient un voile pudique sur la nature même de la liaison chimique entre le fragment organométallique et la surface souvent représentée comme une ligne infinie (schéma 5).

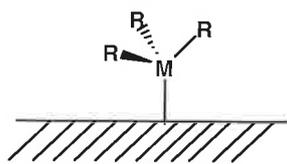


Schéma 5

C'est pour élucider la nature chimique de la liaison entre l'atome métallique du fragment organométallique et la surface que la détermination structurale est des plus importantes. Le point clé de ces déterminations de structures de surface concerne l'application des concepts de Green ou Hoffmann au décompte d'électrons des espèces de surface, un outil absolument nécessaire à la prédiction de l'activité catalytique.

C'est ici que la multiplicité des techniques mises en oeuvre va permettre d'accéder à cette structure avec un maximum de confiance. Les techniques de caractérisation sont très variables et incluent la microanalyse des éléments, l'infrarouge, la RMN du solide, l'EXAFS, l'ESCA et la spectroscopie Mössbauer. Deux exemples de détermination de structure d'espèce de surface, l'un sur oxyde, l'autre sur métal, sont présentés ci-dessous.

### Structures de l'hydrure de zirconium formé par réduction sous hydrogène de l'alkyl-zirconium greffé sur silice [4]

Le tétra néopentylzirconium  $ZrNp_4$  ( $Np = -CH_2C(CH_3)_3$ ) réagit avec les groupements hydroxyle présents à la surface d'une silice déshydroxylée à 500 °C pour conduire à la formation d'un complexe de surface  $(\equiv SiO)ZrNp_3$  selon le même mécanisme que les tétra alkylétains. Lorsque l'on chauffe ce complexe à 150 °C en présence d'un excès d'hydrogène, on observe sur le spectre infrarouge la disparition des bandes associées aux vibrations C-H et l'apparition de bandes  $\nu(Si-H)$  et  $\nu(Zr-H)$ . En parallèle, on observe dans la phase gazeuse le dégagement non pas de néopentane comme on pourrait s'y attendre mais de méthane et d'éthane en rapport 9:3 par rapport au zirconium de surface. Ceci provient en fait d'une hydrogénéolyse à basse température des alcanes, un sujet qui sera traité plus en détail plus loin.

Les données spectroscopiques relatives au complexe hydrure-zirconium sont résumées dans la figure 1. Les résultats d'EXAFS sont particulièrement révélateurs car ils donnent trois atomes d'oxygène  $\sigma$ -liés au zirconium et un atome d'oxygène  $\pi$ -lié à une distance relativement élevée de 0,264 nm. De même, la spectroscopie infrarouge montre que l'hydrure de silicium est sous forme d'un dihydrure. Ces résultats ne peuvent s'expliquer qu'en supposant une structure du type de celle schématisée dans la figure 1, dans laquelle le zirconium(IV)  $d^0$  présente une structure à 14 électrons (ou 8 si l'on considère les atomes d'oxygène de la surface comme donneurs d'1 électron dans le formalisme de Green). Une telle structure, dans laquelle le zirconium est très électrophile, s'explique aisément par la coupure de deux ponts  $\equiv Si-O-Si \equiv$  par l'hydrure de zirconium (rupture d'une liaison Si-O et d'une liaison Zr-H et formation d'une liaison Si-H et d'une liaison Zr-O).

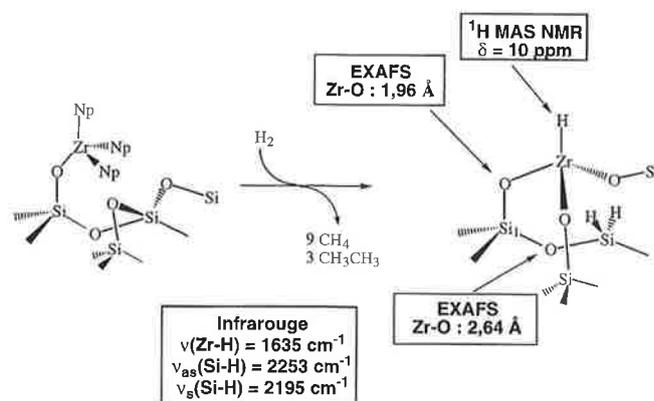


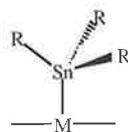
Figure 1 - Structure de l'hydrure de zirconium supporté sur silice et ses différentes caractérisations physicochimiques.

### Structures d'espèces greffées sur métaux [2, 5]

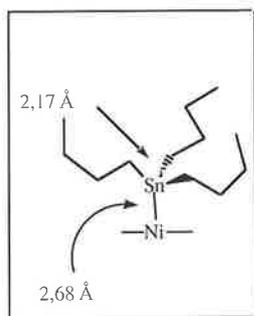
Contrairement à ce qui est souvent observé sur les oxydes, on n'obtient que rarement une structure unique à la surface des métaux. Toutefois, en jouant sur les paramètres expérimentaux, on peut accéder à des espèces très majoritaires qu'il est alors possible de caractériser. C'est par exemple ce qui peut être réalisé dans le cas des espèces organostanniques issues de l'hydrogénéolyse contrôlée de  $SnBu_4$  sur certains métaux. La réaction, sous hydrogène, du tétrabutylétain avec les surfaces de rhodium, ruthénium, nickel ou platine conduit, à 50 °C, à des espèces

partiellement désalkylées (espèces 1 à 3, *figure 2*), puis, à plus haute température, à des solides totalement désalkylés. Ces espèces ont été caractérisées par de très nombreuses techniques physiques, la plus importante étant incontestablement l'EXAFS.

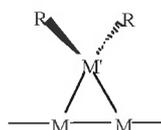
**Espèce 1; M-SnR<sub>3</sub>**



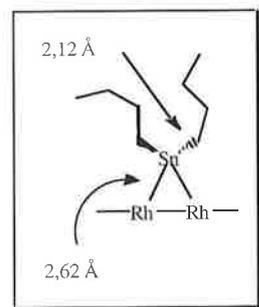
Exemple, avec Ni:  
R = *n*-Bu



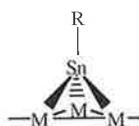
**Espèce 2; M-SnR<sub>2</sub>**



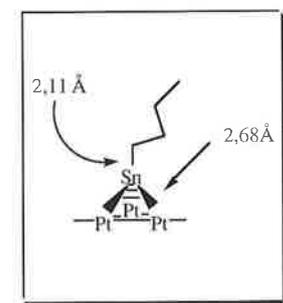
Exemple, avec Rh:  
R = *n*-Bu



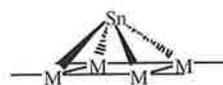
**Espèces 3; M-SnR**



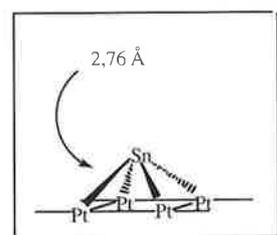
Exemple, avec Pt:  
R = *n*-Bu



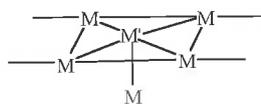
**Espèce 4; M-Sn (300°C)**



Exemple, avec Pt:



**Espèce 5; M-Sn (500°C)**



Exemple, avec Pt:  
Sn/Pt<sub>s</sub> = 0,9

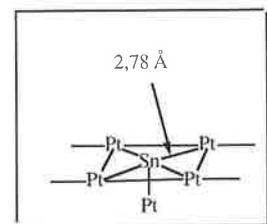


Figure 2 - Structures de complexes organométalliques de l'étain supportés sur métaux.

**Réactivité des complexes organométalliques greffés**

Un complexe organométallique de surface judicieusement choisi peut constituer un intermédiaire de la catalyse hétérogène. En effet, dans tout processus catalytique, une ou plusieurs

molécules sont adsorbées sur la surface et subissent des étapes élémentaires de formation ou de rupture de liaisons. A au moins un stade du cycle catalytique, il s'établit une liaison chimique entre un ou plusieurs atomes de la molécule et un ou plusieurs atomes de la surface : un intermédiaire organométallique de surface est donc transitoirement formé (*schéma 6*).

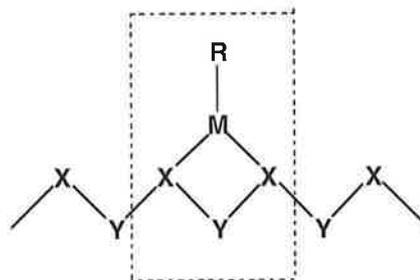


Schéma 6

Si l'on parvient à synthétiser sur une surface de tels intermédiaires, l'étude de leur réactivité chimique va constituer une approche des étapes élémentaires de la catalyse hétérogène. La chimie « organométallique de surface » est alors à la « catalyse hétérogène » ce que la « chimie organométallique » est à la « catalyse homogène ». A titre d'exemple, déterminer si la réactivité stoechiométrique d'une espèce métal-alkyl va conduire à une α, une β, ou une γ élimination d'hydrogène constituera un bon test pour proposer des mécanismes de catalyse hétérogène sur oxydes ou sur métaux.

Parmi d'autres exemples, celui des complexes allyl-rhodium est intéressant car la chimie en solution de ces composés est très riche et a pu être largement extrapolée aux complexes supportés. Le tris(allyl)rhodium réagit avec les groupes hydroxyle de la surface d'une silice pour donner un complexe greffé bis(allyl)rhodium(III) dont on peut ensuite étudier la réactivité [6] (*schéma 7*).

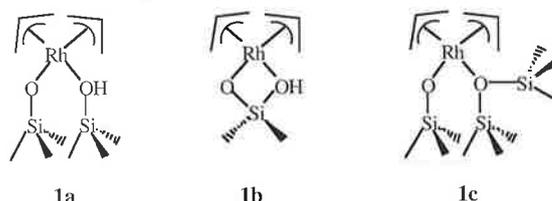


Schéma 7

Quand le complexe est préparé sur une silice déshydroxylée à haute température, peu de groupes hydroxyles subsistent après la réaction de greffage. Dans ce cas, les espèces de surface prédominantes doivent présenter la structure **1c**, dont la réactivité vis-à-vis des bases de Lewis est similaire à celle des analogues moléculaires. Par exemple quand **1** réagit avec PMe<sub>3</sub> ou CO, du 1,5-hexadiène est formé par couplage réducteur de deux ligands allyle de la sphère de coordination du rhodium (*schéma 8*).

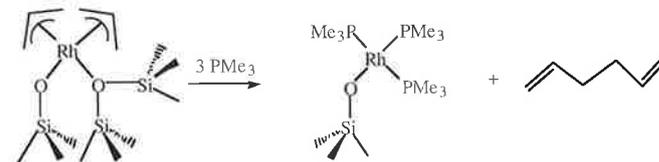


Schéma 8

Le fragment organométallique, dans le cas de L= PMe<sub>3</sub>, est ≡Si-O-Rh(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, qui a été caractérisé par RMN <sup>31</sup>P solide et

analyse centésimale, et a été également obtenu indépendamment par réaction de  $\text{CH}_3\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3$  avec la silice. On peut considérer  $\equiv\text{Si-O-Rh}(\text{PMe}_3)_3$  comme un analogue supporté des catalyseurs de type Wilkinson.

Quand  $L = \text{CO}$ , il y a insertion de  $\text{CO}$  dans la liaison métal-allyl. En plus du 1,5-hexadiène, on observe des traces de 1,6-heptadien-4-one dans la phase gazeuse. Ce produit est probablement formé par réaction d'élimination réductrice dans un intermédiaire (allyl)(acyl)rhodium (schéma 9).

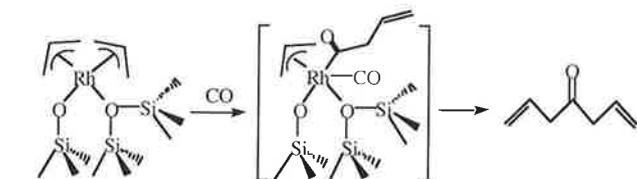


Schéma 9

## Applications en catalyse et en séparation moléculaire

### Exemple en catalyse sur oxydes : l'hydrogénolyse des alcanes [7]

Lorsque nous avons parlé de la structure de l'hydru de zirconium sur la silice, nous avons dit qu'il y avait formation non pas de néopentane mais de méthane et d'éthane par action de l'hydrogène. Ceci provient du fait que l'hydru de zirconium ( $\equiv\text{SiO}_3\text{ZrH}$ , électrophile très puissant, est un catalyseur pour l'hydrogénolyse du néopentane. Un autre hydru de surface, l'hydru d'hafnium, qui possède une structure très voisine est lui aussi un catalyseur de l'hydrogénolyse des alcanes à basse température. A titre d'exemple, la figure 3 présente l'évolution des produits de réaction lors de l'hydrogénolyse du néopentane par ce complexe à 150 °C.

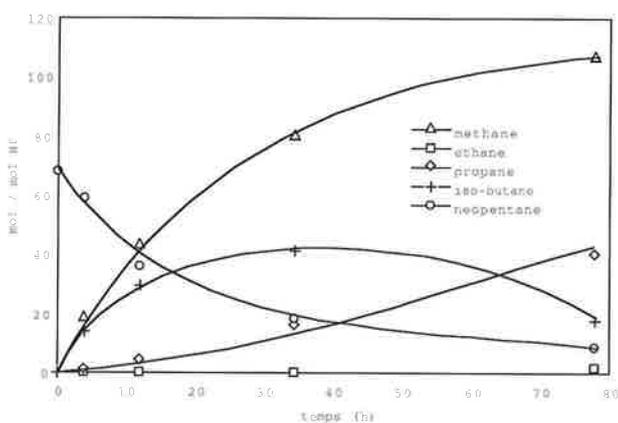


Figure 3 - Evolution des divers produits de réaction lors de l'hydrogénolyse du néopentane par l'hydru d'hafnium supporté sur silice.

L'étude de l'évolution des produits de réaction en fonction du temps montre que les produits primaires de la réaction sont le méthane et l'isobutane. En conséquence, il a été proposé que le cycle catalytique passe par des étapes successives d'activation d'une liaison carbone-hydrogène par métathèse de liaison- $\sigma$ , suivie d'une coupure d'une liaison carbone-carbone par élimi-

nation d'un groupement méthyle en position  $\beta$ , et finalement une hydrogénolyse de la liaison hafnium-carbone. Des cycles subséquents d'hydrogénation et d'hydrogénolyse conduiraient à la formation d'un équivalent d'éthane et de trois équivalents de méthane au total. Le complexe  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Hf-CH}_2\text{CH}_3$  ne possède pas de groupement alkyle en position- $\beta$ , cette dernière liaison carbone-carbone ne peut pas être coupée. Ce cycle catalytique est résumé par le schéma 10.

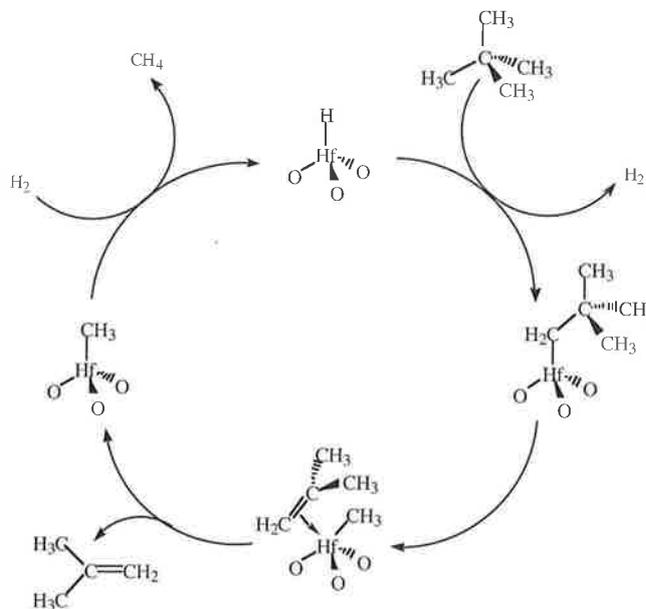


Schéma 10

## Exemples en catalyse sur métaux

### L'hydrogénation sélective des aldéhydes $\alpha$ - $\beta$ insaturés [8]

Comme nous l'avons vu plus haut, lors de la réaction d'un composé organométallique  $\text{M}'\text{R}_4$  avec la surface d'un métal hôte  $\text{M}_s$ , différentes espèces sont formées, de formulation globale  $\text{M}_s[\text{M}'\text{R}_x]_y$ . Suivant les valeurs de  $x$  et  $y$  et la température de traitement, ces espèces peuvent se diviser en trois groupes :

- Pour  $x > 1$ ,  $0,5 < y < 1$  et une température de réaction basse, il reste des fragments organométalliques sur la surface métallique (espèces 1 à 3 du schéma 11). On peut s'attendre à ce que ces fragments organométalliques de surface jouent le même rôle que des ligands de la chimie moléculaire avec contrôle possible de la chimio-, régio- ou stéréosélectivité.

- Pour  $x = 0$  et  $y$  faible, c'est à dire pour des échantillons totalement désalkylés (espèce 4), mais préparés à température voisine de 100 °C, on peut s'attendre à ce que ces atomes d'étain soient localisés sur des sites particuliers de la surface, correspondant aux sites les plus hydrogénolisants vis-à-vis de l'organométallique de surface. Il s'agira alors d'adatoms qui joueront le rôle de poisons sélectifs.

- Pour  $x = 0$ , c'est à dire pour des échantillons totalement désalkylés (espèce 5), mais préparés à haute température, les atomes d'étain sont localisés dans la première couche métallique et isolent les atomes du métal hôte les uns des autres. Ces catalyseurs présenteront un effet d'isolation de site.

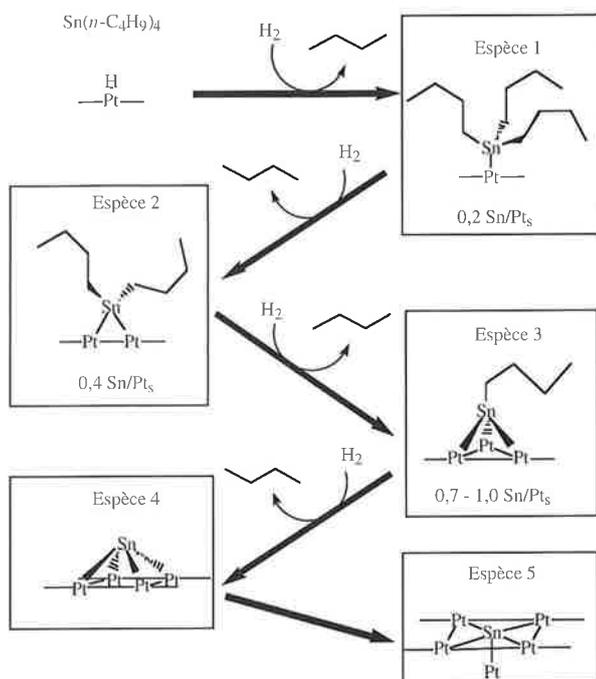


Schéma 11

Nous ne présenterons ici qu'un exemple de catalyse par des métaux modifiés dans lequel on observe à la fois un effet d'adatoxe et un effet de ligand, l'hydrogénation sélective des aldéhydes  $\alpha$ - $\beta$  insaturés.

L'hydrogénation du citral, oléfine  $\alpha$ - $\beta$  insaturée, peut conduire à la saturation des doubles liaisons oléfiniques ou de la double liaison aldéhydique. Avec du rhodium métallique supporté sur silice non modifié, cette réaction conduit à l'hydrogénation non sélective de toutes les insaturations. Par contre, lorsque le rhodium est modifié par le tétrabutylétain, de très fortes variations de sélectivité sont observées (schéma 12 et figure 4).

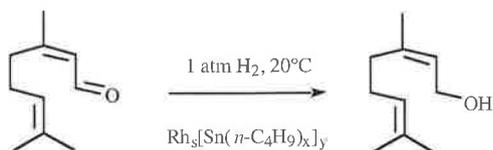


Schéma 12

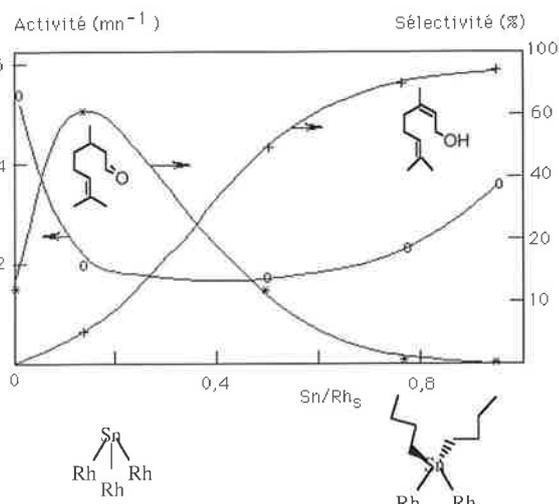


Figure 4 - Evolution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs bimétalliques Rh-Sn préparés par voie chimie organométallique dans l'hydrogénation du citral en fonction du rapport Sn/Rh de surface.

En jouant sur la quantité de tétrabutylétain introduite et sur la température de la réaction de greffage, il est possible de faire varier  $x$  et  $y$ . A fort taux de recouvrement ( $y = 1$ ), il reste environ 2 groupements butyle par étain. Le catalyseur est alors très sélectif et très actif dans l'hydrogénation du citral en géraniol (+ nérol).

A très faible taux de recouvrement, le complexe de l'étain est totalement désalkylé ; l'étain se trouve sous la forme d'adatoxe qui jouent alors le rôle de poison sélectif vis-à-vis du rhodium. Ce dernier devient sélectif vis-à-vis de l'hydrogénation de la double liaison C=C conjuguée.

Cet exemple montre que l'on peut régler la chimiosélectivité d'une réaction catalytique soit en empoisonnant le catalyseur de façon sélective par des adatoxe soit en recouvrant le catalyseur de fragments organométalliques qui jouent alors le rôle de ligand. La nature de l'effet ligand n'est pas réellement élucidée, mais il paraît raisonnable de penser que l'encombrement stérique autour de la particule métallique va favoriser la coordination de la fonction carbonyle qui, pour être hydrogénée ne nécessite pas une forme  $\eta$ -2 à l'inverse de la fonction oléfinique.

#### Déshydrogénation de l'isobutane en isobutène (évidence pour le phénomène d'isolation de site)

La réaction de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène sur des catalyseurs Pt/SiO<sub>2</sub> et Pt-Sn/SiO<sub>2</sub> se produit à haute température sous faible pression d'hydrogène. La présence d'étain introduit par la voie chimie organométallique a pour effet d'augmenter la sélectivité en isobutène jusqu'à des valeurs proches de 100 % (schéma 13).

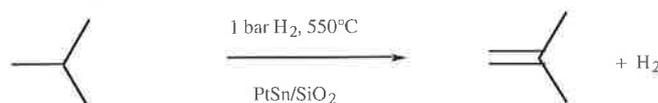


Schéma 13

Les courbes ci-dessous présentent l'activité et la sélectivité après 6 heures de réaction en fonction de la teneur en étain sur le platine (figure 5).

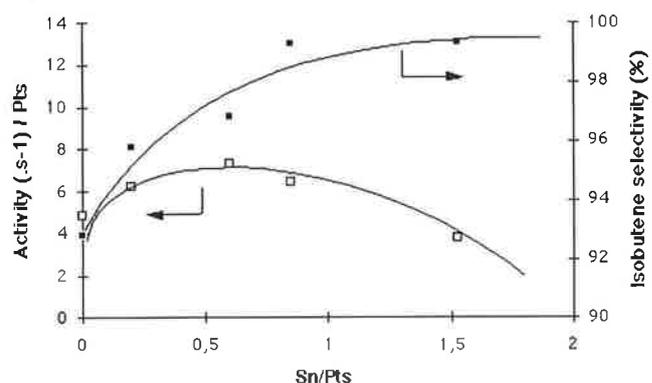


Figure 5 - Evolution de l'activité et de la sélectivité des catalyseurs Pt-Sn supportés préparés par voie chimie organométallique de surface dans la déshydrogénation de l'isobutane en fonction du rapport étain sur platine de surface.

Les échantillons dont la teneur en étain est supérieure à 0,9 Sn/Pt<sub>s</sub> ne sont plus hydrogénolysants et sont très sélectifs en déshydrogénation. Ce résultat peut être expliqué par le phénomène d'isolation de site. La structure de ce type de catalyseur,

déduite de mesures EXAFS réalisées *in situ*, est en effet la suivante (schéma 14).

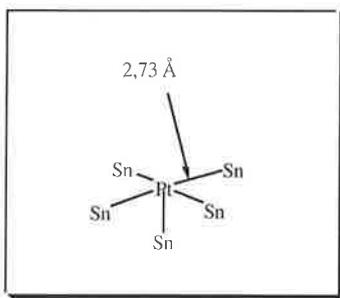


Schéma 14

Les mécanismes mis en jeu sur le platine et sur les platine-étain peuvent alors être ceux présentés sur la figure 6.

Sur le platine la présence de voisins Pt-Pt va favoriser les réactions d'hydrogénolyse, d'isomérisation, et de cokage. Sur les catalyseurs Pt-Sn, à partir d'un rapport Sn/Pt voisin de l'unité, l'effet d'isolation de site va permettre, seulement à partir d'une espèce Pt-isobutyl, l'étape élémentaire de β-H élimination conduisant à l'isobutène recherché.

### Applications en séparation moléculaire [10]

Le concept de base, à l'origine de ces travaux, est de déterminer s'il est possible de greffer des complexes organométalliques sur la surface externe de grains de zéolithes, à l'entrée des pores, de façon à contrôler la taille des molécules pouvant y pénétrer. Ceci devrait constituer la première étape vers un contrôle fin à l'échelle moléculaire des molécules qui vont pouvoir pénétrer (ou sortir) d'un réseau poreux. Le premier composé organométallique choisi a été MgNp<sub>2</sub>, suffisamment encombré pour ne pas pénétrer à l'intérieur des cavités de la mordénite, et qui réagit avec les silanols de la périphérie pour donner Np-H et une espèce Si-O-Mg-Np (schéma 15).

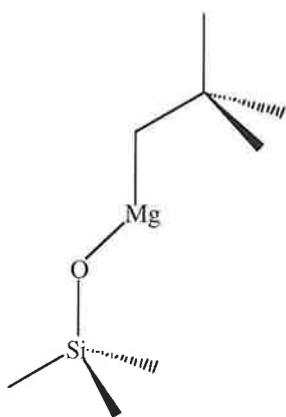


Schéma 15

Il a ainsi pu être montré que le greffage d'un tel fragment à l'entrée de la mordénite permettait de séparer le *n*-hexane de l'isooctane alors que la mordénite non modifiée ne conduisait pas à une telle séparation.

Le second objectif, une fois ce concept validé, était de vérifier s'il était possible, en jouant sur l'encombrement stérique du composé organométallique, d'accéder à un contrôle beaucoup plus fin des tailles de molécules à séparer.

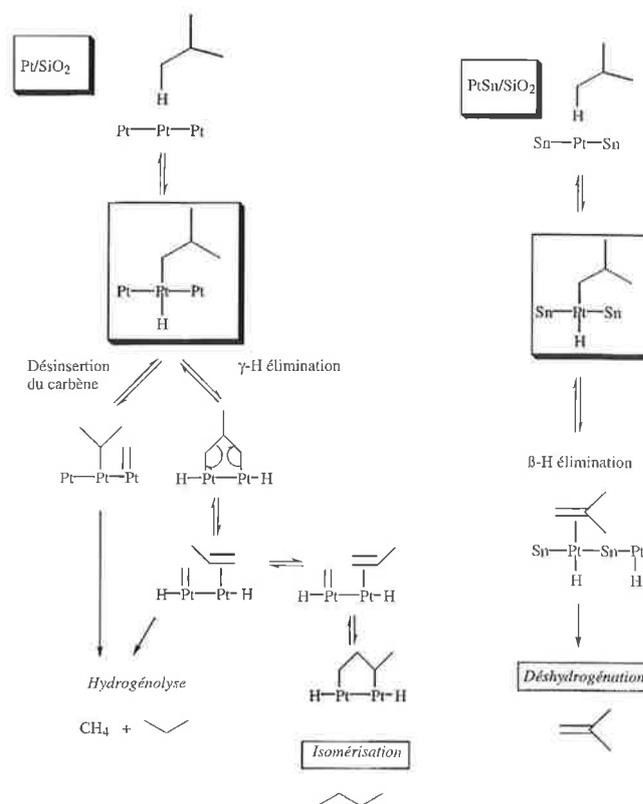


Figure 6 - Mécanismes possibles de déshydrogénation de l'isobutane sur les catalyseurs Pt-Sn préparés par la voie chimie organométallique.

Ces travaux ont donc été étendus à d'autres composés organométalliques, notamment de l'étain. Dans le cas des composés organométalliques de l'étain, un grand nombre de composés du type SnR<sub>4</sub> avec R = Me, Et, Bu, *i*Pr, cyclohexyle, phényle ont été étudiés. Selon les composés organométalliques choisis, des capacités d'adsorption très variables ont été obtenues. A titre d'exemple, la figure 7 présente certains des résultats.

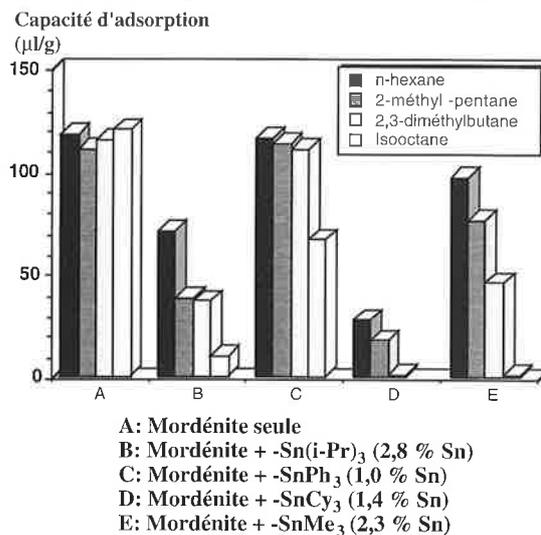


Figure 7 - Capacités d'adsorption vis-à-vis de divers hydrocarbures de mordénites modifiées ou non par greffage de composés organométalliques de l'étain à l'entrée des pores.

L'un des résultats les plus spectaculaires de cette étude est la grande différence de comportement des fragments greffés - Sn(cyclohexyle)<sub>3</sub> et - Sn(phényle)<sub>3</sub> puisque l'un est totale-

ment inactif alors que l'autre conduit à des matériaux avec des propriétés de séparation très intéressantes. Ceci a été interprété comme étant dû aux mobilités différentes de ces deux complexes greffés. Avec les fragments  $-\text{Sn}(\text{cyclohexyle})_3$  les groupes cyclohexyle sont en interaction avec la surface et conduisent alors à une réduction de l'ouverture des pores tandis que dans les fragments  $-\text{Sn}(\text{phényle})_3$  les groupes phényle tournent librement autour de la liaison étain-carbone et n'empêchent pas le passage des molécules organiques (schéma 16).

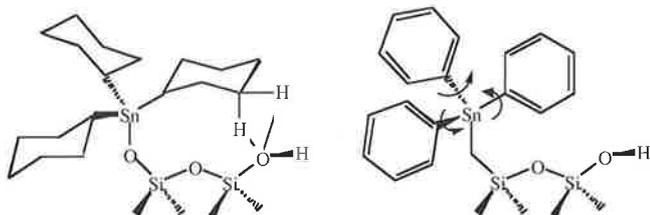


Schéma 16

Tous ces résultats ont été facilement expliqués par des études de modélisation moléculaire qui ont permis d'accéder à une localisation la plus probable des fragments organométalliques.

## Conclusion

Nous avons essayé, tout au long de cet article, de présenter la chimie organométallique de surface depuis ses aspects les plus fondamentaux jusqu'aux plus appliqués, en essayant de montrer comment la synthèse d'espèces de surface bien définies permet de mieux comprendre les différentes étapes de l'acte catalytique et de les rationaliser, tout comme pour ce qui

est observé en catalyse homogène. Certes, il est beaucoup plus difficile de caractériser avec précision des espèces de surface que des complexes organométalliques classiques mais les résultats obtenus permettent ensuite d'améliorer ou modifier le système catalytique en toute connaissance de cause. Compte tenu de la grande importance de la catalyse hétérogène et du faible taux de prédiction de la formulation des catalyseurs une telle approche se révèle très fructueuse.

## Références

- [1] Nédez C., Théolier A., Lefebvre F., Choplin A., Basset J.M., Joly J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 722
- [2] Didillon B., Houtman C., Shay T., Candy J.P., Basset J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, p. 9380
- [3] Taoufik M., Santini C.C., Candy J.P., de Mallmann A., Basset J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, p. 4167.
- [4] Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V., Quignard F., Choplin A., Evans J., Basset J.M., *Science*, **1996**, *271*, p. 966.
- [5] Lesage P., Clause O., Moral P., Didillon B., Candy J.P., Basset J.M., *J. Catal.*, **1995**, *155*, p. 238.
- [6] Santini C.C., Scott S.L., Basset J.M., *J. Mol. Catal.*, **1996**, *107*, p. 263.
- [7] Basset J.M., *Sciences Chimiques*, **1992**, *43*, p. 4.
- [8] Didillon B., El Mansour A., Candy J.P., Basset J.M., Le Peletier F., Boitiaux J.P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1993**, *75*, p. 2371.
- [9] Ben Tahar F., Candy, J.P., Basset J.M., à paraître.
- [10] Nédez C., Theolier A., Lefebvre F., Choplin A., Basset J.M., Joly J.F., Benazzi E., *Microporous Mater.*, **1994**, *2*, p. 251.