

*Journal of Organometallic Chemistry*, 402 (1991) 363–374  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21338

## Etude de la décomposition thermique de $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$

D. Labroue, R. Pince et R. Quéau

*Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, UP No. 8241 liée par convention à l'Université Paul Sabatier et à l'Institut National Polytechnique, 205 route de Narbonne, 31400 Toulouse Cedex (France)*

(Reçu le 17 juillet 1990)

### Abstract

The thermal decomposition of  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  has been studied both isothermally and using temperature-programmed techniques (TPDE). Under a flow of  $\text{H}_2$ , the TPDE gave spectra which showed two peaks, which indicates the formation of an intermediate species (which has not been characterized). The cyclooctadiene and cyclooctatriene ligands produce a complex mixture of saturated hydrocarbons, of which  $\text{C}_8$  hydrocarbons are the major products. The catalytic properties of the Ru cluster, obtained after the decomposition of  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  under a flow of  $\text{H}_2$ , towards the hydrogenation of CO and olefins, have been studied. Reactions with  $\text{CO} + \text{H}_2$  led mainly to  $\text{CH}_4$ . The hydrogenation of cyclooctadiene and cyclooctatriene was complete at room temperature, and the distribution of the products of the reactions is similar to those obtained during the TPDE of  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ . The TPDE of  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ , under a flow of  $\text{H}_2$ , can be seen as an interesting model of the Ru metal reactivity towards the hydrogenation of these olefins.

### Résumé

La décomposition thermique de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  a été étudiée soit en mode isotherme soit à température variable (TPDE). Sous courant d'hydrogène le signal TPDE est constitué de deux pics bien séparés, ce qui indique la formation d'une espèce intermédiaire qui n'a pas été caractérisée. Les ligands cyclooctadiène et cyclooctatriène sont transformés en un mélange complexe d'hydrocarbures saturés dans lequel les espèces en  $\text{C}_8$  sont largement majoritaires. Les propriétés catalytiques de l'agrégat de ruthénium obtenu par décomposition sous  $\text{H}_2$ , ont été étudiées vis à vis des réactions d'hydrogénation du monoxyde de carbone et des oléfines. L'hydrogénation du CO conduit principalement au méthane. L'hydrogénation du cyclooctadiène est totale dès la température ambiante et les produits obtenus ont une distribution analogue à celle observée lors de la TPDE. La TPDE en flux d'hydrogène du complexe  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  s'avère donc un modèle intéressant de la réactivité du ruthénium, vis à vis de la réaction d'hydrogénation de ces oléfines.

### Introduction

Les complexes de coordination sont fréquemment étudiés comme précurseurs dans la préparation de catalyseurs supportés. La première étape, l'imprégnation, peut mettre en jeu des réactions chimiques entre le complexe et le support, et

conduire à un ensemble dont les caractéristiques sont tributaires de la nature du support, de son traitement préalable, du complexe et du mode d'imprégnation. La seconde étape, de décomposition thermique, qui intervient donc sur un ensemble souvent mal connu, et même difficile à reproduire, n'est généralement pas étudiée de façon approfondie. C'est pourquoi nous avons limité dans un premier temps notre étude à la décomposition thermique de complexes organo-métalliques non supportés.

Après avoir étudié par TPDE la décomposition thermique de clusters carbonyles [1,2], nous examinons dans cet article, celle du complexe  $Ru(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^6-C_8H_{10})$  qui ne comporte que des ligands oléfiniques. Par ailleurs les propriétés catalytiques de l'aggrégat métallique obtenu par décomposition sous flux d'hydrogène ont été examinées vis à vis de réactions pour lesquelles le ruthénium est connu pour être un bon catalyseur.

## Partie expérimentale

### 1. Préparation de $Ru(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^6-C_8H_{10})$

Le complexe a été préparé selon un protocole expérimental classique [3]. Il est obtenu sous forme d'un solide jaune pulvérulent, conservé sous argon à  $-18^\circ C$ .

### 2. Appareillage

L'installation est représentée Fig. 1. L'échantillon exactement pesé est retenu entre deux tampons de laine de verre, à l'intérieur d'un tube de verre de quatre millimètres de diamètre intérieur. Ce tube réacteur est placé dans un four. Il est parcouru par un courant gazeux maintenu à débit constant et pression atmosphérique. Compte tenu du modeste volume de l'échantillon, la température n'est pas mesurée directement en son sein, mais dans un second tube placé parallèlement à celui-ci. Ce tube de référence est parcouru par le même débit de gaz porteur, la mesure de température y est effectuée par une microsonde de platine. Les effluents gazeux arrivent sur un détecteur catharométrique, dont le signal fournit l'ordonnée à une table traçante; l'abscisse est déterminée par l'indicateur de température.

L'analyse de la composition du mélange gazeux est effectuée par chromatographie en phase gazeuse en utilisant trois types de colonnes; tamis moléculaire 5Å, poropak Q et SE30.

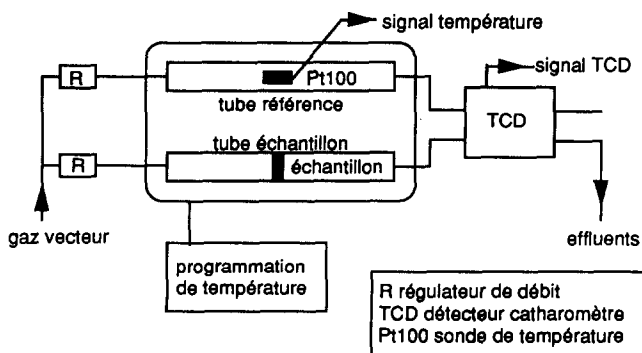


Fig. 1. Schéma de principe de l'appareillage.

Elle se fait soit en ligne, au cours de la décomposition par prélèvement à l'aide d'une vanne à gaz, soit après piégeage à température de l'azote liquide de l'ensemble des effluents gazeux. L'identification de ces effluents a été effectuée sur l'ensemble GC/MS Delsi-Nermag, équipé d'une colonne capillaire (longueur 15 m, diamètre 0,25 mm, et 0,25  $\mu\text{m}$  de DB1).

Le même dispositif expérimental permet également d'étudier in situ les propriétés catalytiques du résidu obtenu après TPDE sans exposition à l'air. Ces études peuvent être menées à température constante, de façon classique en flux continu, ou bien en mode pulsé, suivant une méthode développée par Mori [4], ou encore par réaction à température variable d'espèces préalablement adsorbées (TPR).

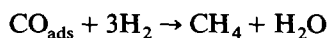
L'hélium C et l'hydrogène U sont fournis par l'Air Liquide. L'hydrogène subit une purification (piégeage de l'eau et de l'oxygène) à l'aide de filtres pièges Chrompack.

### 3. Modes opératoires

(a) *Décomposition de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ .* L'échantillon de 1 à 10 milligrammes, est placé dans un flux d'hydrogène de 40 ml/min. La décomposition a été effectuée soit en mode isotherme à 25 °C soit à température variable de 25 à 250 °C avec une vitesse d'augmentation de température  $\beta$  de 4 °C/min. La TPDE sous hélium (35 ml/min) provoquant un important transport de matière, on place un petit tampon d'alumine (200 mg) en aval de l'échantillon de complexe, afin de protéger l'installation d'une contamination par le ruthénium.

(b) *Réactivité du résidu de la décomposition.* Les études ont été menées sur l'aggrégat de ruthénium obtenu par décomposition complète du complexe sous hydrogène.

(c) *Hydrogénation de CO.* Pour les études par TPR, l'aggrégat est refroidi à 25 °C sous hydrogène, puis il reçoit cinq injections de monoxyde de carbone, de 143  $\mu\text{l}$  (1 atmosphère, 20 °C), espacées chacune de 30 secondes. Il a été montré [5] que dans le cas du ruthénium déposé sur alumine, la saturation de l'échantillon exigeait de 20 à 30 injections de CO. Nous avons vérifié que nos échantillons sont saturés après seulement cinq injections. La TPR est conduite de 25 à 220 °C sous courant d'hydrogène avec une programmation de température linéaire. Le monoxyde de carbone adsorbé réagit avec l'hydrogène dès 25 °C selon la réaction:



Le méthane formé est détecté et quantifié à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme.

Pour les études à température constante, l'échantillon est balayé, à pression atmosphérique, par un mélange  $\text{H}_2/\text{CO}$  dont on a fixé la composition (de 2/1 à 16/1). Les produits formés sont analysés par CPG (colonne Porapak Q pour les hydrocarbures légers jusqu'à  $\text{C}_3$  et colonne SE30 pour ceux allant de  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_8$ ). Les taux de conversion restent inférieurs à 5%. Entre deux isothermes, le catalyseur n'a pas subi de traitement particulier.

(d) *Hydrogénation d'oléfines.* Le mélange hydrogène-oléfine est obtenu par passage d'hydrogène (40 ml/min) dans un barboteur maintenu à 0 °C et contenant l'oléfine pure ou en solution dans le pentane. Après dégazage et purge le mélange ainsi préparé est envoyé sur le catalyseur, soit directement pour les études en flux continu, soit à l'aide d'une vanne d'échantillonnage de 143  $\mu\text{l}$ , dans de l'hydrogène

pur (40 ml/mn) pour les essais en mode pulsé. Les oléfines ou polyoléfines, cyclooctadiène, cyclooctène, cyclohexadiène, cyclohexène, et benzène, fournis par Merck ont été utilisées sans traitement préalable.

## Résultats

### 1. Décomposition de $Ru(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^6-C_8H_{10})$

Sous flux d'hydrogène, en isotherme à 25°C, le complexe voit sa couleur passer en quelques minutes du jaune au brun, pour devenir progressivement noir. Ce changement de couleur s'accompagne du départ d'une partie des ligands, et se poursuit avec une vitesse décroissante, pour atteindre une limite au bout de 2 heures 30. A ce stade, 75% de la masse des ligands a été entraînée; le reste ne peut être totalement éliminé qu'à plus haute température. Une TPDE pratiquée entre 25 et 200°C confirme que le départ des ligands s'effectue en deux étapes successives (Fig. 2).

En fin de TPDE, le résidu obtenu, d'aspect métallique, possède une morphologie semblable à celle du solide initial. Le bilan pondéral établit que les ligands organiques ont été éliminés en totalité. L'analyse par CPG de l'effluent gazeux permet de mettre en évidence un mélange complexe, comprenant une vingtaine de constituants principaux, allant de  $C_1$  à  $C_8$  (Tableau 1).

L'analyse pratiquée au sommet de chacun des deux pic TPDE montre que les hydrocarbures en  $C_8$  sont largement majoritaires, 98% pour le premier pic de décomposition, et 84% pour le second. La décomposition partielle obtenue, soit à température ambiante, soit en arrêtant la TPDE vers 60°C, donne un composé extrêmement sensible à l'air; il réagit instantanément à l'air pour donner de l'eau qui se condense sous forme de buée, sur les parois du tube porte échantillon. De ce fait la caractérisation de ce composé intermédiaire n'a pour l'instant pas été possible, on peut cependant supposer que de l'hydrogène lié au ruthénium y est largement présent, entraînant cette forte réactivité vis à vis de l'oxygène de l'air.

Sous flux d'hélium,  $Ru(\eta^4-C_8H_{12})(\eta^6-C_8H_{10})$  est stable à température ambiante. Soumis à TPDE avec une vitesse de montée en température de 6°C/min, il ne commence à se décomposer que vers 140°C et donne un pic unique dont le

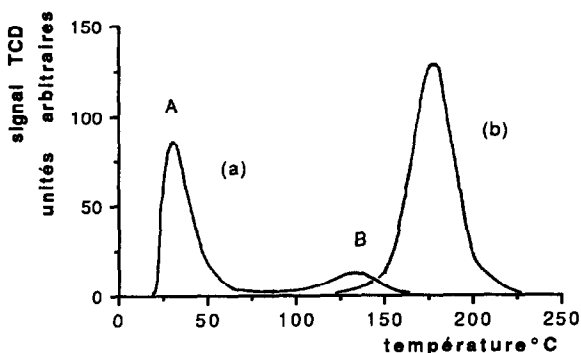


Fig. 2. TPDE de  $Ru(COD)(COT)$ . (a) 4,06 mg, hydrogène,  $\beta = 4^\circ C/min$ ; (b) 4,47 mg, hélium,  $\beta = 4^\circ C/min$ .

Tableau 1

Principaux composants résultant de la décomposition du RuCOD COT (les % indiqués sont ceux des surfaces des pics, non corrigés des coefficients de réponse)

		Décomposition sous H <sub>2</sub> (%)		Décomposition sous He <sup>c</sup> (%)		
		A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>			
C <sub>8</sub>	cyclooctanes	84,4	cyclooctanes	43,5	cyclooctadiène	7
	bicyclooctanes	5,2	bicyclooctanes	32,4	cyclooctène	72,8
	éthylcyclohexane	0,5	éthylcyclohexane	3,2	octane	5
	octane	8,1	octane	2,3	non identifié	9,5
	non identifiés	ε	non identifiés	2,4	non identifié	5,0
C <sub>7</sub>	heptane	0,5	heptane	1,0	} 12 constituants non identifiés	0,7
	méthylcyclohexane	ε	méthylcyclohexane	ε		
C <sub>6</sub>	hexane	0,5	hexane	1,0		
	méthylpentane	ε	méthylcyclohexane	ε		
C <sub>5</sub>	pentane	ε	pentane	ε		
C <sub>4</sub>		0		0		
légers	propane	0,15	propane	0,2		
	éthane	0,15	éthane	0,6		
	méthane	0,3	méthane	11,6		

<sup>a</sup> Au sommet du pic A, Fig. 1. <sup>b</sup> Au Sommet du pic B, Fig. 1. <sup>c</sup> Au sommet du pic.

maximum se situe à 176 °C (Fig. 2). A 250 °C l'échantillon est complètement décomposé. Un très important transport de matière accompagnant la décomposition déplace une part du métal vers le tampon d'alumine chargé de le piéger. Ce tampon d'alumine, par ses propriétés fortement adsorbantes, a des effets perturbateurs qui proscrirent une analyse approfondie de l'effluent. Signalons simplement qu'il s'agit là encore d'un mélange complexe composé en grande partie de cyclooctène (70%), et de cyclooctadiène (7 à 9%) (Tableau 1).

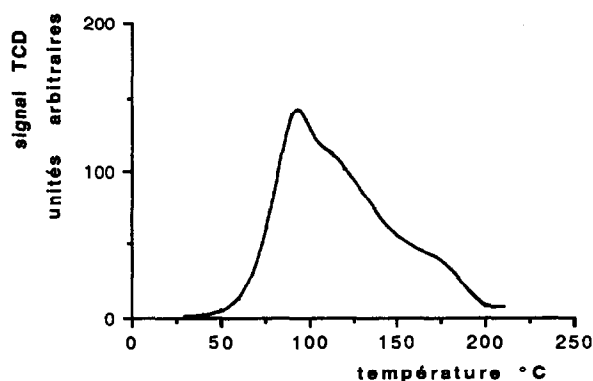


Fig. 3. TPR de CO dans l'hydrogène  $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ .

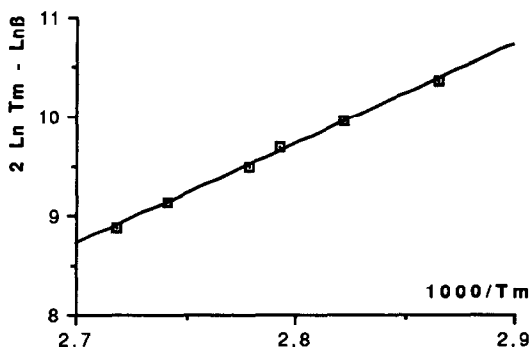


Fig. 4. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de méthanation de CO adsorbé.

## 2. Réactivité de l'aggrégat de ruthénium

*Hydrogénation de CO adsorbé (TPR).* L'allure des pics de méthane obtenus par TPR est représentée Fig. 3. Après le pic principal on observe deux épaulements situés respectivement à environ 120 et 170 °C.

En effectuant, sur un même échantillon, une succession de TPR à différentes valeurs de la vitesse de programmation de température  $\beta$ , on vérifie que la température  $T_m$ , au maximum du pic, dépend de  $\beta$ . Cette variation permet de calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de méthanation de CO adsorbé par la mesure de la pente de la droite reliant  $\log(T_m^2/\beta)$  en fonction de  $1/T_m$  (Fig. 4). On obtient  $E_a = 83,5 \pm 2,5$  kJ/mole. On observe que la valeur de  $T_m$  est indépendante de la masse de l'échantillon, on est donc en présence d'une réaction du premier ordre. Le calcul du facteur préexponentiel donne alors la valeur  $A = 1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .

En faisant l'hypothèse que la désorption de CO est probablement négligeable [5–8] et que la proportion de CO<sub>2</sub> résultant de la dismutation de CO ne dépasse pas 5% [8], on peut évaluer le nombre de sites de chimisorption de CO grâce à l'aire du pic de méthane. La dispersion calculée est alors de 1,6%. En estimant qu'une

Tableau 2.

Hydrogénation de CO sur l'aggrégat de ruthénium. Variation de la sélectivité en fonction de la température  $H_2/CO = 10$ ,  $H_2 + CO = 39,6 \text{ ml} \cdot \text{mn}^{-1}$

T (°C)	S (%) <sup>a</sup>	C <sub>1</sub> (%)	C <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> (%)	C <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	CO conversion (%)
190	91,7	88,1	6,5	4,8	0,6	0,08
200	93,1	90,2	6,3	3,0	0,5	0,1
(210) <sup>b</sup>	(96)	(84)	(6)	(8)	(2)	(1,5)
210	94,2	91,3	5,7	2,6	0,4	0,2
220	95,7	93	5,0	1,8	0,2	0,38
(225) <sup>b</sup>	(98)	(89)	(5)	(5)	(1)	(2,8)
(225) <sup>c</sup>	(79,4)	(63)	(7,1)	(12,3)		(3,1)
230	96,2	94,6	4,1	1,2	0,1	0,6
240	97,0	96,1	3,2	0,7	–	1,2
250	99,0	97,1	2,4	0,4	–	2,1
(250) <sup>c</sup>	(92,7)	(71)	(8)	(10)	(11)	(12,9)

<sup>a</sup> Sélectivité en alcane. <sup>b</sup> Résultats relevés dans la référence 17. <sup>c</sup> Résultats relevés dans la référence 14.

Tableau 3

Composition du mélange réactionnel obtenu à 200 °C pour une composition variable du mélange H<sub>2</sub>/CO

H <sub>2</sub> /CO	% CH <sub>4</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	% C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Conversion (%)
16	89,1	2,9	2,9	3,3	0,6	1,2	0,8
4	91,7	2,7	1,9	2,2	0,3	1,2	0,1
2	95,7	1,8	0,6	1,7	0,2	0,2	0,03
1	-	-	-	-	-	-	0

molécule de CO occupe une surface de 9 Å<sup>2</sup>, la surface spécifique du solide est évaluée à 8,8 m<sup>2</sup>/g, ce qui correspond à une taille moyenne de grain de 550 Å.

*Hydrogénation de CO en flux continu.* La variation de la température de réaction entraîne une modification de la sélectivité et permet également le calcul de l'énergie d'activation de la formation des hydrocarbures. Les résultats obtenus entre 190 et 250 °C avec un mélange H<sub>2</sub>/CO = 10 (le taux de conversion est de 2% à 250 °C) sont représentés dans le Tableau 2. On obtient  $E_a = 119 \pm 3$  kJ/mole pour la réaction de formation du méthane et  $E_a = 105 \pm 5$  kJ/mole pour la réaction conduisant à l'éthane.

Lorsque la proportion H<sub>2</sub>/CO est modifiée, la composition du mélange varie, dans le sens d'une faible augmentation de la proportion de méthane et d'une forte diminution de l'activité catalytique lorsque la proportion d'hydrogène diminue (Tableau 3).

*Hydrogénation d'oléfines.* L'hydrogénation en flux continu du cyclohexène donne du cyclohexane et de faibles quantités de benzène (Fig. 5). L'état stationnaire est long à s'établir. La proportion de benzène formé, croissante avec la température reste faible, puisqu'elle n'atteint que 4,5% à 200 °C.

Le cyclooctène est totalement hydrogéné dès 20 °C, que ce soit en flux continu ou en mode pulsé, par injection dans le flux d'hydrogène. En flux continu, la sélectivité est de 99,5% en cyclooctane, 0,1% en octane et 0,1% en éthylcyclohexane.

Le 1-3-cyclohexadiène conduit à des mélanges de composition variable suivant la température (Tableau 4). A 100 °C il se forme principalement du cyclohexène alors qu'à plus haute température le cyclohexane est le constituant majoritaire.

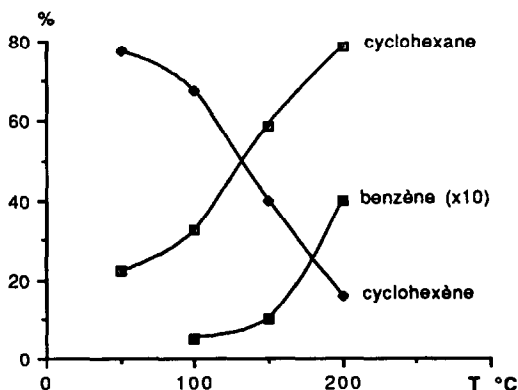


Fig. 5. Hydrogénation du cyclohexène.

Tableau 4

Hydrogénation du 1,3 cyclohexadiène

	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C <sup>a</sup>
1,3 cyclohexadiène	78	8,3	4	1,3
cyclohexène	16	68,2	6	2,7
benzène	3	8,5	12	25
cyclohexane	1,6	13,2	78	62

<sup>a</sup> Les 9% de produits légers formés à 200 °C ne figurent pas dans ce tableau.

Le cyclooctadiène (COD), introduit en flux continu comme en régime pulsé, est totalement transformé dès 30 °C pour donner un mélange de produits dont la distribution, la nature et les proportions sont tout à fait comparables à ce qui est obtenu lors de la TPDE de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ .

Le benzène est partiellement hydrogéné en cyclohexane (sans formation de cyclohexène), avec un faible taux de conversion passant par un maximum vers 100 °C (Fig. 6). Comme dans le cas du cyclohexène le régime stationnaire est long à s'établir et l'activité catalytique de l'agrégat diminue au cours du temps.

## Discussion et conclusion

### 1. Décomposition sous hydrogène.

$\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ , en solution dans le pentane, est connu pour se décomposer rapidement en présence d'hydrogène, et ce dès la température ambiante [9]. A l'état solide le complexe se transforme en un agrégat de ruthénium métallique. L'étude de cette décomposition, révèle que le départ des ligands comporte deux étapes bien distinctes, qui ne correspondent pas au départ successif de chacun des deux types de ligands, puisque la première étape correspond au départ de 75% de la masse initiale des ligands. A l'issue de la première partie de la décomposition il se forme un solide intermédiaire thermiquement stable jusqu'à 100 °C, mais qui n'a pu être étudiée par suite de son extrême sensibilité à l'air. La formation d'eau qui intervient instantanément suggère qu'il s'agit d'un cluster hydrure.

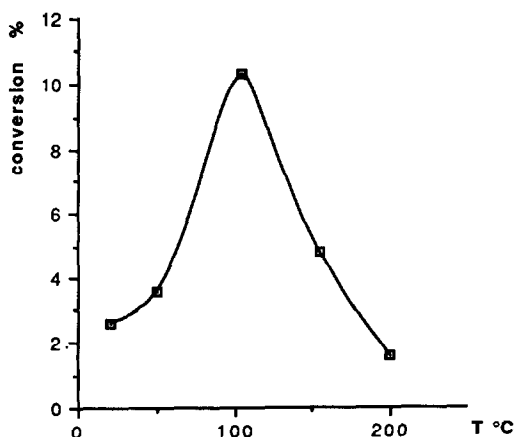


Fig. 6. Hydrogénation du benzène. Les taux de conversion sont ceux mesurés initialement.



Le départ des ligands COT et COD, qui débute dès la température ambiante, ne résulte pas d'une simple rupture des liaisons métal-ligand puisque ni COD ni COT ne sont décelables dans le flux gazeux. Il s'agit en fait d'un processus de décomposition chimique et non d'une simple décomposition thermique comme en flux d'hélium. L'hydrogène se comporte en réactif. L'analyse de la composition de l'effluent gazeux, en aval de l'échantillon, permet de constater que plusieurs types de réactions interviennent:

- hydrogénation complète des doubles liaisons du cyclooctadiène et du cyclooctatriène dès 20 °C, sans qu'il soit possible de distinguer ces deux ligands,
- ouverture et recombinaison de cycles avec en particulier, formation de bicyclooctane, de cycles en C<sub>6</sub> ramifiés, et d'alcane linéaires,
- rupture de chaînes (hydrogénolyse).

On peut souligner que ce même ensemble de réactions complexes intervient sur le composé moléculaire Ru( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) cristallisé comportant encore un riche environnement de ligands (début du premier pic), tout comme lorsque le résidu perd ses derniers ligands en fin de TPDE (deuxième pic).

D'une façon générale, les modèles réactionnels bâtis à partir de complexes moléculaires et visant à décrire ce qui se passe à la surface d'un catalyseur hétérogène sont d'une validité difficile à évaluer. Concernant la réaction d'hydrogénation de COT et COD, on dispose là d'un exemple où la réactivité du complexe moléculaire à l'état solide, la réactivité du cluster intermédiaire et aussi celle du ruthénium métallique sont identiques. Cette situation suggère que la TPDE de complexes moléculaires "modèles pour la catalyse", devrait pouvoir fournir d'intéressantes indications sur la qualité du modèle envisagé.

## 2. Décomposition thermique sous hélium

En flux d'hélium, le processus thermique de rupture des liaisons métal-ligand s'accompagne d'une hydrogénation partielle de COD et COT puisque la phase gazeuse contient 70% de cyclooctène et ne contient pas de cyclooctane. Ceci suppose qu'une partie des ligands constitue la source d'hydrogène et que celui-ci réagit sur des cycles oléfiniques encore liés au ruthénium. A la température où cette réaction se produit, au dessus de 150 °C, il y a alors rupture de la liaison métal-cyclooctène et élimination du cyclooctène dans la phase gazeuse, interdisant la formation ultérieure de cyclooctane. On peut donc estimer que la liaison ruthénium-cyclooctène n'est stable que jusqu'à 150 °C environ, alors que la liaison ruthénium-cyclooctadiène résiste jusqu'à 200 °C.

## 3. Réactivité du monoxyde de carbone

Le fait que le pic de TPR correspondant à la réaction d'hydrogénation de CO adsorbé sur un métal ne soit pas unique est souvent interprété comme une marque de l'existence de groupements méthoxy (CH<sub>3</sub>O) liés au support [5,10,11]. Les deux épaulements qui accompagnent le pic principal TPR indiquent que l'agrégat de Ru non supporté comporte trois types d'espèces hydrogénables après l'adsorption de CO à température ambiante et sous atmosphère d'hydrogène. Concernant la réaction d'hydrogénation de CO adsorbé sur Ru, un certain nombre de résultats concernant le ruthénium supporté ont été publiés (Tableau 5).

On constate que l'influence du support n'est pas négligeable puisque *T<sub>m</sub>* varie de 420 à 490 K pour 5% de Ru déposé respectivement sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub> [8]. Ceci rend

Tableau 5

Hydrogénation de CO adsorbé sur ruthénium

Masse échantillon mg	$\beta$ °C · min <sup>-1</sup>	Imprégnation % support	$T_{\text{ads}} \text{ CO}$ (°C)	$1 \frac{1}{2}^f$ (°C)	$T_i^g$ (°C)	$T_m^h$ (°C)	Réf.
100	60	1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	112 <sup>d</sup>	46-49	<sup>a</sup> 75	205	5
100	60	1% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27 <sup>d</sup>	51-56	<sup>a</sup> 75	242	5
300	5	5% SiO <sub>2</sub>	20 <sup>d</sup>	48	<sup>a</sup> 75	177	6
25	60	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 <sup>d</sup>	46	20	127	7
500	6	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 <sup>e</sup>	90	77	147	8
500	6	5% SiO <sub>2</sub>	20	86	82	217	8
-	60	5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34	75	40	197	28
100	90	0,8% SiO <sub>2</sub>	25	-	-	186	29
5	3,98	sans	25 <sup>d</sup>	38 <sup>b</sup>	30	76	<sup>i</sup>
5	5,95	sans	25 <sup>d</sup>	41 <sup>b</sup>	30	81,3	<sup>i</sup>
5	7,85	sans	25 <sup>d</sup>	45 <sup>b</sup>	30	85,1	<sup>i</sup>
5	9,67	sans	25 <sup>d</sup>	53 <sup>b</sup>	30	86,8	<sup>i</sup>
5	14,25	sans	25 <sup>d</sup>	60 <sup>b</sup>	30	91,8	<sup>i</sup>
5	18,74	sans	25 <sup>d</sup>	60 <sup>b</sup>	30	94,8	<sup>i</sup>
5	60	sans	25 <sup>d</sup>	-	30	110 <sup>c</sup>	<sup>i</sup>

<sup>a</sup> Valeurs estimées d'après les figures publiées. <sup>b</sup> Pic composite, donc largeur à mi-hauteur difficile à apprécier. <sup>c</sup> Valeur calculée à partir des valeurs  $E = 83,5 \text{ kJ}$ ;  $A = 9,7 \cdot 10^{-11} \text{ min}^{-1}$  et  $n = 1$ . <sup>d</sup> CO adsorbé sous hydrogène. <sup>e</sup> CO adsorbé sous pression réduite. <sup>f</sup> Largeur du pic à mi-hauteur. <sup>g</sup> Température de début de méthanation. <sup>h</sup> Température au maximum du pic. <sup>i</sup> Ce travail.

hasardeux des conclusions qui seraient avancées à partir de comparaisons effectuées entre systèmes supportés et non supportés.

Cependant, l'agrégat de Ru obtenu à partir de Ru( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)( $\eta^6$ -C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) se distingue par une basse température de début de méthanation et surtout une valeur de  $T_m$  largement inférieure à celles obtenues sur des échantillons de Ru supporté. L'énergie d'activation que nous avons obtenue, 83,5 kJ/mole, est à rapprocher de la valeur 84 kJ/mole calculée par Sen et Falconer [5] pour 1% de Ru sur alumine, de la valeur 80 kJ/mole pour des films de Ru déposés sur verre [12] et de 90,4 kJ/mole obtenu par Vannice [13] avec 1% de Ru sur alumine.

Lorsque l'hydrogénation de CO est menée en flux continu, l'agrégat de Ru présente une sélectivité qui varie avec la température d'une manière analogue à celle que l'on connaît habituellement [14]. Les proportions de méthane et d'hydrocarbures saturés augmentent avec la température. La composition du mélange réactionnel H<sub>2</sub> + CO influence la réactivité et la sélectivité. Dans le cas de Ru supporté [15,16] l'augmentation de la proportion d'hydrogène dans le mélange provoque un accroissement de l'activité catalytique et favorise la formation de méthane. Dans le cas de l'agrégat de Ru, avec l'augmentation du rapport H<sub>2</sub>/CO, nous observons le même effet amplifié en ce qui concerne la réactivité, mais un effet inverse pour la sélectivité en méthane. Ce dernier point est inattendu, et difficile à interpréter sur la base de ces simples observations.

La valeur de l'énergie d'activation de la réaction de formation de méthane, 116 kJ/mole, que nous avons obtenu dans ces conditions est légèrement plus élevée que les valeurs relevées sur des échantillons de ruthénium non supporté, 94,9 kJ/mole [17], 105 kJ/mole [12], ou supporté sur alumine ou silice, 101 kJ/mole [16,18,19].

D'abondants travaux montrent que l'activité spécifique n'est pas une propriété intrinsèque du métal. Elle dépend de la nature du support et aussi de la dispersion. Concernant le ruthénium, il est établi que l'accroissement de la dispersion conduit à une diminution de l'activité spécifique vis à vis de la réaction de méthanation.

L'agrégat que nous avons préparé à partir de Ru COD COT possède une faible dispersion (1,6%) et logiquement une forte activité spécifique,  $250 \cdot 10^{-3}$  moles/sec/site à  $250^\circ\text{C}$  avec un rapport  $\text{H}_2/\text{CO} = 10$ . Cette valeur est à rapprocher de  $193 \cdot 10^{-3}$  mesurée sur un catalyseur conventionnel préparé à partir de  $\text{RuO}_2$  hydraté [14] et ayant une dispersion très faible de 0,3%.

L'ensemble de ces observations montre que l'agrégat de Ru obtenu par décomposition chimique à basse température de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  ne possède pas de propriété inattendue vis à vis de la réaction d'hydrogénation du CO.

#### 4. Hydrogénation des oléfines

L'étude des propriétés de Ru utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, publiée par Don et Scholten [20] peut nous servir de point de comparaison, même s'il s'agit de Ru déposé sur  $\text{SiO}_2$ .

Concernant le cyclohexène on peut remarquer que les deux types de catalyseurs conduisent à la formation de cyclohexane et de benzène dans des proportions comparables. Par contre nous observons un effet "normal" d'augmentation du taux de conversion du cyclohexène avec l'élévation de la température, alors que ces auteurs font état d'un effet inverse qu'ils attribuent au fait que le cyclohexène est faiblement chimisorbé sur le ruthénium supporté.

Pour le 1,3-cyclohexadiène on retrouve dans les deux cas les phénomènes concurrents d'hydrogénation et de deshydrogénation, mais avec des proportions relatives de benzène, de cyclohexène et de cyclohexane qui ne sont pas identiques. Jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ , l'agrégat préparé à partir de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$  favorise la formation de cyclohexène au lieu de cyclohexane sur  $\text{Ru}/\text{SiO}_2$ . A toute température, la proportion de benzène est largement inférieure à celle observée sur le catalyseur supporté.

En l'absence de trace d'eau, l'hydrogénation du benzène conduit habituellement au cyclohexane sans formation de cyclohexène [21] et c'est bien ce que nous observons. Bien que nos conditions expérimentales soient sensiblement différentes de celles de Don et Scholten, il semble que l'agrégat de ruthénium ne soit que modérément actif car les taux de conversion restent très faibles à toutes les températures envisagées.

A l'inverse, les cycles à huit atomes de carbone  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  et  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  sont très facilement hydrogénés dès la température ambiante, puisque la conversion est totale en espèces saturées. Par contre, en phase homogène, sur Rh [22], Ru [22-24], Ir [25,26] ou Pt-Sn [27], une première étape d'hydrogénation partielle en cyclooctène s'observe systématiquement. Nous avons déduit de la TPDE en flux d'hélium que la liaison Ru-cyclooctène est stable jusqu'à  $150^\circ\text{C}$ , il n'est donc pas étonnant que l'hydrogénation à température ambiante conduise à un mélange d'espèces complètement hydrogénées.

#### Conclusion

En conclusion on peut dire que, s'il présente des petites différences de comportement par rapport à un catalyseur classique, l'agrégat de ruthénium qui tire son

originalité de son mode d'obtention par décomposition de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ , à température modérée et en présence d'hydrogène, ne révèle pas de propriété réellement inhabituelle. Toutefois la TPDE de composés organométalliques en atmosphère réactive constitue une approche intéressante de la réactivité métal-substrat, étape fondamentale dans l'étude de la catalyse hétérogène.

## Remerciements

Nous remercions G. Chung et Y.S. Huang pour la fourniture des échantillons de  $\text{Ru}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\eta^6\text{-C}_8\text{H}_{10})$ .

## Bibliographie

- 1 D. Labroue, R. Pince et R. Quéau, *J. Organomet. Chem.*, 249 (1983) 405.
- 2 D. Labroue, R. Pince et R. Quéau, *J. Organomet. Chem.*, 306 (1986) 251.
- 3 P. Pertici, G. Vitulli, M. Paci et L. Porri, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1961.
- 4 T. Mori, H. Masuda, H. Imai et Y. Murakami, *Nippon Kagaku Kaishi*, 11 (1979) 1449.
- 5 B. Sen et J.L. Falconer, *J. Catal.*, 113 (1988) 444.
- 6 H. Miura et R.D. Gonzalez, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 1577.
- 7 G.C. Low et A.T. Bell, *J. Catal.*, 57 (1979) 397.
- 8 K. Fujimoto, M. Kameyama et T. Kunugi, *J. Catal.*, 61 (1980) 7.
- 9 B. Chaudret et R. Poilblanc, *Organometallics*, 4 (1985) 1722.
- 10 P.G. Gluca, K.M. Bailey et J.L. Falconer, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 4474.
- 11 J.L. Robin et E. Marucchi-Soos, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 2885.
- 12 Z. Schay et L. Guzzi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78 (1982) 1911.
- 13 M.A. Vannice, *J. Catal.*, 50 (1977) 228.
- 14 D.L. King, *J. Catal.*, 51 (1978) 386.
- 15 M.N. Kalaï et A. Ghorbel, *J. Soc. Chim., Tunisie*, 2 (1987) 9.
- 16 M.A. Vannice, *J. Catal.*, 37 (1975) 449.
- 17 I. Rodriguez-Ramos, F. Rodriguez-Reinoso, A. Guerrero-Ruiz et J.D. Lopez-Gonzalez, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 36 (1986) 67.
- 18 R.A. Della Betta, A.G. Piken et M. Shelef, *J. Catal.*, 35 (1974) 35.
- 19 J.G. Ekerdt et A.T. Bell, *J. Catal.*, 58 (1979) 170.
- 20 M.G. Schoenmaker-Stolk, J.W. Verwijs, J.A. Don et J.J.F. Scholten, *Appl. Catal.*, 29 (1987) 73.
- 21 J.A. Don et J.J.F. Scholten, *Faraday Discuss.*, 72 (1982) 145.
- 22 A. Spencer, *J. Organomet. Chem.*, 93 (1975) 389.
- 23 M.O. Albers, E. Singleton et M.M. Vinet, *J. Mol. Catal.*, 34 (1986) 235.
- 24 M. Airoidi, G. Deganello, G. Dia et G. Gennaro, *Inorg. Chim. Acta*, 68 (1983) 179.
- 25 C.U. Pittman Jr, S.E. Jacobson et H. Hiramoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 4774.
- 26 M. Gardano, P. Giannocaro et M. Rossi, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 389.
- 27 S.S. Jewur, J. Rajaram et J.C. Kuriacose, *J. Sci. Indus. Res.*, 33 (1974) 651.
- 28 J.G. McCarty et H. Wise, *Chem. Phys. Lett.*, 61 (1979) 323.
- 29 E. Zagli et J.L. Falconer, *J. Catal.*, 69 (1981) 1.