

ESPECES MULTILIEES (C-O SUR Ni/SiO₂) DANS LA CHIMISORPTION DE CO



(Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃, Co, Pd/SiO₂)

J.P. HINDERMANN, R. KIEFFER, A. KIENNEMANN, R. EL BACHA⁺, M. PRIMET⁺⁺ et A. DELUZARCHE

Laboratoire de Chimie Organique Appliquée, Associé au CNRS,
 Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, 67008 STRASBOURG France

⁺Université Libanaise, BEYROUTH Liban

⁺⁺Institut de Recherches sur la Catalyse, 69626 VILLEURBANNE France

The application of chemical trapping to chemisorbed CO has led to the characterization of multibonded species (C-O or C⁻) on Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Co, Co/Al₂O₃ and of a bridged form on Pd/SiO₂. A structure like (proposed by Muetterties) is in good agreement with infrared and magnetic studies of CO chemisorption on Ni/SiO₂.

L'étude de la chimisorption de CO sur métaux par spectrographie infra-rouge a conduit aux attributions suivantes : 2130 à 2100 cm⁻¹ (formes linéaires), 2000 à 1800 cm⁻¹ (formes pontées), 1880 - 1650 cm⁻¹ (formes "multiliées")¹. Pour les espèces où le carbone est triplement lié (clusters) l'absorption se situe entre 1800 et 1650 cm⁻¹, 2-6 (1800 cm⁻¹ Rh₆(CO)₁₆³, 1746 cm⁻¹ pour un cluster du fer⁶).

Un résultat important a d'autre part été obtenu par Martin, Primet et Dalmon⁷ : mise en évidence de Ni₄CO sur Ni/SiO₂ par étude magnétique, une absorption infra-rouge se situant à 1820-1830 cm⁻¹.

Une telle structure peut être interprétée en terme de celle postulée par Muetterties⁸ L'adsorption de CO serait alors parallèle à la surface. Cette possibilité a été envisagée⁹ (Ni), retenue (Ni)¹⁰, et avec de plus des liaisons métal carbone et métal oxygène (Os)¹¹.

Pour préciser la structure de Ni₄CO nous avons appliqué en particulier à Ni/SiO₂ la méthode de piégeage chimique que nous avons développée¹².

Le carbone dans des entités telles que se comporte comme s'il présentait un caractère amphotère, soit que ce soit réellement le cas (carbone compris entre un oxygène plutôt négatif et un métal plutôt positif) soit que dans un premier stade, le réactif

électrophile utilisé (RI par exemple) donne un alkylmétal (réactif nucléophile). Cette dernière possibilité ayant été envisagée pour un fer carbonyle¹³. La littérature est relativement abondante sur ce caractère du carbone de $\overset{\text{R}}{\text{C}}=\text{O}$: caractère donneur d'ion hydruure de $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ ¹⁴⁻¹⁹, attaque de $\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ par H^+ ^{14,15,18-20} par des hydruures²¹⁻²³ par RI²⁴. Dans notre cas nous avons utilisé ICH_3

TABLEAU I

Catalyseurs	Ether obtenu avec	Chromatographie en phase gazeuse
	ICH_3	(CPG) Phases stationnaires utilisées
Ni/SiO ₂	tBuOMe	A,B,C
Ni/Al ₂ O ₃	tBuOMe	B,C
Co	tBuOMe	B,C
Co/Al ₂ O ₃	tBuOMe	B,C

Résultats négatifs : a) Ni/SiO₂ réduit par H₂ puis pollué avec O₂ avant addition de CO et de l'agent méthyant ;

b) Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Co/Al₂O₃ réduit par H₂, puis pompage 1 h avant addition de CO et de l'agent méthyant ;

Résultats positifs : c) Ni/SiO₂, Ni/Al₂O₃, Co, Co/Al₂O₃ réduit par H₂ puis pompage de 24 h (400°C, 10⁻⁴ mm Hg) avant addition de CO et de l'agent méthyant ;

d) Ni/SiO₂, mêmes conditions que (c) mais pompage de CO (10 mn) pour éliminer le CO gazeux.

L'obtention de tBuOMe est en accord avec les structures $\text{C}-\text{O}$ ou $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{O}$ (ou avec ces deux formes en équilibre).



Dans le cas de Ni/SiO₂, la mise en évidence de Ni₄CO⁷ et nos résultats nous conduisent à proposer la structure $\text{C}-\text{O}$ (éventuellement en équilibre avec $\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{O}$). Les résultats infra-rouge (1820-1830 cm⁻¹) sont un peu plus élevés que ceux de la littérature (1650-1800 cm⁻¹) mais les fréquences de CO augmentent en passant d'un cluster à un métal⁷.

Sur Pd/SiO₂ nos essais (ICH_3) nous ont conduits avec une faible sensibilité à CH_3COCH_3 ce qui est interprétable par une structure pontée (CPG, conditions B). Sur Ni/SiO₂ l'essai est négatif. Ce résultat peut être dû à une désorption préférentielle par le réactif de l'espèce pontée.

$\begin{array}{c} \text{C-O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \end{array}$ (Ni_4CO) est plus stable thermodynamiquement que le mélange de formes linéaires et pontées (nous pensons que la création d'une liaison forte oxygène métal y contribue). Correspondant à une forme énolique $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{M} \end{array}$ cette entité peut orienter vers CH_4 : via $\text{Ni}_3\text{C}_{\text{sup}}^7$ et aussi d'une manière possible via $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réacteur : verre¹². Le capuchon à jupe rabattable est protégé par un robinet (rotaflow TF6/13).

Catalyseurs :

Ni/SiO_2 , 15 g SiO_2 (Degussa Aerosol 200), 7 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$, 200 ml H_2O ;
 $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 50 g Al_2O_3 (Merck 1095), 24,6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $6\text{H}_2\text{O}$, 50 ml H_2O ;
 Pd/SiO_2 , 4 g SiO_2 , 0,68 g PdCl_2 , 20 ml (HCl concentré, H_2O) (50/50).

Les solutions sont évaporées sous vide (trompe à eau) dans un évaporateur rotatif. On calcine ensuite à 600°C , 24 H (400°C pendant 1 H pour Pd/SiO_2).

Réduction : 1 g de catalyseur. On réduit (H_2) pendant 1 H à 400°C (Pour Pd/SiO_2 0,3 g de catalyseur à 500°C pendant 18 H).

Co (de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$), 2,9 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sont décomposés dans le réacteur (t° élevée de 200 à 400°C en 10 H, P 10^{-4} mm de Hg).

Elimination de H_2 : (cas de Ni/SiO_2 , $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd/SiO_2). Pour Pd/SiO_2 pompage de 5 H à 500°C , P 10^{-4} mm Hg. Pour les autres catalyseurs, pompage de 24 H à 400°C P 10^{-4} mm Hg, un pompage de 1 H à 400°C est insuffisant : absence de $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$ à la révélation.

Introduction de CO : A travers le capuchon (t° 170°C pour les catalyseurs au cobalt, 120°C pour les catalyseurs au nickel).

Révélation :

Réactif ICH_3 : 1 ml de réactif est introduit à travers le capuchon (t° 170° pour le cobalt, 120° pour le nickel).

Détection en chromatographie en phase gazeuse

Conditions : Ionisation de flamme. Colonnes : verre, diamètre 6 mm, t° ambiante, longueur (mètre) : A = 6, B = 4, C = 2, gaz vecteur : A N_2 , B et C He, t° injecteur et détecteur : A 100°C , B et C 200°C . Phases stationnaires et supports : A Tricyanoéthoxypropane 10% sur chromosorb W, B Bentone 34 5% et phtalate de dinonyle 5% sur chromosorb HP, C Reoplex 400 10% sur chromosorb WAW.

Aspect quantitatif. Environ 10^{-8} mole de t.BuOMe par g. de Ni/SiO₂.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) N. SHEPPARD et T.T. NGUYEN, Adv. Infrared, Raman Spectroscopy, Ed. V, 67 (1978).
- 2) P. CHINI, G. LONGONI et V.G. ALBANO, Adv. Organomet. Chem., 14, 285 (1976).
- 3) E.R. COREY, L.F. DAHL et W. BECK, J. Am. Chem. Soc., 85, 1202 (1963).
- 4) E.W. ABEL et F.G.A. STONE, Q. Rev. Chem. Soc., 23, 325 (1969).
E.W. ABEL et F.G.A. STONE, ibid., 24, 498 (1970).
- 5) J.S. BRADLEY, G.B. ANSELL et E.W. HELL, J. Am. Chem. Soc., 101, 7417 (1979).
- 6) H.A. HODALI et D.F. SHRIVER, Inorg. Chem., 18, 1237 (1979).
- 7) G.A. MARTIN, M. PRIMET et J.A. DALMON, J. Cat., 53, 321 (1978).
- 8) E. MUETTERTIES et J. STEIN, Chem. Rev., 79, 479 (1979).
- 9) J.C. HARBERTS, A.F. BOURGONJE, J.J. STEPHAN et V. PONEC, J. Cat., 47, 92 (1977).
- 10) W. ENGLERT, W. HERLAND, E. TAGLAUER et D. MENZEL, Surf. Sci., 83, 243 (1979).
- 11) Y. FUKUDA et J.W. RABALAS, Chem. Physics Letters, 76, 47 (1980).
- 12) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN et R. KIEFFER, J. Chem. Research, S 72, M 934 (1981).
- 13) J.P. COLLMAN, S.R. WINTER et D.R. CLARK, J. Am. Chem. Soc., 94, 1738 (1972).
- 14) C.P. CASEY et S.M. NEUMANN, J. Am. Chem. Soc., 100, 2544 (1978).
- 15) C.P. CASEY et S.M. NEUMANN, J. Am. Chem. Soc., 98, 5395 (1976).
- 16) J.A. GLADYSZ, G. WILLIAMS, W. TAM et D.L. JOHNSON, J. Organomet. Chem., C₁, 140 (1977).
- 17) J.A. GLADYSZ et J.C. SELOVER, Tetrahedron Lett., 319 (1978).
- 18) J.A. GLADYSZ et W. TAM, J. Am. Chem. Soc., 100, 2545 (1978).
- 19) J.A. GLADYSZ et J.H. MERRIFIELD, Inorg. Chim. Acta Lett., 30, L317 (1978).
- 20) J.P. COLLMAN et S.R. WINTER, J. Am. Chem. Soc., 95, 4089 (1973).
- 21) C.P. CASEY, M.A. ANDREWS et J.E. RUIZ, J. Am. Chem. Soc., 101, 741 (1979).
- 22) W. TAM, W.K. WONG et S.A. GLADYSZ, J. Am. Chem. Soc., 101, 1589 (1979).
- 23) C.P. CASEY, M.A. ANDREWS, D.R. Mc ALISTER et J.E. RUIZ, J. Am. Chem. Soc., 102, 1927 (1980).
- 24) J.P. COLLMAN, S.R. WINTER et D.R. CLARK, J. Am. Chem. Soc., 94, 1788 (1972).
- 25) A. DELUZARCHE, J.P. HINDERMAN et R. KIEFFER, Tetrahedron Letters, 2787 (1978).

(Received in France 10 July 1981)