La chimie organométallique de surface

Une vision moléculaire de la catalyse hétérogène

Frédéric Lefebvre, Jean-Pierre Candy et Jean-Marie Basset

Summary	Surface organometallic chemistry: a molecular point of view of heterogeneous catalysis							
-	Surface organometallic chemistry is a new field of catalysis where the design and the construction of the							
	active « single site » is derived from a molecular understanding of the elementary steps of the catalytic							
	reaction. Examples are given in various areas of catalysis on oxides and metals such as: Ziegler-Natta							
	polymerisation and depolymerization, asymmetric epoxidation, epoxidation, olefins metathesis, alkanes							
	metathesis, regioselective hydrogenation, isomerisation, demetallation of crude oil (RAM II process) etc							
	The control of the pore size of micro- and mesoporous solids is also considered.							
Mots-clés	Organométallique, polymérisation, dépolymérisation, époxydation, métathèse, démétallation,							
	adsorption, isomérisation, bimétallique.							
Key-words	Organometallics, polymerization, depolymerization, epoxidation, olefin metathesis, alkane metathe-							
	sis, demetallation, adsorption, isomerization, bimetallic.							

La chimie organométallique de surface résulte d'une analyse comparative des catalyses homogène et hétérogène, aussi bien au niveau des connaissances fondamentales que des applications.

Le développement des connaissances fondamentales en catalyse homogène au cours des dernières décennies a progressé de façon considérable de par l'avancée conceptuelle de la chimie moléculaire organométallique. Ceci a eu pour résultat un développement en parallèle de ces deux sciences, avec une véritable explosion de nouveaux concepts amenant un degré de compréhension de la catalyse homogène assez élevé et permettant une approche relativement prédictive. A l'heure actuelle, la plupart des publications de catalyse homogène livrent non seulement les performances d'activité et de sélectivité, mais aussi le mécanisme au niveau moléculaire (pour la plupart, il s'agit d'étapes élémentaires de la chimie organométallique) et in fine, la relation structure-activité. Ce niveau de compréhension permet (dans certains cas) de prévoir ou de concevoir de nouvelles sphères de coordination (avec des ligands nouveaux) de plus en plus adaptées à l'acte catalytique recherché. Les procédés industriels existent et sont de plus en plus variés, mais ils se trouvent toujours confrontés aux problèmes de recyclage, de perte de métal et de difficulté de mise en place de procédé dans un monde de plus en plus soucieux de préserver la qualité de notre environnement au sens le plus large du terme.

La catalyse hétérogène, qui demeure beaucoup plus porteuse au niveau industriel, est une science qui reste beaucoup plus empirique en raison de la difficulté de caractériser les surfaces au niveau atomique (et/ou moléculaire) avant, pendant et après l'acte catalytique. Cette discipline a dû rechercher ses concepts les plus porteurs en science des surfaces, en chimie inorganique de l'état solide, en chimie théorique, en chimie physique... Toutefois, un inconvénient majeur de ce type d'approche est qu'elle ne tient pas nécessairement compte de la faible quantité de sites réellement actifs et de leur variété structurale. En effet, la structure d'une surface, cet état limite d'un solide le plus souvent hyperdivisé, reste difficile à caractériser au niveau atomique. Ces catalyseurs sont encore rendus plus difficiles à étudier de par leur hétérogénéité et leur modification structurale possible en cours de réaction. La conséquence est qu'à l'heure actuelle, le nombre d'étapes élémentaires connues au niveau atomique et/ou moléculaire demeure encore limité à quelques cas simples comme la synthèse de l'ammoniac ou l'oxydation du CO. Dans ces conditions, il est encore difficile d'envisager une approche prédictive de la synthèse de nouveaux catalyseurs hétérogènes et de réaliser une relation structure-activité si nécessaire à l'obtention de solides actifs et sélectifs sur des bases prédictives.

Cependant, le phénomène catalytique est avant tout un phénomène moléculaire. Durant l'acte catalytique s'établissent des liaisons chimiques entre la molécule et la surface, passant ainsi par des intermédiaires organométalliques de surface. On est en droit de penser que les progrès conceptuels de la chimie organométallique doivent pouvoir s'appliquer en catalyse hétérogène. Toute la problématique de la chimie organométallique de surface (COMS) va donc être de tenter de transférer à la catalyse hétérogène les concepts et les outils de la chimie moléculaire organométallique, en vue de créer sur les surfaces des sites actifs, uniformes en structure, en nombre suffisamment élevé et dont les propriétés catalytiques pourront être décrites (voire prédites ?) à l'aide des mécanismes de la chimie organométallique : in fine, il s'agira de concevoir le site actif pour une réaction catalytique donnée et de préparer par voie COMS des espèces dites « single site » ou « site unique ».

Dans un premier temps, il va être nécessaire d'étudier la réactivité des grandes familles de composés organométalliques avec les grandes familles de surfaces catalytiques qui,



Schéma 1.

d'une façon simplifiée, seront divisées en oxydes et métaux. Il va en résulter l'identification de fragments organométalliques à la surface des oxydes et des métaux (schéma 1).

Une fois cette chimie élucidée, du moins partiellement, on va pouvoir construire sur une surface le site catalytique recherché. On étudiera sur ce site catalytique : i) l'acte catalytique lui-même ; ii) l'évolution *in situ* du site catalytique ; iii) son environnement en cours de catalyse (défi que ne permettent pas facilement de relever les études sur des catalyseurs traditionnels, surtout lorsque le nombre de sites actifs est trop faible) ; iv) le mécanisme réactionnel.

Le développement d'une telle chimie organométallique de surface n'a pu se faire sans l'aide d'outils adaptés, le plus souvent déduits de ceux utilisés en chimie moléculaire (voir *tableau I*), même si certains d'entre eux (exp. l'EXAFS) sont plus spécifiques aux solides. Bien entendu, il faut mentionner la spectroscopie infrarouge *in situ* et les microanalyses de surfaces. Dans le cas de techniques utilisées en chimie moléculaire (exp. la RMN *in situ*), il a fallu adapter ces techniques aux problèmes étudiés (rotation à l'angle magique et enrichissement en carbone-13 dans le cas de la RMN du solide, développement de nouvelles séquences permettant le développement de la RMN 2D à l'état solide).



L'étude de la réactivité des organométalliques avec les surfaces d'oxydes et de métaux réalisés ces dernières années permet de réaliser à volonté un grand nombre d'espèces de surface parfaitement définies. Le *schéma 2* représente quelques-unes des structures pouvant être obtenues sur des supports de type oxyde et plus



Schéma 2.

particulièrement la silice. Selon la nature du complexe organométallique, un grand nombre de complexes peuvent être obtenus avec des liaisons M-C (complexes alkyles, alkylidènes, alkylidynes, cyclopentadiényles), M-N (complexes amido, imido ou nitrido) ou M-O (complexes alcoxy ou oxo). Nombre de ces complexes peuvent aussi être obtenus par voie directe, ou à partir d'un complexe déjà greffé sur la surface. Il faut signaler que l'hydrogénolyse des ligands alkyles donne lieu à la formation d'hydrures très réactifs, qui peuvent eux aussi servir de produits de départ pour l'obtention de nouvelles espèces de surface.

Les travaux sur métaux ont eux aussi permis le développement de structures nouvelles sur les surfaces métalliques. L'étude de la réactivité des complexes organométalliques avec les surfaces métalliques a permis ainsi de révéler une chimie riche qui accroît de façon assez spectaculaire la façon de contrôler activité, sélectivité et durée de vie des catalyseurs hétérogènes. A titre d'exemple, la réaction sous hydrogène du tétrabutylétain avec les surfaces de rhodium, ruthénium, nickel ou platine, conduit, à 50 °C, à des espèces partiellement désalkylées (espèce 1), puis à température plus élevée, à des solides totalement désalkylés mais pour lesquels les atomes d'étain restent encore localisés sur la surface des particules (espèce 2) et enfin, l'accroissement de la température conduit à des alliages (espèce 3) (*figure 1*).

Bien que l'on n'obtienne que rarement une structure unique à la surface des métaux, il est possible, en jouant sur les paramètres expérimentaux, d'accéder à des espèces très majoritaires que l'on peut alors caractériser grâce à la



Figure 1 - Chimie organométallique de surface sur métaux.

multiplicité de méthodes physicochimiques disponibles, en particulier l'EXAFS.

Quelques exemples d'approche prédictive en catalyse sur oxydes

L'époxydation asymétrique par des complexes supportés du tantale

Cette application de la chimie organométallique de surface illustre la démarche prédictive qui peut être effectuée en catalyse. La réaction d'époxydation asymétrique des alcools allyliques est une réaction découverte il y a déjà de nombreuses années par Sharpless et appliquée en particulier à la synthèse du glycidol à partir de l'alcool allylique (schéma 3).



Schéma 3.



Le précurseur de l'espèce catalytique est un dérivé alcoxy du titane (IV), en présence d'un inducteur chiral, habituellement le diéthyl tartrate. La structure généralement admise pour l'espèce active est représentée *schéma 4* et correspond à un dimère. La sphère de coordination pendant l'acte catalytique est composée du tartrate, lié au titane par deux liaisons de covalence σ , l'alcoxy-allyl lié par une liaison de covalence σ , et l'alkyl peroxo, coordiné par une liaison σ et une liaison π . En résumé, en cours de catalyse, le titane (IV) à configuration d⁰ voit ses 4 électrons « d⁰ »

Schéma 4.

impliqués dans 4 liaisons de covalence avec les réactifs et/ ou les ligands. Si l'on admet le même mécanisme d'époxydation en catalyse supportée, on peut imaginer avoir d'une part un métal de type d⁰ et d'autre part, que ce métal puisse avoir les 4 liaisons de covalence avec les réactifs, sans oublier la nécessité d'au moins une liaison de covalence pour une liaison forte avec la surface. Ceci signifie 5 liaisons σ , ce qui ne peut être obtenu avec le titane mais avec un métal du groupe V. L'un de ces métaux est le tantale pour lequel de nombreuses études ont déjà été réalisées et la sphère de coordination autour du métal a été créée étape par étape. La dernière étape de la réaction consiste à faire réagir un tantale tétra-alcoxy de surface parfaitement caractérisé avec un ligand chiral, par exemple le diéthyltartrate (schéma 5).



De la même façon, on peut immobiliser l'équivalent titane à la surface de la silice (*schéma 6*).

La dernière étape consiste à faire la réaction catalytique avec le complexe de tantale supporté dont la sphère de coordination a été créée de toutes pièces. Pour cela, il est intéressant de comparer le titane et le tantale, tant du point de vue de la catalyse homogène que de la catalyse hétérogène. Les résultats sont visualisés *figure 2*.

 En catalyse homogène, le titane est actif, comme cela a été reporté par Sharpless, tandis que le tantale est très peu actif.
De plus, il conduit à l'énantiomère inverse de celui obtenu avec le titane.

- En catalyse hétérogène, le titane est totalement inactif, comme prévu à partir de considérations mécanistiques, tandis que le tantale est actif. Le fait qu'il donne une énantiosélectivité inverse de celle observée en catalyse homogène est en soi déjà un argument très positif en faveur d'une catalyse réellement hétérogène.



Figure 2 - Époxydation asymétrique de l'alcool allylique. Comparaison entre le titane et le tantale : complexes alcoxy en solution ou sur silice ayant réagi avec un équivalent de tartrate et comparés dans les mêmes conditions.

L'époxydation des oléfines

L'époxydation des oléfines est un domaine d'importance industrielle majeure. L'une des clés du problème associé à ce sujet est le rôle du nombre de coordination du métal pour obtenir à la fois les meilleures activités et les meilleures sélectivités. En particulier, de nombreuses questions se posent quant à l'effet du titane extra-réseau dans la silicalite au titane pour des réactions d'oxydation variées. La chimie organométallique de surface permet de créer une sphère de coordination parfaitement connue autour d'un métal et en

> particulier, d'obtenir des espèces avec un nombre de liaisons avec la surface uniforme sur tout le solide. Par exemple, la réaction de greffage du complexe TiNp₄ sur la silice déshydroxylée à 700 °C va conduire à la formation du complexe greffé =Si-O-TiNp₃ qui, par réaction d'échange de ligands avec des alcools, permettra l'obtention de O=Si-O-Ti(OR)₃. En partant de l'hydrure de titane,



Tableau II - Epoxydation de l'octene-il par divers complexes de surface du titane.									
	1 hour of reaction			Final					
Catalyst	Initial activity	Conv.	Sel.	Yield	Conv.	Sel.	Yield		
≡SiOTi(OH) ₃ (H ₂ O) _n	65 h ⁻¹	57 %	65 %	37 %	99 %	75 %	74 %		
(≡SiO) ₃ Ti(OH)(ŀ	H₂O) _n 174	70	89	62	99	100	99		
≡SiOTi(ONp) ₂ (OONp)	140	62	90	55	99	100	99		
(≡SiO) ₃ Ti(0	OOH) 450	92	97	89	100	96	96		
≡SiOTi(OMe) ₃	200	77	92	71	99	99	98		
(≡SiO) ₃ Ti(OMe) 345	87	100	87	100	100	100		
≡SiOTi(O ^t Bu) ₃	450	91	91	83	100	98	98		
(≡SiO) ₃ Ti(0	O ^t Bu) 930	99	99	99	100	100	100		

... de l'actère 1 per divers complexes de curface du tits

(=Si-O)₃Ti-H qui possède trois liaisons avec la surface, et en le faisant réagir avec le même alcool, on formera une espèce (≡Si-O)₂TiOR.

En faisant varier l'alcool ou en utilisant de l'eau (qui formera des espèces hydroxy), ou de l'oxygène qui donne des hydroperoxy de surface, on peut ainsi synthétiser deux séries de complexes possédant une ou trois liaisons de covalence avec la surface, toutes choses égales par ailleurs. Possédant tous ces complexes de surface, il était normal que nous nous intéressions au problème du titane dans les réactions d'oxydation et plus particulièrement d'époxydation, avec pour objectif la résolution des problèmes suivants :

- Quel est le rôle du nombre « n » de liaisons de (=Si-O)_n Ti-X avec la surface ?
- Quel est le rôle des autres ligands « X » ?

L'époxydation de l'oct-1-ène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle donne avec ces catalyseurs le 1,2-époxy-octane (au moins 70 % des produits), le diol correspondant à l'hydrolyse de l'époxyde n'étant jamais observé (figure 3 et tableau II).



Figure 3 - Représentation de l'évolution du TBHP et de l'époxyoctane pendant l'époxydation de l'octène-1 par le TBHP. Catalyseur : (=SiO)Ti(OMe)₃, 0,70 % Ti, 60mg ; TBHP : 150 mol/mol Ti; 1-octène : 20 mol/mol TBHP.

De façon générale, le rendement en époxy-octane est toujours quantitatif (sélectivité de 100 % pour 100 % de conversion) et le seul effet notable concerne les activités initiales : il ressort que le complexe lié par trois liaisons au support est beaucoup plus actif que celui lié par une seule liaison. Parmi tous les complexes, celui avec le ligand tert-butoxy est de loin le plus actif. Il est significatif que ce soit le ligand le plus encombré qui conduise à l'activité initiale la plus importante, probablement parce que son encombrement stérique va inhiber la transformation du titane en complexe hexacoordiné beaucoup moins actif.

La métathèse des oléfines

Le complexe de rhénium =Si-O-Re(=C-^tBu)(=CH-^tBu) (CH₂-^tBu) s'est avéré très actif dans la réaction de métathèse du propène à température ambiante (schéma 7).



Schéma 7.

En une heure de réaction en réacteur statique, 1 000 équivalents de propylène sont équilibrés avec l'éthylène et le butène. La courbe de la figure 4 l'évolution montre de la conversion en fonction du temps. La fréquence de rotation du catalyseur, qui est de 0,25 mol.(mol Re)⁻¹.s⁻¹, se situe au même niveau que celle observée à beaucoup plus haute température avec de nombreux catalyseurs traditionnels utilisés industriellement (voir valeurs mentionnées figure 4).

L'observation des produits primaires de métathèse, CH2=CH-^tBu et CH₃-CH=CH-^tBu, résultant de la première réaction entre la fonction Re=CH-^tBu et le propène, permet d'une part de



Figure 4 - Conversion du propène en fonction du temps lors de la réaction de métathèse par =Si-O- $Re(=C^{t}Bu)(=CH^{t}Bu)(CH_{2}^{-t}Bu).$ Valeur du nombre de rotations pour quelques catalyseurs hétérogènes.

prouver que l'espèce active est bien le complexe de rhénium et d'autre part, que c'est la fonction carbénique du complexe de surface qui réalise la réaction. C'est la première fois qu'il est possible d'utiliser la silice comme support du rhénium en métathèse des oléfines. Jusqu'à présent, seule l'alumine comme support de Re₂O₇ était capable de réaliser un telle réaction. Le fait d'introduire un carbène en surface permet d'obtenir des activités bien supérieures à celles obtenues avec les catalyseurs hétérogènes traditionnels.

La polymérisation des oléfines

La polymérisation de l'éthylène, très importante industriellement, est réalisée en présence d'un catalyseur qui peut être soit un complexe du chrome (catalyseur Phillips), soit un catalyseur de type Ziegler-Natta. Durant les années 80, une nouvelle famille de catalyseurs est apparue : les complexes métallocènes des métaux du groupe IV. Ces complexes présentent des activités élevées mais malheureusement ils nécessitent la présence d'un co-catalyseur (le plus souvent le MAO) pour pouvoir (ré)générer l'espèce active. Ceci, combiné à différents problèmes, notamment d'inaptabilité du système à une réaction en phase gaz, nous a conduit à étudier en catalyse de polymérisation de l'éthylène des complexes métallocènes du zirconium que nous avons synthétisés, que ce soit sur silice ou sur alumine.

Les complexes supportés sur silice sont inactifs quel que soit le métallocène. Sur ce support, le complexe est sous forme neutre (exp. \equiv Si-O-ZrCp^{*}Me₂); on peut en conclure que les espèces neutres sont inactives, en accord avec ce qui est maintenant communément admis en chimie moléculaire. En présence d'un co-catalyseur, par exemple B(C₆F₅)₃, il y a formation d'une espèce cationique par transfert d'un groupe méthyle vers B(C₆F₅)₃ (schéma 8), ce qui explique l'augmentation de l'activité catalytique.



Schéma 8.

Sur alumine, le transfert de groupe méthyle se produit de façon « intramoléculaire » sur la surface par simple transfert du méthyle sur un site de Lewis « Al³⁺ » de l'alumine. De ce fait, l'alumine se comporte à la fois comme support de greffage covalent mais également comme acide de Lewis permettant de créer une charge cationique sur le zirconium de surface.

La dépolymérisation Ziegler-Natta : une réaction catalytique nouvelle

Les hydrures des métaux du groupe IV supportés sur silice réalisent l'hydrogénolyse des alcanes à basse température. L'étape clef de cette hydrogénolyse concerne le transfert d'un groupe méthyle en β position sur une chaîne alkyle (*figure 5*). Cette étape élémentaire constitue l'étape inverse



Figure 5 - Relation entre les étapes élémentaires de β -alkyle élimination et de polymérisation des oléfines.

(au niveau microscopique) de l'insertion d'une oléfine dans une liaison métal-méthyl (mécanisme de Cossee).

Si ces deux étapes sont microscopiquement réversibles, la polymérisation et la dépolymérisation Ziegler-Natta devraient être facilement réalisables avec le même type de catalyseur. Seule la thermodynamique constitue le facteur défavorable. Il était alors évident de tenter par une simple hydrogénation de la double liaison ainsi produite de renverser la thermodynamique. C'est ainsi que (\equiv Si-O)₃Zr-H polymérise l'éthylène à température ambiante et l'introduction d'hydrogène à 150 °C dépolymérise le polyéthylène ainsi formé en hydrocarbures inférieurs notamment en coupes diesels (*figure 6*). La question a été de savoir si ce phénomène était exclusivement dû à l'hydrogénolyse du polyéthylène produit *in situ* ou bien, au contraire, s'appliquait au polyéthylène le ex situ.



Figure 6 - Polymérisation et dépolymérisation de l'éthylène sur l'hydrure de zirconium : a) hydrure de zirconium ; b) après réaction 12 h à 20 °C avec l'éthylène ; c) après chauffage à 150 °C sous hydrogène.

Avec le PE_{500} (polyéthylène dont la masse molaire moyenne est de 500) (*figure 7*), il est possible avec l'hydrure de zirconium sous hydrogène de transformer ce polymère en



Figure 7 - Répartition des diverses chaînes alkyles dans le PE₅₀₀.



Figure 8 - Produits d'hydrogénolyse du PE₅₀₀.

oligomères de masses de plus en plus faibles, en coupe diesel et *in fine* en alcanes légers (*figure 8*).

Les implications environnementales de ce type de découverte sont en cours d'évaluation.

La métathèse des alcanes : une réaction catalytique nouvelle

La métathèse des alcanes est une réaction catalytique nouvelle de la chimie qui ne se produit que sur des catalyseurs préparés par voie organométallique de surface. Elle a été découverte lors de l'hydrogénolyse de (\equiv Si-O)Ta(\equiv CHCMe₃)(CH₂CMe₃)₂ sur silice qui conduit à une espèce hydrure (\equiv Si-O)₂Ta-H. Cette espèce du Ta(III) à configuration d² est formellement à 8 électrons, ce qui la rend à la fois très électrophile mais également susceptible d'addition oxydante. Ce catalyseur transforme les alcanes acycliques en homologues supérieurs et inférieurs (*figure 9*). La métathèse des alcanes, qui jusqu'à présent semblait impossible vu la difficulté d'activer les liaisons C-H et C-C, se produit à des pressions et des températures modérées (typiquement 1 atm, 150 °C).

L'hydrure de tantale peut transformer un hydrocarbure en un mélange de ses homologues supérieurs et inférieurs. Ceci peut se traduire par l'équation suivante :

$$2 C_{n}H_{2n+2} \xrightarrow{[Ta-H]} C_{n-i}H_{2(n-i)+2} + C_{n+i}H_{2(n+i)+2}$$

i = 1, 2, 3,...n-1

Le mécanisme qui peut être proposé pour rendre compte de ces résultats expérimentaux est le suivant où l'étape clé fait intervenir des intermédiaires à 4 centres avec métathèse de



Figure 9.

liaisons sigma. Ce mécanisme peut être critiqué car il ne fait pas appel à des étapes élémentaires connues de la chimie organométallique et il est possible d'en envisager nombre d'autres, l'un des plus attractifs étant l'addition oxydante d'une liaison C-C observée récemment par Milstein sur des métaux du groupe VIII. Cependant, pour l'instant, le mécanisme indiqué *schéma* 9 permet de décrire la majorité des résultats expérimentaux.



Schéma 9.

L'examen du mécanisme proposé suggère la possibilité de métathèse dégénérée. Cette réaction est effectivement observée et se produit environ 5 fois plus rapidement que la métathèse formelle décrite *schéma 10*.



Schéma 10.

Il faut donc adjoindre à ce mécanisme un autre cycle correspondant à la métathèse dégénérée (voir *schéma 11*). La découverte de cette réaction ouvre la voie à la synthèse d'hydrocarbures supérieurs à partir d'alcanes légers qui ne sont pour l'instant que peu valorisés.



Schéma 11.

La chimie organométallique de surface sur métaux et les applications qui en découlent

La figure 10 résume les différents espèces que l'on va retrouver en chimie organométallique sur métaux.

A chacune de ces espèces, on peut associer des sélectivités particulières en catalyse. Lorsque des fragments



Figure 10.

organométalliques subsistent à la surface du métal, on va pouvoir modifier, voire contrôler, la chimio-, la régio-, la stéréo- ou l'énantiosélectivité de la réaction catalytique. La présence d'adatomes (atome métallique, dépouillé de ses ligands, adsorbé sur la surface d'une particule métallique et non encore incorporé dans le réseau du métal) d'étain sur des sites cristallographiques particuliers de la particule correspond de fait à un empoisonnement sélectif de la surface permettant également de régler les régio-, chimio- et stéréosélectivités de nombreuses réactions catalytiques. Lorsque des structures de surface telles que les alliages sont obtenues, il peut en résulter un phénomène d'isolation de site, évitant de ce fait les réactions secondaires sur les surfaces métalliques.

Quelques exemples d'approche prédictive en catalyse sur métaux

Effet physico-chimique de ligands hydrophobes

En jouant sur les propriétés hydrophobes des fragments organométalliques greffés sur la surface du rhodium (espèce 1), le rapport des vitesses de réaction en phase liquide des deux alcools insaturés hex-2-én-1-ol et hex-5-én-1-ol (qui ne diffèrent que par la position de la double liaison, terminale ou interne) est fortement modifié par la présence de fragments -SnBu_x sur la surface de Rh/SiO₂. Ce rapport passe en effet de 0,7 avec Rh/SiO₂ à 0,2 avec RhSnBu_x/SiO₂, c'est-à-dire que l'hydrogénation de la double liaison interne est fortement inhibée par la présence des fragments organométalliques. La surface du catalyseur modifié par le tétrabutylétain est couverte d'une couche hydrophobe, la fonction alcool des substrats restant en phase aqueuse, donc loin de la surface active (les atomes de rhodium), c'est la double liaison terminale qui s'approche le plus près de la surface et qui donc s'hydrogène le plus vite.

Effet d'empoisonnement sélectif par les adatomes

L'isomérisation du 3-carène en 2-carène a été réalisée à 120 °C en présence de nickel supporté sur silice, modifié par

suite de l'hydrogénolyse de très faibles quantités de tétrabutylétain.



Pour de très faibles taux de recouvrement (Sn/Ni = 0,04), l'étain se trouve totalement désalkylé (espèce 2). L'objectif de la recherche au niveau de la catalyse a été de s'approcher de l'équilibre thermodynamique (D-3-carène/D-2-carène = 3/2). Avec le nickel non modifié, l'isomérisation s'accompagne des réactions d'hydrogénation (carane), de déshydrogénation (cymènes) et d'hydrogénolyse, ce qui diminue fortement les sélectivités en carènes (S_(D-2+D-3)) et en D-2-carène (S_(D-2)). L'apport de faibles quantités d'étain (Sn/Ni = 0,04) permet d'approcher l'équilibre thermodynamique (D-3-carène/D-2-carène = 2,8/2), tout en conservant une sélectivité en carènes élevée (0,91 au lieu de 0,70 sans étain).

Effet ligand et adatomes

L'hydrogénation du citral, oléfine α - β insaturée, peut conduire à la saturation des doubles liaisons oléfiniques ou de la double liaison aldéhydique. Avec le rhodium non modifié, cette hydrogénation conduit à l'hydrogénation non sélective de toutes les insaturations. Lorsque le rhodium supporté sur silice est modifié par le tétrabutylétain ou le tétrabutylgermane, de très fortes modifications de sélectivité sont observées.



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 (espèce 1). Le catalyseur est alors très sélectif et très actif dans l'hydrogénation du citral en géraniol (+ nérol). A très faible taux de recouvre-

ment (y = 0,02), le complexe de l'étain est totalement désalkylé ; l'étain se trouve sous la forme d'adatomes (espèce 2) qui jouent alors le rôle de poison sélectif vis-à-vis du rhodium. Ce dernier devient alors sélectif vis-à-vis de l'hydrogénation sélective de la double liaison C=C conjuguée. Il s'agit ici d'un cas remarquable où l'on peut régler la chimiosélectivité d'une réaction catalytique, soit en empoisonnant le catalyseur de façon sélective par des adatomes, 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 η-2, à l'inverse de la fonction oléfinique.

Effet d'alliage ou d'isolation de site

La réaction de déshydrogénation de l'isobutane en isobutène sur des catalyseurs Pt/SiO_2 et $Pt-Sn/SiO_2$ se produit à haute température sous faible pression d'hydrogène. La présence d'étain introduit par voie chimie organométallique à haute température (espèce 3) a pour effet d'augmenter la sélectivité en isobutène jusqu'à des valeurs proches de 100 %.



Par exemple, à 550 °C, en présence de PtSn/SiO₂ (Sn/ Pt_s = 0,9), sous pression atmosphérique et avec un rapport H₂/isobutane de 2, la sélectivité en isobutène après 6 heures de réaction est de 99 % (au lieu de 93 % avec Pt/SiO₂), tandis que l'activité catalytique (ramenée au gramme de platine) a augmenté. Ce résultat peut être expliqué par le phénomène d'isolation de site. Sur le platine, la présence de voisins Pt-Pt va favoriser les réactions d'hydrogénolyse, d'isomérisation et de cokage, tandis que sur les catalyseurs Pt-Sn, l'effet d'isolation de site ne va permettre que l'étape élémentaire de β -H élimination, à partir d'une espèce Pt-isobutyl, qui conduit à l'isobutène recherché.

Démétallation des coupes pétrolières par chimie organométallique de surface sur métaux

L'élimination de l'arsenic, présent sous forme de composés organométalliques dans les coupes pétrolières, est devenu une nécessité, notamment pour le maintien de l'activité des catalyseurs de reformage et pour la protection de l'environnement. La méthode actuellement utilisée est le piégeage sur une charge solide. Dans le procédé RAM II de l'IFP, cette charge est constituée de nickel supporté sur alumine (*figure 11*). L'élimination de l'arsenic passe donc par une réaction de surface faisant appel à la chimie organométallique de surface sur métaux.

A 170 °C, sous 12 bar d'hydrogène, la réaction de AsPh₃ en solution dans un alcane avec Ni/Al₂O₃ se décompose en deux étapes. La première, rapide, conduit à la formation de l'espèce mal cristallisée NiAs_{0.45} : sa vitesse est limitée par la







Figure 12.

diffusion des atomes d'arsenic au sein des particules métalliques. La seconde, beaucoup plus lente, conduit à la formation de l'espèce NiAs bien cristallisée, mise en évidence par diffraction des rayons X. Sa vitesse est limitée par l'hydrogénolyse des liaisons As-Ph sur la surface des particules de NiAs_x. Le schéma réactionnel est représenté *figure 12*. L'élimination de l'arsenic se fait donc par une succession d'étapes bien identifiées de chimie organométallique de surface. A l'heure actuelle, un procédé industriel de 100 000 t/an utilise ce concept simple.

Modification des caractéristiques d'adsorption et de séparation de matériaux micro- et mésoporeux par réaction avec des complexes organométalliques

Les zéolithes et les solides mésoporeux sont des composés qui peuvent posséder des propriétés les rendant très utiles en catalyse du fait de la faible différence de taille entre les molécules à transformer et les cavités de ces solides. L'une de ces propriétés est de pouvoir adsorber sélectivement certaines molécules par rapport à d'autres, d'où leur utilisation comme tamis moléculaires. Cependant, il n'est pas possible de modifier « à la demande » les caractéristiques de porosité responsables de ces propriétés et dans tous les cas, la chaleur d'adsorption de la molécule correspondra à son énergie d'interaction avec le réseau zéolithique. Nous allons montrer ici que par réaction avec des complexes organométalliques, il est possible de jouer sur ces deux caractéristiques.

Pratiquement, deux cas de figure peuvent se produire, selon que le complexe organométallique va pouvoir pénétrer ou non dans les canaux du matériau à modifier. S'il ne peut pas y pénétrer, il va réagir avec les groupes hydroxyles de la surface externe. Ce type de réaction peut par exemple être modélisé en étudiant l'action de ce complexe organométallique avec la silice. Certains de ces groupes hydroxyles se trouvent près des entrées des canaux et la réaction avec un complexe organométallique va conduire un blocage partiel comme le montre la *figure 13*. La présence de ce complexe organométallique va dès lors induire une modification des propriétés d'adsorption des molécules, par exemple des hydrocarbures. Deux possibilités peuvent exister :

- La molécule d'hydrocarbure, qui pouvait pénétrer dans la zéolithe non modifiée, ne peut plus rentrer dans la zéolithe modifiée en raison des contraintes stériques à l'entrée des pores. La capacité d'adsorption de la zéolithe pour cette molécule devient nulle, c'est par exemple ce qui se produit pour l'iso-octane avec une zéolithe de type mordénite modifiée par réaction avec le tétrabutyl étain.

 La molécule d'hydrocarbure peut encore pénétrer dans la zéolithe mais, au moment de son passage à l'entrée du pore, elle va interagir plus ou moins fortement avec le fragment organométallique, ce qui va ralentir sa

vitesse d'adsorption et permettre ainsi, par l'utilisation de systèmes dynamiques, la séparation de molécules que la zéolithe non modifiée ne pouvait discriminer.

La réaction avec un complexe organométallique permet aussi de jouer sur la thermodynamique elle-même de l'adsorption dans la zéolithe ou le matériau mésoporeux. Il suffit pour cela que le complexe organométallique réagisse cette fois avec des groupes hydroxyles, ou d'autres sites actifs, situés à l'intérieur même du système poreux du matériau utilisé. Ce sera par exemple la réaction du tétraméthyl étain avec les protons d'une zéolithe de type faujasite, ou celle du tétrabutyl étain avec les silanols d'une MCM-41. Dans les deux cas, en plus d'une éventuelle modification des propriétés d'adsorption due à la présence de fragments organométalliques dans les canaux, il va y avoir une modification de



Figure 13 - Pore de mordénite modifié par greffage d'un fragment tributyl étain.





l'interaction adsorbat/adsorbant puisque les molécules d'hydrocarbures, qui interagissent normalement avec les cations ou les groupes hydroxyles, ne vont plus pouvoir interagir (si le greffage a été fait de manière quantitative) qu'avec les ligands alkyles des fragments organométalliques. Ceci va complètement changer les chaleurs d'adsorption et par voie de conséquence les isothermes d'adsorption et les températures d'adsorption/désorption. A titre d'exemple, la figure 14 montre la modification de l'isotherme d'adsorption d'alcanes linéaires sur une MCM-41 modifiée ou non par réaction avec un complexe organométallique.

Ces résultats sont à rapprocher des travaux réalisés sur des silices chromatographiques où il est nécessaire d'éliminer tous les groupes hydroxyles de surface (exp. par des groupes triméthylsilyles) afin que les hydrocarbures à séparer ne puissent interagir qu'avec les chaînes qui ont été greffées sur la surface.

Conclusion et perspectives

La chimie organométallique de surface est encore une discipline balbutiante si l'on considère la panoplie des réactions



Schéma 12.

catalytiques qu'elle est à même de pouvoir réaliser sur une base prédictive. Dans cette courte revue, nous avons voulu démontrer qu'en utilisant les concepts et outils de la chimie moléculaire, il est possible de construire sur une surface des sites actifs capables de réaliser une variété de réactions connues, ainsi qu'une variété de réactions qu'il était impensable d'imaginer sans cette approche moléculaire.

Les défis de la catalyse dans les années futures se situent dans des domaines où les solutions catalytiques n'existent pas encore et il faudra puiser dans toutes les approches possibles pour trouver des solutions efficaces. Devant l'approche non conceptuelle de la catalyse combinatoire, le chimiste moléculaire peut disposer via la chimie organométallique de surface d'un outil basé sur des concepts chimiques.

Le schéma 12 résume la stratégie qui peut être suivie pour résoudre un défi catalytique.

Références

- Corker J., Lefebvre F., Lecuyer C., Dufaud V., Quignard F., Choplin A., Evans J., Basset J.-M., *Science*, **1996**, *271(5251)*, p. 966.
- Lefebvre F., Candy J.-P., Santini C.C., Basset J.-M., Topics in Catalysis, 1997, 4, p. 211.
- Dufaud V., Basset J.-M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1998, 37, p. 806. Basset J.-M., Lefebvre F., Santini C.C., Coord. Chem. Rev., 1998, 180,
- p. 1701.
- . Lefebyre F., de Mallman A., Basset J.-M., Eur. J. Inorg. Chem., 1999. 361.
- Chabanas M., Vidal V., Copéret C., Thivolle-Cazat J., Basset J.-M., Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2000, 39, p. 1962.

J.-M. Basset



F. Lefebvre



J.-P. Candy

Frédéric Lefebvre

est directeur de recherche, responsable du COMS sur zéolithes et solides mésoporeux et de la RMN du solide au Laboratoire de chimie organométallique de surface de Villeurbanne*.

Jean-Pierre Candy

E-mail:basset@cpe.fr

est directeur de recherche, responsable du COMS sur métaux dans ce même laboratoire*.



Jean-Marie Basset est directeur de recherche et directeur du laboratoire*, membre de l'Académie des Technologies et membre correspondant de l'Académie des Sciences.

LCOMS, UMR CNRS-CPE 9986, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél. : 04 72 43 17 94. Fax : 04 72 43 17 95.

00 l'actualité chimique - mai-juin 2002