

Etude Théorique de l'Adsorption de Molécules Organiques sur des Surfaces d'Oxydes Métalliques

M. Castellà-Ventura (LADIR) en collaboration avec E. Kassab (LCT)

cadre de l'étude

En raison de leurs **propriétés acides de surface**, les matériaux microporeux de type **oxydes métalliques** revêtent un intérêt considérable en catalyse hétérogène, où ils jouent un rôle essentiel dans de nombreux procédés acido-catalytiques. L'étude de leur acidité est donc primordiale pour mieux comprendre ces mécanismes réactionnels.

L'étude par **spectrométrie vibrationnelle de molécules organiques adsorbées** (sondes) à la surface de ces matériaux renseigne simultanément sur l'acidité de surface (au sens de Lewis ou de Brønsted) et sur leur structure microporeuse (distance entre les sites actifs de surface). Cependant la complexité des spectres vibrationnels observés rend nécessaire une **étude théorique simultanée** des spectres afin de pouvoir interpréter les résultats expérimentaux.

Ainsi, le travail proposé ici consiste à caractériser les **propriétés acido-catalytiques** de certains **oxydes métalliques simples** (alumine, silice) et **mixtes** (aluminosilicates ou zéolithes) en étudiant la réactivité de quelques composés organiques (amines, molécules aza-aromatiques,...) adsorbées à leur surface à l'aide de méthodes théoriques.

méthodes d'étude

Premièrement, dans le cadre du **modèle d'agrégat**, l'objectif est de :

- décrire la **réactivité des molécules adsorbées** sur les sites acides de Lewis ou de Brønsted des surfaces oxydo-métalliques (transfert de proton, réactions d'addition, de fragmentation,...)
- étudier les **complexes de physi- et de chimisorption**
- déterminer les **spectres vibrationnels** des molécules à l'état adsorbé au sein des complexes de physi- ou chimisorption et les comparer à leurs spectres à l'état isolé.

Deuxièmement, dans le cadre des **méthodes de calcul périodiques ou mixtes (MM/QM)**, l'objectif est d'étudier les **effets non-locaux** sur les caractéristiques énergétiques et vibrationnelles des espèces impliquées dans l'adsorption.

A terme, cette étude permettra :

- d'une part, de déterminer une **échelle d'acidité des surfaces oxydo-métalliques** et une **échelle de basicité des molécules adsorbées**,
- et d'autre part, d'établir une **corrélation entre les caractéristiques énergétiques et vibrationnelles** des espèces impliquées dans les processus de physi- ou chimisorption.

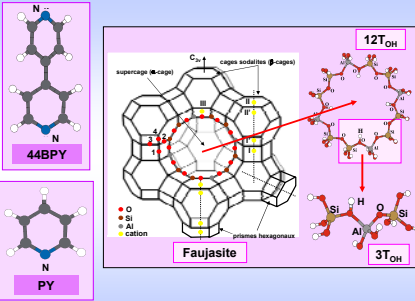
Etude Théorique de l'Adsorption de Molécules Aza-Aromatiques sur les Sites de Brønsted de Surfaces zéolithiques

L'étude porte sur l'interaction entre les **molécules aza-aromatiques M** (pyridine (PY), 2,2'- et 4,4'-bipyridines (22BPY et 44BPY)) et un site acide de Brønsted d'une **surface d'oxyde métallique (ZOH)** simulée par des **agrégats zéolithiques** $Al_2Si_2O_7H_4$ ($n=2 \rightarrow 3T_H$, $n=10 \rightarrow 3T_{OH}$) et $Al_2Si_4O_{10}H_{12}$ ($n=12 \rightarrow 12T_H$, $n=36 \rightarrow 12T_{OH}$). Les interactions surface-adsorbat sont de nature **acido-basique**. La pyridine est une molécule monodentate, alors que les bipyridines sont des systèmes **bidentates** permettant de caractériser simultanément plus d'un site actif.

Nous avons également étudié le complexe bidentate formé lors de l'intercalation de 44BPY entre deux sites acides de Brønsted dans une **cavité zéolithique simulée par deux agrégats 3T_{OH}**.

Il s'agit :

- d'une part, à **décrire l'interaction intermoléculaire** entre la surface d'oxyde métallique et la molécule adsorbée M, et le **chemin réactionnel** de l'éventuel transfert de proton du site acide de ZOH vers la molécule basique M et
- d'autre part, à **déterminer les spectres vibrationnels** de la molécule neutre M ou de sa forme protonée MH⁺ au sein des complexes de physi- ou de chimisorption et de les comparer aux spectres des espèces libres M.



méthodes d'étude

Méthodes : DFT au niveau **B3LYP**

Bases : **6-31+G*** pour les complexes M/ZOH 3T_H, 3T_{OH} et 12T_H
6-31G* pour les complexes M/ZOH 12T_{OH}

Programmes : GAUSSIAN03

- optimisation de géométrie complète (sauf gel partiel de certains angles faisant intervenir les hydrogènes terminaux des agrégats)
- énergie électronique
- constantes de force pour les déplacements cartésiens → fréquences harmoniques

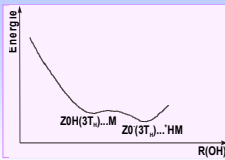
Pour toutes les espèces étudiées,

- les **structures des réactants**, des complexes, des états de transition, des produits sont déterminées,
- les **énergies d'absorption**, d'**activation** et de **réaction** des complexes sont calculées,
- le **transfert de proton** du site acide hydroxyle de Brønsted de la surface vers l'azote de la molécule adsorbée est caractérisé,
- les **spectres vibrationnels** des molécules adsorbées sont analysés et comparés à ceux des molécules libres.

caractéristiques énergétiques

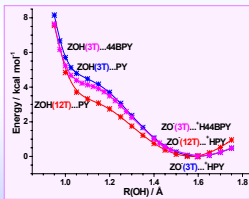
Deux complexes peuvent être prédits :

- un **complexe à liaison hydrogène ZOH...M**
- un **complexe zwitterionique ZO⁻...MH⁺**



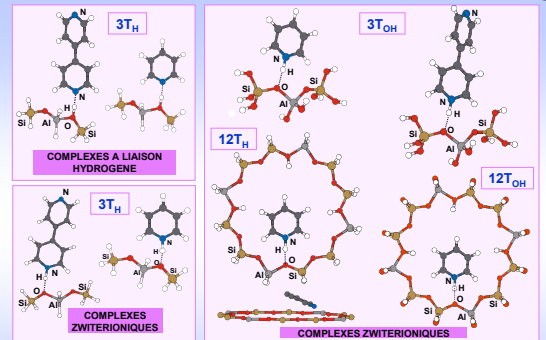
Les caractéristiques énergétiques sont définies par :

- L'**énergie d'adsorption E_{ads}** : $E_{ads} = E(ZO \cdots M) - [E(ZOH) + E(M)]$
- L'**énergie d'activation E_{act}** : $E_{act} = E(ZO \cdots H \cdots M) - E(ZOH \cdots M)$
- L'**énergie de réaction E_{reac}** : $E_{reac} = E(ZO \cdots MH) - E(ZOH \cdots M)$



	E(ZOH...M) [E _{ads}] / kcal mol ⁻¹	E(ZO ⁻ ...MH) [E _{act} +E _{reac}] / kcal mol ⁻¹
PY / 3T _H	-16.6	-17.2
44BPY / 3T _H	-16.3	-16.7
PY / 3T _{OH}	—	~ -22.5
44BPY / 3T _{OH}	—	~ -22.0
3T _{OH} /44BPY/3T _{OH}	—	~ -37.7
PY / 12T _H	—	-24.2 (-27.5)
PY / 12T _{OH}	—	(-23.3)

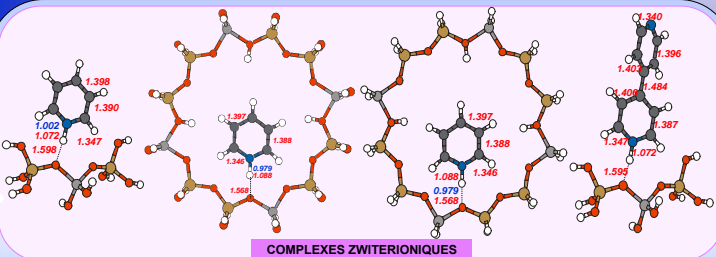
Energies par rapport à E(ZOH) + E(M) calculées en B3LYP/6-31+G* (6-31G*).



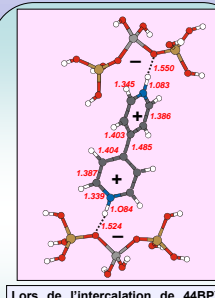
L'interaction de M avec 3T_H et 12T_{OH} est caractérisée par deux minima, un complexe à liaison hydrogène et un complexe zwitterionique plus stable, séparés par une faible barrière.

L'interaction de M avec 3T_{OH} et 12T_H est caractérisée par un seul minimum correspondant à un **complexe zwitterionique**. Le complexe à liaison hydrogène est instable.

caractéristiques géométriques

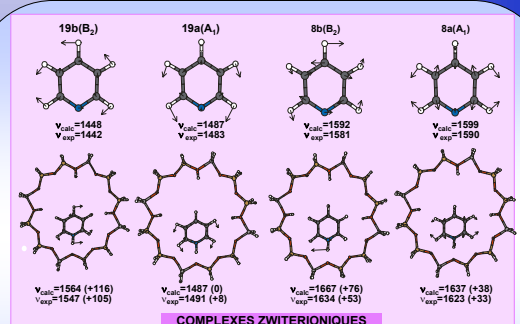


La structure géométrique du cycle pyridyl neutre de 44BPY (non impliqué dans l'adsorption) n'est pas modifiée, celles de PYH⁺ et du cycle pyridinium de 44BPYH⁺ impliqués dans l'adsorption sont légèrement modifiées.



Lors de l'intercalation de 44BPY entre deux sites actifs de Brønsted dans une cavité zéolithique simulée par deux agrégats 3T_{OH}, le calcul met en évidence la formation du **cation diprotoné 44BPYH₂²⁺**, en accord avec les résultats expérimentaux.

caractéristiques vibrationnelles



Les fréquences et les déplacements des fréquences calculées des molécules adsorbées sont peu sensibles à la taille et à la forme des agrégats zéolithiques. Les interactions responsables des propriétés vibrationnelles sont essentiellement de **nature locale**. Dans les complexes zwitterioniques, les fréquences des modes vibrationnels d'élongation des liaisons du cycle **19b**, **8b** et **8a** sont les plus affectés lors de l'adsorption, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

conclusion

L'analyse des résultats obtenus conduit aux conclusions suivantes :

- Les énergies d'adsorption de PY et de 44BPY sur le site de Brønsted de la surface sont ~ identiques : **l'interaction est essentiellement localisée entre le cycle de la molécule le plus proche de la surface et le site actif de l'agrégat**.
- Le proton du site OH se transfère facilement vers l'azote de l'adsorbat. Le chemin de transfert de proton est caractérisé, soit par **deux minima** correspondant à un **complexe à liaison hydrogène** et à un **complexes zwitterionique** plus stable séparés par une faible barrière, soit par un **seul minimum** correspondant à un **complexe zwitterionique**.
- Les fréquences de la plupart des modes vibrationnels du cation MH⁺ dans le complexe zwitterionique sont affectées par rapport à celles de la molécule libre M, en particulier les modes d'élongation des liaisons du cycle **19b**, **8b** et **8a**.