

Les modèles chimiques de la fixation de l'azote

par F. Billiau et E. Saïto

(Département de physico-chimie, Section chimie moléculaire, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 91191 Gif sur Yvette.)



F. Billiau

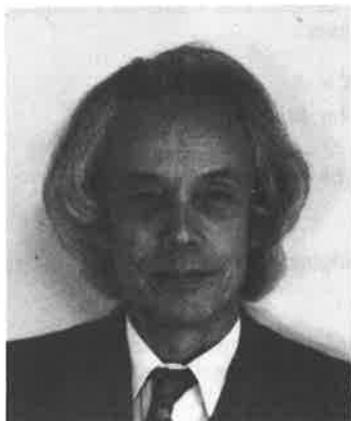
La fixation de l'azote est un problème tellement vaste qu'il peut être abordé sous différents aspects (chimie, biologie, génétique, ...). Après quelques rappels succincts des travaux sur la fixation biologique de l'azote et non sans en avoir souligné toute l'importance, nous donnerons une vue d'ensemble relativement détaillée des différents axes de recherches sur la chimie des complexes de métaux de transition formés avec le diazote et qui ont permis le développement des différents « modèles chimiques » qui existent à l'heure actuelle. Malgré la complexité de cette chimie, il n'en demeure pas moins que ce domaine ne cesse de connaître un intérêt grandissant, tant en recherche fondamentale qu'appliquée, étant donné l'importance, dans le contexte actuel, des problèmes énergétiques mondiaux et de la crise de la faim dans le monde.

1. Introduction

Le problème de la fixation de l'azote est devenu, sans aucun doute, l'un des sujets les plus vastes et les plus intrigants de la chimie des organométalliques. C'est aussi un domaine en pleine évolution. Le propos de cet article n'est pas de décrire de façon exhaustive la chimie des complexes du diazote, mais plutôt de présenter au lecteur non averti une vue d'ensemble assez concise des principaux modèles chimiques, leurs apports mais aussi leurs limites. Après un bref aperçu historique, nous nous limiterons essentiellement aux travaux de ces cinq dernières années qui ont énormément contribué à faire progresser les connaissances sur la structure et la réactivité des complexes de métaux de transition formés avec le diazote.

A l'origine, ce sont les recherches des biologistes qui ont stimulé celles des chimistes. En effet, dans la nature, certaines bactéries dites « libres » telles que les bactéries photosynthétiques bleues vertes (ex. *Plectonema*, *Gloeocapsa*) (1) ou qui vivent en symbiose dans les nodules des racines des plantes (ex. *Rhizobium*) (2) peuvent fixer l'azote atmosphérique et le transformer en NH_3 qui est ensuite utilisé pour la synthèse des protéines végétales et animales. L'enzyme responsable de la fixation biologique de l'azote, la « nitrogénase », a été isolée pour la première fois en 1960 (3). Elle est constituée de 2 protéines distinctes, l'une contenant du Fe et du Mo, l'autre contenant du Fe comme seul métal de transition. En présence d'agents réducteurs comme le pyruvate et de sources d'énergie telles que l'adénosine triphosphate (ATP), cette enzyme est capable de réduire la triple liaison de l'azote (énergie de dissociation = 225 kcal/mole) en donnant NH_3 et aussi N_2H_4 selon des travaux récents (4). Le mécanisme enzymatique par lequel le diazote est réduit en NH_3 est loin d'être clair (5) : on suppose que la protéine de Fe serait réduite par transfert des électrons provenant du pyruvate, puis s'associerait avec l'ATP et Mg^{++} pour former un complexe de potentiel redox plus grand. La protéine Fe-Mo fixerait le diazote sur l'un de ses sites, probablement le molybdène (état d'oxydation inconnu), et réagirait ensuite avec la protéine Fe-Mg-ATP pour former le complexe de l'enzyme nitrogénase. Le diazote serait ensuite réduit en NH_3 par transfert des électrons du complexe nitrogénase et addition des protons du milieu.

A l'heure actuelle, le but des chimistes est d'essayer d'obtenir des informations de base qui permettraient, à partir de modèles chimiques relativement plus simples, de mieux comprendre le



E. Saïto

fonctionnement de la nitrogénase et parallèlement de trouver des catalyseurs pour la synthèse d'amines ou de produits organo-azotés. Dans le contexte actuel, la possibilité de disposer d'une autre voie de synthèse de NH₃ est très attrayante, car le procédé Haber, qui nécessite des températures de 400 à 500 °C et des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères, devient de plus en plus onéreux.

Devant l'importance croissante des problèmes démographiques et économiques, ces dernières années ont vu s'intensifier les recherches sur la fixation de l'azote, tant dans le domaine biologique que chimique. De nombreuses publications (6-10) sont apparues sur ce sujet d'actualité qui se voit maintenant inscrit dans les programmes prioritaires de recherches de nombreux pays (11).

En 1960, Orgel (12) avait prédit sur des bases théoriques l'existence de complexes contenant le diazote comme ligand. Pourtant ce n'est qu'en 1965 qu'Allen et Senoff (13) isolent le premier complexe diazoté de ruthénium [Ru(NH₃)₅N₂]²⁺. Dans les années qui suivirent un grand nombre de complexes diazotés, formés avec des métaux de transition tels que : Os (II), Rh (I), Fe (II), Ni (0) furent synthétisés. Un bref résumé de leurs études fera l'objet du deuxième chapitre. Nous verrons dans le troisième chapitre que le diazote peut être réduit en N₂H₄ et en NH₃ en milieux aqueux ou aqueux alcoolique en présence d'hydroxydes de Ti (II), Cr (II), V (II) et Mo (II). Si ces systèmes sont, *a priori*, intéressants, à cause de leurs comportements qui semblent montrer l'existence de beaucoup de

similitudes avec le centre actif de la nitrogénase (dégagement d'hydrogène, effet inhibiteur de CO, réduction de l'acétylène en éthylène), en revanche, l'étude des mécanismes réactionnels y est très difficile étant donné l'instabilité des espèces intermédiaires qui interviennent dans les différentes étapes de la réduction de ces systèmes.

Les apports les plus marquants concernent, sans aucun doute, la découverte récente (1974) des réactions de protonation du diazote coordonné à des complexes bien définis de métaux de transition (W, Mo, Zr, Ti) pour donner NH₃ et N₂H₄, et que décrit le quatrième chapitre.

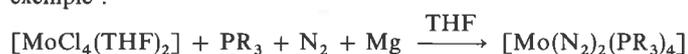
Enfin, une description des différentes hypothèses concernant les mécanismes de réaction du diazote en présence de certains ions de métaux de transition légers (groupe IV, V et VI) sera plus particulièrement présentée dans le cinquième chapitre.

En conclusion, nous essayerons de dégager quelques tendances futures de ce domaine très riche qui ne cesse de connaître un intérêt grandissant depuis ces dernières années, tant en recherche fondamentale qu'appliquée.

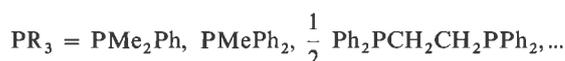
« La fixation de l'azote », qui regroupe aujourd'hui des centaines d'équipes de chercheurs appartenant à des disciplines scientifiques variées (chimie, biochimie, génétique, ...), est un problème vital dont l'enjeu peut être capital pour l'avenir mondial.

2. Synthèse et caractérisation des complexes diazotés

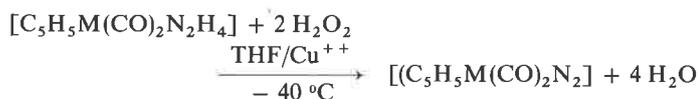
La synthèse des complexes diazotés se fait généralement à partir d'un complexe de coordination métallique et d'un agent réducteur, sous atmosphère d'azote et à température ambiante (9); par exemple :



où THF = tétrahydrofuranne et



Elle peut se faire plus rarement par oxydation à partir d'un complexe d'hydrazine (14-15) :



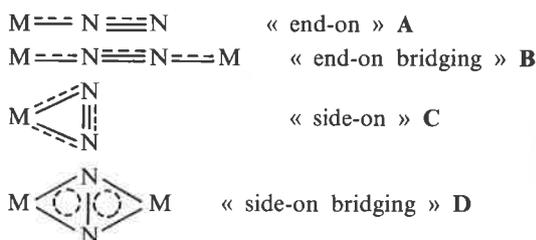
où M = Mn, Re.

Tableau 1.

Complexe	Couleurs	Solvant	Stabilité	Référence
[Ru ^{II} (NH ₃) ₄ (N ₂) ₂] ²⁺	jaune	H ₂ O	instable à temp. ambiante	(16)
[OS ^{II} (NH ₃) ₃ N ₂] ²⁺	jaune	H ₂ O	stable à l'air et en solution	(17)
[(PPh ₃) ₃ Co] ₂ N ₂	rouge sombre	toluène-éther	stable en l'absence d'air.	(18)
Co(H)(N ₂)(PMePh ₂) ₃	brun	toluène	Se décompose entre 100-150 °C	(19)
Ir(N ₂)Br(PPh ₃) ₂	jaune	benzène	stable en l'absence d'air	(20)
Fe(H) ₂ N ₂ (PPh ₃) ₃	jaune	benzène	stable à l'air	(21)
ReCl(N ₂)(PMe ₂ Ph) ₄	jaune pâle	CHCl ₃	stable à l'air sec	(22)
C ₅ H ₅ Re(CO) ₂ N ₂	jaune	C ₆ H ₆ , THF	très stable	(22)
<i>trans</i> [Mo(N ₂) ₂ (Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂) ₂]	orange	faiblement soluble dans C ₆ H ₆ , THF ou acétone	modérément stable à l'air	(14b)
<i>cis</i> [W(N ₂) ₂ (PMe ₂ PH) ₄]	jaune	C ₆ H ₆	modérément stable à l'air	(23)
N ₂ [Ni(P)(C ₆ H ₁₁) ₃] ₂	rouge	soluble dans C ₆ H ₆	modérément stable à l'air	(24)
[(C ₅ (CH ₃) ₅) ₂ Ti] ₂ N ₂	bleu foncé	toluène, hexane	existe en solution seulement à - 80 °C	(25)
(C ₅ H ₅) ₂ TiN ₂]	bleu foncé	benzène	existe en solution seulement dans le domaine 20-25 °C	(26)

Dans le tableau 1, nous avons rassemblé quelques exemples de complexes du diazote avec leurs caractérisations.

Les différents modes de coordination du diazote dans ces complexes mono- ou binucléaires sont, soit « end-on » comme dans le cas des complexes métalliques de CO, soit « side-on » comme dans le cas des complexes d'oléfines :



La très grande partie des complexes diazotés connus jusqu'à présent sont exclusivement de type A ou B. Les distances N-N sont

très peu différentes ($d = 1,10$ à $1,12 \text{ \AA}$) de celles de N_2 libre ($d = 1,0975 \text{ \AA}$) (27-29). Il n'existe, actuellement, que trois exemples de complexes dans lesquels la coordination du diazote serait de type « side-on » (30-32). La distance N-N y est beaucoup plus grande ($1,35 \text{ \AA}$).

On observe généralement une diminution de la fréquence de vibration infrarouge caractéristique du diazote dans ces complexes (33) (qui se trouve dans le domaine $1\ 900\text{-}2\ 200 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à celle de l'azote libre actif en Raman ($\nu(\text{N} \equiv \text{N}) = 2\ 300 \text{ cm}^{-1}$) et qui est due à l'affaiblissement de la liaison N - N. La haute intensité de ces bandes infrarouge peut être reliée au caractère polaire du diazote coordonné à l'ion métallique.

La liaison métal-azote est établie par le transfert des électrons de l'orbitale remplie $3\sigma_g$ du diazote vers les orbitales d vides du métal (précisément celles de type σ : c'est-à-dire les orbitales d_{z^2} , s et p_z) pour former la liaison σ (figure 1). La densité électronique sur le métal est réduite par la rétrocession ou « back-bonding » des électrons des orbitales d remplies du métal (précisément celles de type π , c'est-à-dire les orbitales d_{xz} et d_{yz}) vers les plus basses orbitales moléculaires non occupées $1\pi_g^*$ du diazote (figure 2). Des schémas d'orbitales montrent qu'il y a un meilleur recouvrement dans le cas d'une coordination « end-on », ce qui explique la stabilité plus grande de ce type de complexes par rapport aux mêmes complexes « side-on ». Sur la base de diagrammes de corrélation, Hoffman et coll. (34) arrivent aux mêmes conclusions. Des calculs « ab-initio » récents sur des complexes diazotés de Fe, Co, Ni et Ti montrent également que dans ces cas la coordination « end-on » est plus favorisée que la coordination « side-on » (35).

La nature des coligands autour de l'ion métallique affecte de façon sensible la force de la liaison métal-azote. Les coligands donneurs π augmentent le transfert des électrons du métal vers le diazote (36)

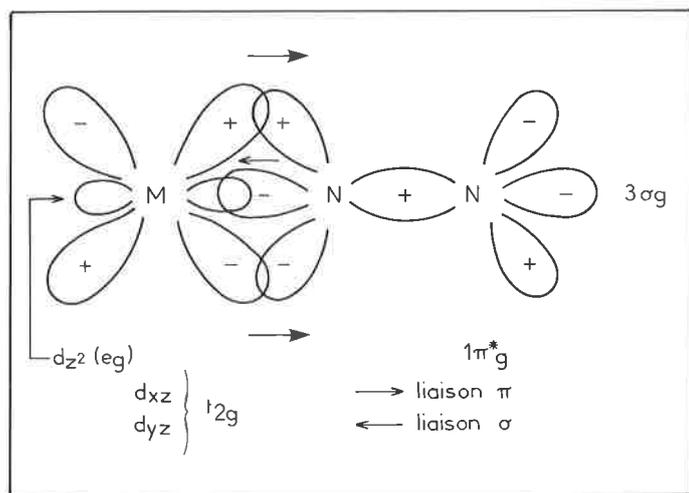


Figure 1.

3. Réduction du diazote en milieu protique

Les travaux de Shilov ont montré que les métaux de transition légers dans de bas états d'oxydation [Ti (II), Mo (III), V (II), Cr (II)] et en présence de ligands liés par l'oxygène catalysent la réduction du diazote en NH_3 (39-40). Les composés d'autres métaux de transition sont inactifs. Bien qu'il soit impossible d'isoler des complexes intermédiaires, on suppose qu'il s'agirait de complexes binucléaires dans lesquels 2 atomes de Mo (III) ou de V (II) seraient liés à la molécule N_2 . L'intérêt du milieu aqueux (indépendamment de sa ressemblance avec le milieu naturel) est que le processus de réduction du diazote en N_2H_2 , N_2H_4 et NH_3 est beaucoup plus favorable thermodynamiquement à cause de la solvatation des espèces (Schéma 1).

Néanmoins, d'après Shilov (41) la valeur de l'enthalpie de formation du diimide ($\Delta H = 34 \text{ kcal/mole}$) est trop élevée pour que celui-ci puisse être un intermédiaire dans la réduction du

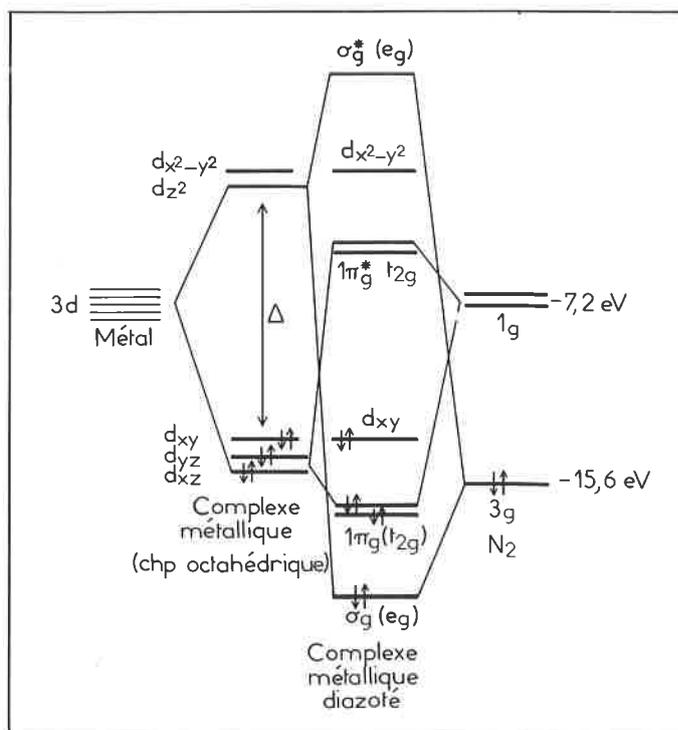


Figure 2.

tandis que l'oxydation de l'ion métallique entraîne au contraire une diminution de la force de la liaison métal-azote (37).

Bien que la légère augmentation de la distance N - N et la diminution de la fréquence de vibration IR indiquent que le diazote est « activé » dans ces complexes, dans la plupart des cas ce n'est pas suffisant pour entraîner sa réactivité et le diazote demeure stable vis-à-vis de la réduction. Les complexes formés avec les métaux de transition du groupe VIII sont particulièrement stables. C'est seulement avec les métaux de transition plus légers tels que Ti, V, Cr, etc., que la réduction du diazote en NH_3 a lieu. Une explication à cela (38) est que la formation de complexes diazotés nécessitant que les orbitales d remplies du complexe métallique soient suffisamment hautes en énergie pour avoir un bon recouvrement avec les orbitales $1\pi_g^*$ du diazote (figure 2), et que l'orbitale $3\sigma_g$ étant très basse en énergie, seuls les métaux de transition pour lesquels la séparation en énergie, Δ , entre les niveaux t_{2g} et e_g est grande auront une probabilité élevée de former des complexes diazotés stables. C'est le cas des métaux de transition lourds des séries $4d$, $5d$, tels que : Re (I), Ru (II), Os (II). Au contraire, les métaux de transition légers des séries $3d$ (Ti (II), V (II)) sont beaucoup plus réactifs et seulement des coligands à champs forts (Δ grand) pourront augmenter la stabilité de ces complexes.

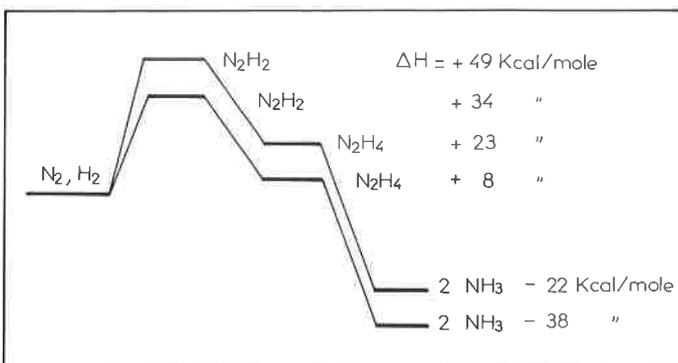


Schéma 1.

diazote. Récemment, les effets isotopiques $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (42) qui ont été observés dans la réduction du diazote par des systèmes protiques incluant des complexes de Mo (III) et de V (II), ont exclu la dismutation du diimide comme étape intermédiaire de la réduction du diazote. En effet, en analysant la composition isotopique des produits finaux, les auteurs ont conclu que l'enrichissement observé en ^{15}N en hydrazine n'était pas dû à la formation intermédiaire de N_2H_2 , mais à un effet isotopique dans la réduction partielle de N_2H_4 en NH_3 . Cependant ces résultats sont en contradiction avec le mécanisme de formation de N_2H_4 par dismutation de N_2H_2 libre, proposé par Schrauzer (43-44) pour expliquer la réduction du diazote en milieu protique en présence d'hydroxydes de V (II) et de Mg (II). Bien que le diimide a été clairement impliqué par Schrauzer (43-44), il n'y a pas de preuve directe de son existence, soit libre, soit lié entre 1 ou 2 atomes métalliques. On estime que l'enthalpie de formation de N_2H_2 peut cependant être considérablement abaissée par coordination à des métaux de transition, conduisant ainsi à une plus grande stabilité de N_2H_2 . Le mécanisme de telles réactions est loin d'être clair.

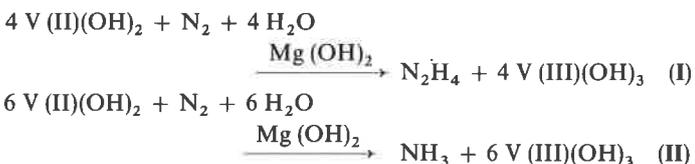
La réactivité de N_2H_4 en tant qu'intermédiaire a aussi beaucoup été étudiée par Shilov et coll (45-47).

Les auteurs ont montré que N_2H_4 additionnée à une solution du complexe V (II)-pyrocatechol (pH = 10) était, en 20 secondes, complètement réduite en NH_3 . La réduction du diazote à pression atmosphérique en présence d'hydroxydes de V (II)-Mg (II) en solution aqueuse alcaline (20 % CH_3OH) a mis en évidence la formation de N_2H_4 à basse température (ex : après 2 heures de réaction : rendement en N_2H_4 = 38 % ; NH_3 : traces) et celle de NH_3 à température ambiante.

Les études cinétiques en présence d'hydrazine marquée isotopiquement ont montré que l'ammoniac formé provient de la réduction de $^{15}\text{N}_2\text{H}_4$ libre (46).

En revanche, lors de la réduction du diazote dans le méthanol par le système Na (Hg)-Ti(OH)₃-Mo (III) (48), l'analyse des produits stables, qui s'accumulent après plusieurs minutes, indique que N_2H_4 et NH_3 sont formés dans des processus parallèles. Le rôle du Mo (III) est de former un complexe intermédiaire Mo (III)₂N₂ qui est réduit par transfert des électrons provenant des ions Ti (III) entourant le complexe. Bien que l'amalgame de Na soit capable de réduire N₂ en présence de Mo (III) sans Ti (OH)₃, les rendements sont généralement plus faibles qu'en présence de Ti^{III}(OH)₃ qui joue donc un rôle important dans le transfert des électrons du complexe Mo (III)₂N₂. Dans ce système, N_2H_4 libre n'est pas une intermédiaire dans la réduction de N₂ en NH_3 : la vitesse de réduction de N_2H_4 libre est lente ($k \approx 5 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) ce qui exclut que la vitesse élevée de formation de NH_3 puisse être due à la réduction de N_2H_4 libre formée intermédiairement. Selon les auteurs (48), il existerait deux sortes de centres actifs, l'un réduisant N₂ en N_2H_4 et l'autre réduisant N₂ en NH_3 directement. Leur nature chimique reste inconnue.

La réduction du diazote peut avoir lieu, de façon efficace, grâce à un mélange d'hydroxydes de V (II) et Mg (II) (49), le V (II) jouant à la fois le rôle de réducteur et d'agent complexant. La réaction est rapide à température ambiante et pression atmosphérique d'azote (temps de réaction = 4' à 20'). A pressions plus élevées d'azote ($P_{\text{N}_2} = 100 \text{ atm.}$, 20 °C) la réduction en N_2H_4 et NH_3 est presque quantitative en quelques minutes (1' à 2') :



Les taux de transformation en N_2H_4 et NH_3 (moles de N_2H_4 ou de NH_3 /moles de catalyseur), en général de l'ordre de 15 % à pression atmosphérique, peuvent atteindre 40 % à fortes pressions d'azote ($P = 10 \text{ atm.}$).

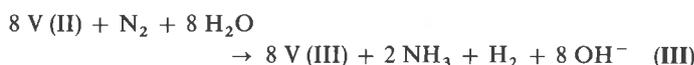
Les composés d'hydroxydes sont extraits du mélange après filtration.

Il n'existe cependant pas de réactions catalytiques.

La production de V (II) pouvant se faire par voie électrochimique à partir du V (III), la réaction (I) pourrait constituer une nouvelle voie de synthèse de N_2H_4 .

Un système particulièrement intéressant est celui du complexe V (II)-pyrocatechol qui est capable de réduire N₂ en milieu homogène aqueux et alcoolique sous des conditions douces (50-51). Les rendements maximaux en NH_3 sont obtenus à pH = 10 (60 % par rapport au V (II)). Le complexe vanadium (II)-pyrocatechol est un agent réducteur relativement fort qui réagit avec les hydrogènes du milieu aqueux pour former V (III) et de l'hydrogène moléculaire. La réduction du diazote en NH_3 a donc lieu en compétition avec la formation d'hydrogène dont le rendement décroît lorsque la pression en N₂ est augmentée. Le rendement maximal en NH_3 (pH = 10, solvant : méthanol) correspond à 75 % du V (II) présent, tandis que les autres 25 % sont utilisés pour la formation de l'hydrogène.

La stoechiométrie globale de la réaction peut s'écrire :



Les auteurs ont suggéré un mécanisme dans lequel les ions V (II) seraient associés sous forme de tétramère (c'est-à-dire de 4 ions V (II)) avec le diazote. Celui-ci serait réduit en N_2H_4 par transfert des 4 électrons des 4 ions V (II) qui seraient oxydés en V (III). La formation de NH_3 serait due à la rencontre de deux tétramères : la liaison N - N serait rompue, six ions V (II) seraient utilisés pour la formation de NH_3 et les deux autres ions V (II) pour la formation de H₂.

Une comparaison des réactions du complexe V (II)-catéchol avec le centre actif de la nitrogénase indique de nombreuses analogies : dégagement d'hydrogène, effet inhibiteur de CO, réduction de l'acétylène en éthylène).

Le mécanisme suggéré de réduction de N₂ en N_2H_4 et même en NH_3 rejoint les considérations thermodynamiques de Shilov (53) selon lesquelles le transfert simultané de quatre ou de six électrons est probable. Néanmoins, de tels transferts multiélectroniques semblent hautement improbables, qu'il s'agisse de complexes modèles ou du centre actif de la nitrogénase.

Soulignons que la stoechiométrie globale d'une réaction ne reflète absolument pas son mécanisme intime et qu'il est nécessaire de contrôler chaque étape. Si ces systèmes présentent certaines ressemblances avec le centre actif de la nitrogénase, en revanche, l'éclaircissement des mécanismes réactionnels y semble très difficile : non seulement il est exclu de pouvoir isoler des complexes intermédiaires, mais la rapidité des réactions rend difficile l'identification d'espèces en solution par le moyen des différentes techniques spectroscopiques et nécessite l'utilisation de méthodes de « Stopped-Flow ». Souvent il s'agit de milieux hétérogènes. Enfin, en milieu protique, il devient quasiment impossible de distinguer l'étape de transfert des électrons à l'intérieur du complexe de l'étape d'addition des protons. Par conséquent, ces mécanismes, plus souvent conçus intuitivement sont à considérer avec beaucoup de réserves.

4. Réactivité du diazote dans les complexes de Mo et de W

Grâce aux travaux de Chatt, on connaît, depuis 1974, un certain nombre de complexes diazotés de Mo et de W qui peuvent être protonés pour donner NH_3 et N_2H_4 (54-56). L'équipe de Chatt a

contribué, pour une large part, à l'éclaircissement des mécanismes de protonation du diazote dans des complexes métalliques bien définis.

Les complexes synthétisés sont des composés dihapto ($2 N_2/1 M$) mononucléaires de type : $M(N_2)_2(dppe)_2$ (57, 58) où : $M = Mo$ ou W et $dppe = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$.

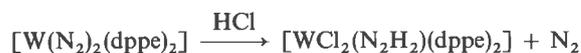
Les quatre atomes de phosphore sont dans un plan équatorial et les deux diazotes dans un plan perpendiculaire. Ces complexes sont caractérisés par une forte bande infrarouge [ex. : $\nu(N-N) = 1970\text{ cm}^{-1}$ pour $trans Mo(N_2)_2(dppe)_2$] indiquant que les diazotes liés au site métallique sont devenus fortement asymétriques par transfert de charge provenant du métal à l'état d'oxydation (0). Les rôles des ligands phosphine (qui sont des accepteurs π) est de stabiliser les bas états d'oxydation de ces métaux.

La plupart de ces complexes mononucléaires réagissent avec les protons d'acides pour former un complexe hydrure avec dégagement d'azote (59) :

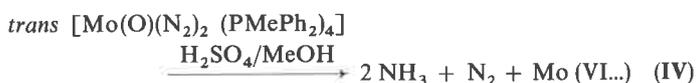


Ils peuvent donner lieu également à un mélange de H_2 et de N_2 , mais pas d'hydrures azotés. Ces réactions peuvent aisément être expliqués, compte tenu de la plus grande densité électronique du métal par rapport au diazote.

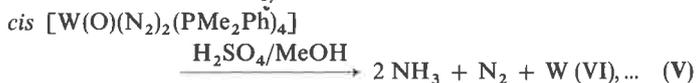
Toutefois, il existe certaines classes de complexes qui, sous des conditions définies, sont capables de donner N_2H_4 et NH_3 avec des rendements élevés ou même de réagir avec des produits alkylés pour donner des produits organiques (60). Dans ces complexes l'influence du type de coligands sur la formation des hydrures azotés a été clairement montrée (55, 56) : en présence de ligands phosphine bidentate tels que : $PPh_2CH_2CH_2Ph_2P$ la protonation s'arrête à l'étape N_2H_2 :



Tous les essais de protonation du complexe $[WCl_2(N_2H_2)(dppe)_2]$ pour donner N_2H_4 et NH_3 ont échoué, même en présence de H_2SO_4 chaud (54). Le métal semble trop fortement stabilisé dans ses bas états d'oxydation par les ligands phosphines et la réduction s'arrête à l'étape N_2H_2 . En revanche, en présence de ligands phosphine monodentate, tels que PMe_2Ph ou $PMePh_2$, la protonation aboutit à la formation de N_2H_4 ou de NH_3 , les rendements variant avec la nature du solvant, de l'agent protonant et de la température (56, 61, 62, 63). Différents acides ont été employés (HCl , HBr , ...); les meilleurs rendements en NH_3 sont obtenus à $20^\circ C$ en présence de H_2SO_4 dans le méthanol.



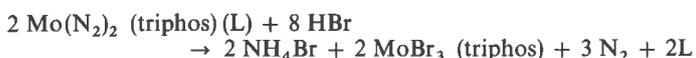
0,7 moles NH_3 /mole Mo , rendement = 35 %.



1,9 moles NH_3 /mole W , rendement = 90 %.

La nature des produits finals contenant le molybdène ou le tungstène n'a pas été identifiée.

Signalons toutefois que des travaux récents (64) sur la formation de NH_3 par protonation d'un complexe diazoté de molybdène $Mo(N_2)_2$ (triphos) (L) [où triphos = $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$ et $L = PPh_3$] ont conduit à l'isolation et à la caractérisation du produit contenant le molybdène, la réaction pouvant s'écrire :



Dans ces complexes de Mo et de W , la protonation du diazote pour donner NH_3 dépend du remplacement des ligands phosphine monodentate, donc moins fortement liés au métal, par des ligands qui se lient à travers l'oxygène (SO_4^{2-} , OH^- , $MeOH$, ...) (56). Les ligands phosphine accepteurs π sont progressivement remplacés par les ligands oxygène donneurs π qui élèvent le niveau

énergétique des électrons d sur le métal et permettent ainsi le transfert des électrons du métal vers le diazote qui est réduit et qui peut ensuite être protoné. La réduction du diazote en NH_3 n'a donc pas lieu à partir d'hydrure métallique et attaque du diazote par cet hydrure, mais par protonation directe de la molécule de diazote réduite. Le transfert des électrons à l'intérieur du complexe est déclenché par le remplacement progressif des ligands phosphine par les ligands anioniques autour de l'ion métallique (56).

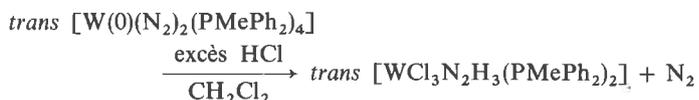
Le mécanisme semble en assez bon accord avec les calculs théoriques d'Hoffmann et coll. (65) qui prévoient que le site de protonation des complexes diazotés n'est pas nécessairement déterminé par la distribution des charges électroniques à l'intérieur du complexe, mais dépend de l'énergie des plus hautes orbitales moléculaires occupées (nous reviendrons sur ce point plus loin).

Les ligands oxygénés jouent certainement un rôle important en favorisant la réduction et la protonation du ligand diazoté en N_2H_4 et en NH_3 et on peut penser qu'il en est de même dans la nitrogénase (66).

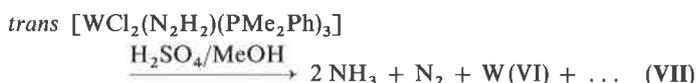
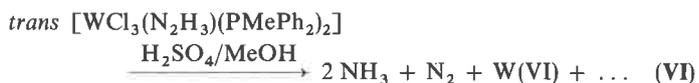
Dans ces complexes portant des ligands phosphine, les électrons sont déjà stockés sur le complexe et de tels changements d'états d'oxydation (0 - VI) du métal semblent peu probables sur le site enzymatique. Notons qu'il s'agit ici de charges formelles dues à l'existence probable d'hydrures métalliques.

En utilisant différentes phosphines et acides tels que HCl , HBr , donneurs π beaucoup moins efficaces que les ions OH^- et SO_4^{2-} , les chercheurs de l'équipe de Chatt ont ainsi synthétisé un certain nombre de complexes contenant tous le ligand N_2H_n ($n = 1 \text{ à } 3$) (61, 62).

Exemple :



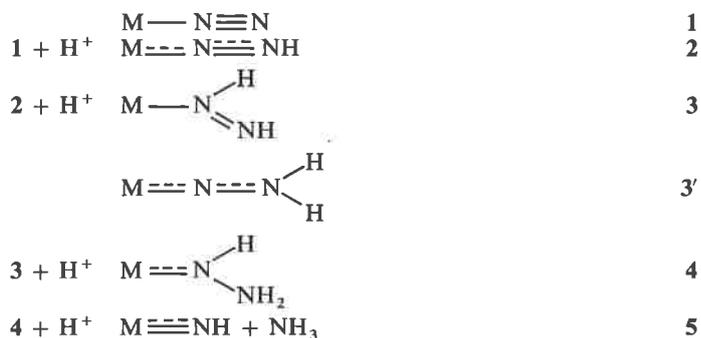
Ces complexes réagissent avec H_2SO_4 dans le méthanol (réactions VI et VII) pour donner NH_3 dont les rendements (90 %) sont identiques à ceux obtenus à partir du complexe diazoté initial (réaction V) :



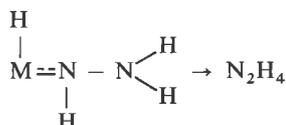
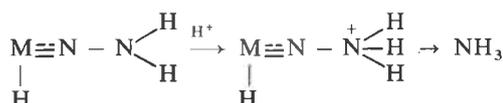
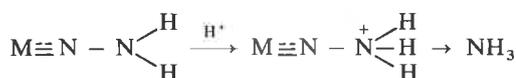
Dans ces deux exemples, la nature chimique des produits contenant le tungstène demeure inconnue.

Les réactions (VI) et (VII) suggèrent que ces complexes pourraient être des intermédiaires dans la protonation du diazote en NH_3 .

Bien que ces complexes n'aient pas tous été obtenus à partir des mêmes ligands phosphines et qu'il ne s'agisse ici que de mise en évidence indirecte, néanmoins Chatt et coll. (67) ont reconstitué une base de schéma réactionnel montrant comment la triple liaison du diazote pouvait être dégradée par protonations et oxydations successives sur un seul site métallique.



Très récemment, d'autres auteurs (68) ont montré que le complexe $[\text{WBr}_2(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ réagissait avec HCl dans le D.M.E. pour donner un complexe hydrure $[\text{WHClBr}(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Br}$ dont la structure a été obtenue par RMN, infrarouge et analyses au rayon X. Le traitement de ce complexe hydrure avec un excès de HCl dans le DME donne de l'hydrazine et de l'ammoniac avec des rendements identiques à ceux obtenus à partir du complexe $[\text{WBr}_2(\text{NNH}_2)(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (moles de N_2H_4 /atome de W = 0,50; moles de NH_3 /atome de W = 0,65). Sur la base de ces résultats, le mécanisme suivant a été proposé :

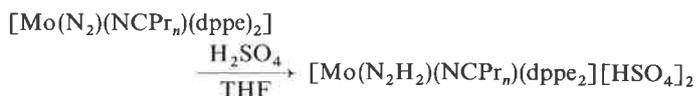


Les rendements en N_2H_4 et NH_3 variant non seulement avec la nature des coligands et des agents protonants, mais aussi avec l'ion métallique, le solvant et la température d'hydrolyse illustrent la complexité et la subtilité des mécanismes mis en jeu. Il est clair que la protonation du diazote et la stabilisation des complexes intermédiaires nécessitent un équilibre très délicat entre le départ des ligands phosphine et leur remplacement par des ligands anioniques sans perte de diazote.

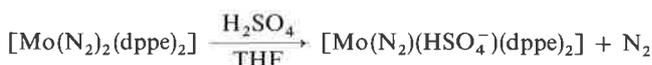
Des expériences récentes de mesures de potentiel d'oxydation (69) sur des complexes de type $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2\text{L}$ ou $\text{X}^-]$ (où L = ligand neutre et X^- = ligand anionique) ont permis de montrer que la réactivité du diazote coordonné pouvait être corrélée avec la richesse en électrons du complexe. Le potentiel d'oxydation $E_{1/2\text{ox}}$ d'une molécule est une mesure de sa richesse en

électrons et peut être relié à l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (H.O.M.O.).

C'est ainsi que pour des complexes tels que : $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{NCP}r_n)(\text{dppe})_2]$ le transfert de la densité électronique vers le diazote se fait sans perte de ligand :



En revanche, dans le cas de complexes tels que $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$, la protonation d'un diazote affaiblit la liaison entre l'ion métallique et le deuxième diazote, entraînant le départ de celui-ci sous forme de diazote neutre qui est remplacé par un ligand anionique :



Dans le cas de complexes très riches en électrons, tels que : $[\text{Mo}(\text{N}_2)(\text{SCN}^-)(\text{dppe})_2]$, l'énergie de H.O.M.O. est trop élevée pour que le diazote puisse être protoné et on aboutit à l'oxydation du métal avec perte du diazote.

La valeur de l'énergie de l'orbitale HOMO est par conséquent très critique. Le schéma de la figure 2 montre que la dernière orbitale moléculaire occupée dans le complexe diazoté est une orbitale d_{xy} de même énergie que les orbitales d remplies du complexe métallique. Or, l'une des conditions d'obtention de complexes diazotés stables est que précisément les orbitales remplies d_{xz} , d_{yz} et d_{xy} du complexe métallique soient suffisamment hautes en énergie pour avoir un bon recouvrement avec les orbitales $1\pi_g^*$ du diazote. L'énergie de cette dernière orbitale moléculaire remplie du complexe doit donc être suffisamment élevée pour que le complexe diazoté soit stable, mais cependant pas trop, pour qu'il puisse être protoné. Condition difficile à satisfaire et qui explique la difficulté des chimistes à trouver des complexes diazotés stables mais néanmoins réductibles en N_2H_4 et NH_3 . De très faibles variations dans la valeur de Δ (figure 2) peuvent non seulement changer la stabilité du complexe diazoté, comme l'avait déjà souligné Chatt (38), mais également sa réactivité vis-à-vis d'agents protonants comme le montrent les mesures de potentiel d'oxydation (69).

Bien que ces systèmes soient, au point de vue chimique, assez différents du site actif de la nitrogénase, ils renseignent néanmoins sur la manière dont le diazote, fixé sur un site métallique, peut être progressivement réduit par le transfert interne des électrons provenant du complexe métallique, puis ensuite protoné par étapes successives pour donner NH_3 et N_2H_4 .

5. Réactivité du diazote en milieu aprotique dans les composés de Ti, Zr et V

Il existe aujourd'hui un grand nombre de complexes de métaux de transitions (par exemple Ti, V, Cr, Zr, Fe) qui, en milieux hydrocarbures ou éthers et en présence de réducteurs forts tels que les organomagnésiens, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, CH_3MgI), les métaux alcalins, les amalgames ($\text{Na} - \text{Hg}$, $\text{Li} - \text{Hg}$, ...) où les anions hydrocarbures aromatiques (NaNp , LiNp) sont capables de fixer et de réduire le diazote (70-74). Ces systèmes offrent l'avantage d'être efficaces, c'est-à-dire que les rendements en NH_3 et N_2H_4 , qui dépendent des conditions de réactions, sont en général élevés (tableau 2) même à pression atmosphérique et température ambiante. L'intérêt du milieu aprotique est qu'il permet de distinguer l'étape de réduction de l'étape de protonation.

En revanche, l'extrême labilité de ces systèmes rend difficile l'isolation des complexes métalliques diazotés. Et, malgré l'intérêt que suscite ces systèmes, peu de travaux sont parus ces dernières années.

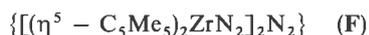
Pour une revue détaillée de l'ensemble des différents systèmes qui réagissent avec le diazote, on peut consulter l'article récent de

Vol'Pin (10). C'est essentiellement sous l'angle des mécanismes réactionnels que l'étude de ces systèmes sera abordée ici.

La plus grande partie des publications parues concerne les composés du titane qui sont particulièrement actifs. La plupart des expériences incluent des ligands alcoolates (73), halogénures (75) ou des dérivés cyclopentadiényle (76-80). L'influence du type de ligands (plus ou moins donneurs d'électrons) sur le rendement des produits stables n'a pas encore été établie de façon claire. L'influence fortement stabilisante apportée par les ligands cyclopentadiényle C_5H_5 et surtout pentaméthylcyclopentadiényle C_5Me_5 a permis l'isolation de complexes diazotés de type :



et



L'analyse aux rayons X du composé (E) indique une structure

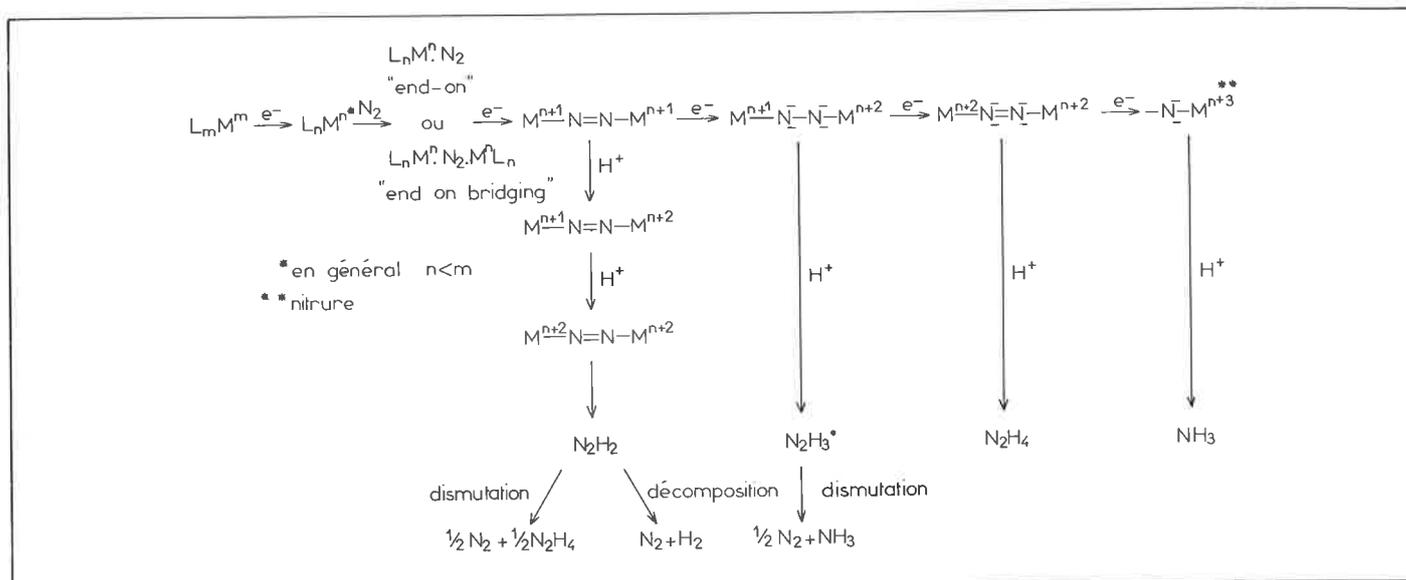
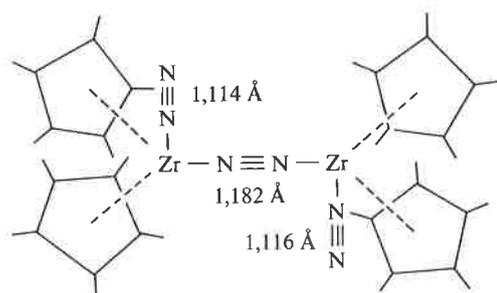


Schéma 2.

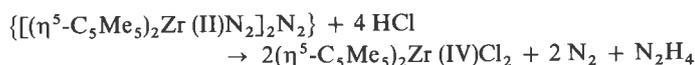
« end-on bridging » dans laquelle la distance N – N est de 1,165 Å. La plus grande stabilité du composé (F) a permis de montrer, par une étude soignée aux rayons X (28), que (F) consiste de deux groupes $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrN_2$ unis par le troisième diazote :



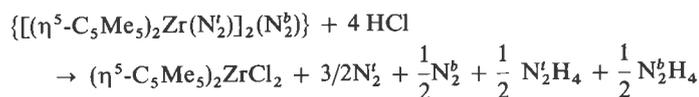
La longueur de la liaison (1,182 Å) du diazote « formant le pont » semblerait indiquer une réduction partielle de la liaison.

Une étude RMN (1H et ^{15}N) en température variable du complexe (F) en solution (81) montre que les groupements $(\eta^5-C_5Me_5)$ subissent un changement de conformation. Ceci suppose une étape de dissociation – recombinaison des deux ligands diazotés terminaux qui devrait conduire également à un échange rapide entre ces deux diazotes. Les expériences par RMN de ^{15}N (81) sur le complexe (F) marqué avec $^{15}N_2$ confirment l'échange des ligands diazotés terminaux seulement avec $^{14}N_2$ libre. Le temps de vie de l'échange des diazotes terminaux est d'environ quelques minutes dans le toluène sous atmosphère d'azote.

Le traitement du composé (E) ou (F) avec HCl anhydre dans le toluène à $-80^\circ C$ donne respectivement : $(\eta^5-C_5Me_5)_2TiCl_2$, $(\eta^5-C_5Me_5)_2ZrCl_2$ avec N_2 , N_2H_4 et un peu de NH_3 (82). Pour le composé (F), la stœchiométrie est proche de l'équation suivante :



Une question se pose évidemment concernant le mécanisme de formation de N_2H_4 , notamment lequel des diazotes, « terminal » (t) ou « faisant le pont » (b) est réduit en N_2H_4 . Les résultats des expériences sur le complexe (F) entièrement marqué avec $^{15}N_2$ (82) ont montré que ce n'est pas uniquement le diazote « formant le pont » qui est réduit en N_2H_4 et que la réaction peut s'écrire ainsi :



Les auteurs (82) interprètent ces résultats par un mécanisme qui suppose la protonation d'un des ligands diazotés terminaux, le départ de l'autre diazote et la formation d'un complexe intermédiaire symétrique de type (G) : $(\eta^5-C_5Me_5)_2Zr(N_2H)_2$. Après protonation, ce complexe libère une mole de N_2 et une mole de N_2H_4 . Il n'existe pas de preuve directe de l'existence de ce complexe (G) et on ignore le mécanisme par lequel il se dismute en N_2 et N_2H_4 , en particulier si le diimide N_2H_2 se forme comme intermédiaire. Les complexes de Ti et Zr de Bercaw (79-82) présentent certaines analogies avec les complexes de Mo et W synthétisés par l'équipe de Chatt et coll. (55-65-83) (2 diazotes à proximité d'un site métallique, N_2H_4 et NH_3 produits par simple protonation, ...). Bien que les analyses montrent que les rendements en N_2H_4 et NH_3 varient notablement avec la nature de l'agent protonant et du solvant, il n'a pas été possible d'interpréter ces résultats. Il semble néanmoins que les anions jouent à l'étape de protonation un rôle aussi important que les protons. Les auteurs préconisent un mécanisme dans lequel l'anion de l'acide, s'approchant du métal, remplacerait les ligands C_5H_5 ou C_5Me_5 . Les ligands anioniques donneraient alors le transfert des électrons vers le diazote et stabiliseraient les plus hauts états d'oxydation du métal.

Si les techniques de RMN (^{15}N et 1H) ont permis d'obtenir des informations précises sur la structure de ces complexes, il reste néanmoins à déterminer la nature des complexes intermédiaires formés pour pouvoir proposer un mécanisme de réduction du diazote coordonné sur ces complexes métalliques de Ti et Zr.

Dans de nombreux systèmes la variation des rendements en NH_3 et en N_2H_4 , en fonction des conditions de réactions, indiquent que des complexes intermédiaires partiellement réduits et protonés peuvent être formés et que certains pourraient être « les précurseurs » de NH_3 et de N_2H_4 . Les travaux de Chatt et coll. (67) montrent que la protonation du diazote peut se faire selon différentes étapes faisant intervenir des additions d'un seul proton à la fois. Par analogie, le mécanisme de la réduction et de la protonation du diazote en milieu aprotique dans des systèmes moins bien définis peut être décrit de façon très générale par le schéma 2. Néanmoins, il semble que les mécanismes réactionnels diffèrent selon les systèmes, sous l'influence de différents facteurs.

1. Rôle du réducteur

Les premières expériences de Volpin (70-74) incluent des réducteurs très forts ($EtMgBr$, $n-BuLi$, $LiAlH_4$, $Li-Hg...$) souvent en très grand excès par rapport au métal de transition (Rapports R/M ≈ 10 et davantage). Le rapport de la quantité de réducteur à celle du métal est primordial. Des valeurs de l'ordre de 4 à 6 sont

en général très suffisantes pour obtenir les rendements maximaux en NH_3 (73). Lorsque les valences basses des métaux de transition sont suffisamment stables, il ne devient plus nécessaire de fournir d'électrons « supplémentaires » pour réduire le diazote. Il y a lieu de tenir compte également du pouvoir réducteur du métal lui-même.

Un certain nombre de ces réducteurs forts sont capables de réagir avec le solvant (THF, par exemple, est très souvent employé) et de former des produits de réactions secondaires qui perturbent la réduction du complexe diazoté. Différents agents réducteurs ont été testés sur les complexes de type $\{(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{N}_2\}$ (84) où ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, *o*- m -, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, C_6F_5 , ...). En présence d'un excès de *i*-PrMgCl, il y a diminution de l'activité du diazote et formation d'un hydrure de titane $(\text{Cp}_2\text{TiH}_2)\text{MgCl}_2$ (84). Avec le *n*-BuLi, il se forme le composé Cp_2TiH_2 ainsi que du butane et du butène, preuve d'une réaction parallèle avec formation intermédiaire du radical butyle très réactif. Ces réactions entraînent une diminution du rendement en NH_3 . En revanche, la réduction de $\{(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{N}_2\}$ avec NaNp indique que le diazote est réduit de façon très efficace (90 %). Le réducteur NaNp se comporte donc comme un simple donneur d'électrons et est bien approprié pour une étude mécanistique de tels systèmes qui nécessitent des réactions « nettes ».

2. Le degré d'oxydation du métal de transition

La nécessité d'agents réducteurs forts entraîne que l'activation de N_2 est effectuée par des métaux de transitions dans de bas états d'oxydation. Alors qu'en milieu protique, la configuration électronique « optimale » du métal de transition semble être d^2 ou d^3 (85), en revanche, en milieu aprotique où des réducteurs sont présents en solution (soit sous forme libre, soit sous forme complexée), il y a un plus grand nombre d'états d'oxydation des métaux qui sont capables d'activer le diazote.

L'état d'oxydation du métal de transition « actif » vis-à-vis de la fixation du diazote a été et demeure le sujet de beaucoup de discussion (86-89).

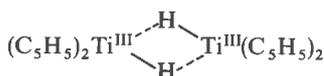
Dans la réaction de Cp_2TiCl_2 avec EtMgBr, un complexe de Ti(0) $[\text{Ti}^0(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ a été postulé (86) comme l'espèce qui fixe le diazote. Bayer et Schurig (87) ont également proposé un complexe de Ti(0) pour la réduction de Cp_2TiCl_2 par les métaux alcalins en milieu THF. En revanche, dans la réduction de $\text{TiCl}_3 \cdot (3 \text{ THF})$ et de $\text{VCl}_3 \cdot (3 \text{ THF})$ par Mg, Ti(II) et V(II) semblent être les espèces actives qui fixent le diazote (88). Il existe aussi les complexes de type $(\text{Cp}_2\text{TiR})_2\text{N}_2$ (précédemment mentionnés) formés de façon réversible dans le toluène et qui sont un peu plus stables. Leurs spectres IR indiquent une structure centro-symétrique avec un diazote « ponté » entre 2 Ti(III) (89). Une étude récente (90), par diffraction aux rayons X, a montré que les 2 atomes de titane sont liés de façon linéaire au diazote. Les distances interatomiques sont : Ti - N (1,962 Å) et N - N (1,162 Å).

3. Formation d'hydrures métalliques

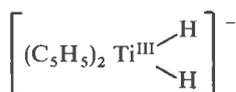
L'étude par RPE de la réduction du diazote par les systèmes $\text{VCl}_3 - \text{LiNp}$ et $\text{CrCl}_3 - \text{LiNp}$ dans le THF a montré que les complexes métalliques sont dans des états très réduits (91-92) : [V(II), V(I), V(0), ... V(-II)].

Les interactions des protons du naphthalène donnent une structure superhyperfine qui se superpose à la structure hyperfine du vanadium, montrant l'existence de composés de type bis-arène. L'hydrolyse de ces solutions confirme, par les mesures de H_2 et de D_2 dégagés, que des hydrures métalliques se sont formés par abstraction d'hydrogène des ligands naphthalène (92).

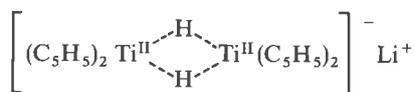
En revanche, la preuve de l'existence d'hydrures métalliques basée uniquement sur des mesures de RPE a été le sujet de diverses controverses. Le signal triplet observé dans la réduction du système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - \text{EtMgBr}$ a été attribué à un complexe di- μ -hydrido bis(dicyclopentadiényl)-titane (III) (93).



Cette attribution n'a pas été confirmée et le spectre a ensuite été assigné à un complexe mononucléaire dihydrure (94) :



les H provenant du solvant (THF). Cette dernière attribution a été confirmée par Olivé et coll. (95). Les mêmes auteurs ont préconisé que dans le système $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 - \text{LiNp}(\text{THF}) - \text{N}_2$, un complexe dimérique contenant le titane dans différents états de valence



pourrait jouer un rôle central dans la fixation du diazote. Mais cette interprétation a été très controversée. Les hypothèses selon lesquelles ces espèces hydrures seraient réactives vis-à-vis du diazote n'ont pas été confirmées. Au contraire, l'effet inhibiteur de H_2 sur plusieurs systèmes (87) semble plutôt indiquer que la formation d'hydrures métalliques est en compétition avec la réduction du diazote.

Streba et coll. (96) ont montré que $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ qui peut être réduit au dimère $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$ forme un complexe avec le diazote $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2\text{N}_2$. En absence d'azote, le composé $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$ est converti en un composé dimère de type hydrure $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiH}]_2$ qui demeure « inactif » vis-à-vis du diazote. Bercaw et coll. (80) ont confirmé que le titanocène $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}]_2$, espèce très réactive, possède une forte tendance à se réarranger pour former le composé hydrure moins réactif : $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{TiH}]_2$.

4. Complexes intermédiaires

Dans le cas de tels systèmes, à la fois complexes et labiles, il paraît évident que l'éclaircissement des mécanismes de réduction du diazote coordonné nécessite un travail méticuleux qui exige :

- l'analyse des produits stables à chaque étape intermédiaire ainsi que le bilan de leurs transformations qui doit permettre de faire l'hypothèse de certains mécanismes,
- la mise en évidence directe de complexes intermédiaires ou même leur isolation dans le cas d'espèces stables.

Dans la réaction de $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ avec MeMgI dans l'éther en présence d'azote, Shilov et coll. (97) ont isolé un complexe binucléaire paramagnétique $\{(\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)_2\text{N}_2\}$. Ce complexe présente une bande d'absorption infrarouge à 1255 cm^{-1} qui appartient à la vibration N - N.

Ce complexe présente une structure distordue, *a priori* assez étonnante pour un complexe contenant un diazote « faisant le pont » (*b*) entre deux atomes métalliques. Ce complexe instable réagit avec HCl dans MeOH à -60°C pour donner N_2 et N_2H_4 en quantités égales et avec HCl dans l'éther à -60°C pour donner principalement N_2 et NH_3 (98). Les auteurs interprètent ces résultats en supposant que le diimide N_2H_2 est formé au moment de l'hydrolyse (réaction VIII) et qu'ensuite il se disproportionne en N_2 et N_2H_4 ou en N_2 et NH_3 selon les conditions de réactions (réactions IX et X) :



Le complexe $\{[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{N}_2\}$ (H) serait un intermédiaire dans la réduction du diazote et le précurseur du diimide. Ce complexe peut être réduit plus loin par $\text{Pr}^{\text{I}}\text{MgCl}$ en un autre complexe intermédiaire (J) qui, après hydrolyse par HCl dans MeOH à -60°C , libère essentiellement N_2H_4 . Ce complexe (J) peut encore être réduit par un excès de $\text{Pr}^{\text{I}}\text{MgCl}$ en un complexe de type nitrure

vers la synthèse des complexes diazotés isolables qui, certes, a permis d'obtenir des informations structurales, mais s'est révélée par la suite décevante par manque de réactivité. On ne doit pas craindre de s'orienter vers l'étude de ces systèmes qui, par une

compréhension approfondie des mécanismes de réaction, devrait permettre de dégager des voies importantes en application. En effet, c'est parmi ces composés « instables » que l'on peut espérer trouver les meilleurs systèmes catalytiques.

6. Conclusion et perspectives d'avenir

Si les systèmes protiques semblent *a priori* présenter de nombreuses analogies avec le système biologique, en revanche les éclaircissements les concernant sont rendus très difficiles par l'hétérogénéité de certains milieux et la rapidité des réactions. Les rendements quelques fois faibles en N_2H_4 et NH_3 se prêtent d'ailleurs peu à des études de mécanismes réactionnels.

La contribution la plus importante concerne, sans aucun doute, les travaux de Chatt qui ont montré que le diazote fixé sur un métal de transition dans un complexe bien défini peut être aisément protoné pour donner N_2H_4 et NH_3 avec de bons rendements. L'équipe de Chatt favorise un mécanisme dans lequel les protons sont ajoutés très progressivement sur le diazote qui est réduit par le transfert des électrons à l'intérieur du complexe. Il n'y a aucune indication en faveur de processus multiélectroniques, comme le préconise Shilov. Toutefois il semble que sur le site actif de la nitrogénase le molybdène n'est pas à l'état d'oxydation (0), comme dans le cas des modèles chimiques. Pour ces derniers, à l'étape de protonation, le métal passerait de la valence (0) à la valence (VI), ce qui semble hautement improbable sur le site enzymatique où le molybdène se trouve plutôt à un état de valence intermédiaire.

Il est maintenant bien établi que le diazote peut être réduit de façon très efficace, à pression atmosphérique et température ambiante, par un grand nombre de métaux de transition des groupes (IV), (V) et (VI). Ces systèmes sont sans aucun doute les plus prometteurs au point de vue catalytique. Le coût des réducteurs chimiques devrait inciter les chimistes à s'orienter davantage vers des systèmes photochimiques par analogie au système enzymatique où l'apport énergétique essentiel provient des produits de la photosynthèse. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de « modèles chimiques » très proches du centre actif de la nitrogénase. Par conséquent, l'extrapolation de leurs données au fonctionnement de la

nitrogénase est assez hasardeuse et les chimistes ont mieux à faire avec la chimie du diazote qui se révèle chaque jour de plus en plus vaste et complexe !

Il est indéniable que la chimie des complexes du diazote, que l'on croyait « inerte », a connu un essor formidable depuis à peine quinze ans et va encore s'accroître davantage dans les années à venir étant donné les perspectives brillantes auxquelles elle semble promue. La recherche sur la chimie des complexes de l'azote pourrait conduire à des catalyseurs qui permettraient de transformer l'azote en d'autres produits que l'ammoniac, l'hydrazine notamment et ouvrir la voie à la synthèse de composés organo-azotés ou d'amines. On peut peut-être espérer une amélioration du procédé Haber avec une réduction des coûts énergétiques.

On peut s'attendre à voir le développement de la voie biologique de la fixation de l'azote en vue de l'amélioration du rendement des récoltes grâce aux travaux des généticiens qui cherchent à établir des associations nouvelles entre certaines légumineuses et d'autres plantes « non fixatrices d'azote ». Le transfert des gènes « NIF » (fixateurs d'azote) sur des bactéries, qui s'associent à des plantes, pourrait rendre ces dernières fixatrices d'azote et ainsi limiter l'apport des engrais.

Les riches perspectives d'avenir et l'importance de l'enjeu font très vivement ressentir le besoin de ces recherches et de chercheurs dans ce domaine d'actualité.

La crise de la faim dans le monde et du problème de l'énergie donneront sans aucun doute, dans les années à venir, à la fixation de l'azote une priorité sur d'autres sujets...

Bibliographie

- (1) M. S. McKee, « Nitrogen Metabolism in Plants », Oxford Univ. Press., Londres et New-York (1962).
- (2) R. C. Burns et R. W. F. Hardy, « Nitrogen fixation in bacteria and higher plants ». Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York (1975).
- (3) R. R. Eady et B. E. Smith, « Physico-chemical properties of nitrogenase and its components ». Extrait de « A treatise of dinitrogen fixation ». Section II : Biochimie, p. 399, Ed. par R. W. F. Hardy, F. Bottomley et R. C. Burns (copyright 1979, par J. Wiley et Sons).
- (4) R. N. F. Thorneley, R. R. Eady et D. J. Lowe, *Nature*, 1978, **272**, 557.
- (5) R. C. Burns, « Mechanism of dinitrogen fixation ». Extrait de « A treatise of dinitrogen fixation ». Section II : Biochimie, p. 491, Ed. par R. W. F. Hardy, F. Bottomley et R. C. Burns (copyright 1979, par J. Wiley et Sons).
- (6) A. E. Shilov, *Russ. Chem. Reviews*, 1974, **43** (5), 378.
- (7) J. Postgate, *La Recherche*, 1976, **66** (7), 335.
- (8) W. J. Brill, *Scientific American*, 1977, 68.
- (9) J. Chatt, J. R. Dilworth et R. L. Richards, *Chem. Reviews*, 1978, **78** (6), 589.
- (10) M. E. Vol'pin, *J. Organometal Chem.*, 1980, **200**, 319.
- (11) F. Gros, F. Jacob et P. Royer, « Sciences de la vie et de la Société », Rapport au Président de la République, 1979.
- (12) L. Orgel, « Transition metal chemistry », 1960, p. 137, Methuen, Londres.
- (13) A. D. Allen et C. V. Senoff, *Chem. Commun.*, 1965, p. 621.
- (14) D. Sellmann, a) *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 1971, **10**, 919. b) *J. Organometal. Chem.*, 1972, **C27**, 36.
- (15) D. Sellmann et G. Maisel, *Zeitschr. Naturf.*, 1972, **27b**, 465.
- (16) J. E. Fergusson et J. L. Love, *Chem. Commun.*, 1969, p. 399.
- (17) A. D. Allen et J. R. Stevens, *Chem. Commun.*, 1967, p. 1147.
- (18) M. Aresta, C. F. Nobile, M. Rossi et A. Sacco, *Chem. Commun.*, 1969, p. 687.
- (19) M. Rossi et A. Sacco, *Chem. Commun.*, 1969, p. 471.
- (20) J. Chatt, D. P. Melville et R. L. Richards, *J. Chem. Soc.*, (A), 1969, p. 2841.
- (21) A. Sacco et M. Aresta, *Chem. Commun.*, 1968, p. 1223.
- (22) J. Chatt, J. R. Dilworth et G. J. Leigh, *Chem. Commun.*, 1969, p. 687.
- (23) M. Hidai, K. Tominari et Y. Uchida, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**, 110.
- (24) P. W. Jolly et K. Jonas, *Angew. Chem.*, 1968, **80**, 705.
- (25) J. E. Bercaw et H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 2046.
- (26) E. E. van Tamelen, *Amer. Chem. Soc. Monogr.*, 1971, **100**, 95.
- (27) R. D. Sanner, D. M. Duggan, T. C. McKenzie, R. E. Marsh et J. E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 8358.
- (28) J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh et J. E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 8351.
- (29) J. D. Zeinstra, J. H. Teuben et F. Jellinek, *J. Organometal. Chem.*, 1979, **170**, 39.
- (30) C. Kruger et Y. H. Tsay, *Angew., Chem. Int. Ed. Engl.*, 1973, **12**, 998.
- (31) K. Tonas, D. J. Brauer, C. Kruger, P. J. Roberts et Y. H. Tsay, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 74.
- (32) M. J. S. Gynane, J. Jeffrey et M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, p. 34.

- (33) M. M. Taqui Khan et A. E. Martell, « Homogeneous Catalysis by metal complexes », 1974, vol. 1, Chap. 3, p. 260. (Acad. Press, New-York et Londres).
- (34) a) R. Hoffmann, M. M. L. Chen et D. L. Thorn, *Inorg. Chem.*, 1977, **16**, 503. b) D. L. Dubois et R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.*, 1977, **1**, 479.
- (35) H. Veillard, *Nouv. J. Chim.*, 1978, **2**, 215.
- (36) J. Chatt, G. J. Leigh et R. L. Richards, *J. Chem. Soc.*, (A), 1970, 2243.
- (37) J. A. Stanko et T. W. Starinshak, *Inorg. Chem.*, 1969, **8**, 2156.
- (38) J. Chatt et G. J. Leigh, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, **1** (1), 121.
- (39) L. A. Nikonova, A. G. Ovcharenko, *Kinet. Katal.*, 1972, **13**, 1602.
- (40) Kh. M. A. Brikenshtein, N. T. Denisov, O. N. Efimov, G. V. Nikolaeva, A. K. Shilova et N. I. Shuvalova, *Kinet. Katal.*, 1976, **17** (3), 634.
- (41) G. I. Likhtenshtein et A. E. Shilov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Biol.*, 1971, p. 518.
- (42) L. A. Nikonova, S. Rummel, A. E. Shilov et M. Wahren, *Nouv. J. Chim.*, 1980, **4** (7), 427.
- (43) S. I. Zones, T. M. Vickrey, J. G. Palmer et G. N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7289.
- (44) S. I. Zones, M. R. Palmer, J. G. Palmer, J. M. Doemeny et G. N. Schrauzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 2113.
- (45) A. E. Shilov, « A treatise of dinitrogen fixation », Section I : Chimie-physique et inorganique », p. 31, Ed. par R. W. F. Hardy, F. Bottomley et R. C. Burns, (copyright 1979, par J. Wiley et Sons).
- (46) N. T. Denisov, G. G. Terekhina, N. I. Shuvalova et A. E. Shilov, *Kinet. Katal.*, 1973, **14**, 939.
- (47) N. T. Denisov, N. T. Shuvalova, T. V. Butenkova, *Kinet. Katal.*, 1974, **15**, 1470.
- (48) G. W. Nikolaeva, O. N. Efimov, Kh. M. A. Brikenshtein et A. E. Shilov, *React. Kinet. katal. Lett.*, 1977, **6** (3), 349.
- (49) N. P. Luneva, L. A. Nikonova et A. E. Shilov, *React. Kinet. Catal., Lett.*, 1976, **5** (2), 149.
- (50) L. A. Nikonova, A. G. Ovcharenko, O. N. Efimov, V. A. Avilov et A. E. Shilov, *Kinet. Katal.*, 1972, **13**, 1602.
- (51) L. A. Nikonova, N. I. Pershirova, M. V. Bodejko, L. G. Oleinik, D. N. Sokolov et A. E. Shilov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1974, **216**, 140.
- (52) L. A. Nikonova, S. A. Isaeva, N. I. Pershikova et A. E. Shilov, *J. Mol. Catal.*, 1976, **1**, 367.
- (53) A. E. Shilov, « Proceedings of the 1st International symposium on nitrogen fixation », 1975, **1**, 42. (Ed. par W. E. Newton et C. J. Nyman).
- (54) J. Chatt, G. A. Heath et R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1974, p. 2074.
- (55) J. Chatt, A. J. Pearman et R. L. Richards, *Nature*, 1975, **253**, 39.
- (56) J. Chatt, A. J. Pearman et R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1977, p. 1852.
- (57) R. A. Forder et K. Prout, *Acta crystallogr.*, 1974, **30**, 3778.
- (58) Y. Huchida, T. Uchida, M. Hidai et T. Kodana, a) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 2883. b) *Acta Crystallogr.*, 1975, **31** (B), 1197.
- (59) J. Chatt, *J. Organometal. Chem.*, 1975, **100**, 17.
- (60) J. Chatt, A. A. Diamantis, G. A. Heath, N. E. Hooper et G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1977, **7**, 688.
- (61) J. Chatt, A. J. Pearman et R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1977, p. 2139.
- (62) J. Chatt, A. J. Pearman et R. L. Richards, *J. Organometal Chem.*, 1975, **101**, C45.
- (63) J. Chatt et R. L. Richards, *J. Less. Common. Metals*, 1977, **54**, 477.
- (64) J. A. Baumann et T. A. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 6154.
- (65) D. L. Dubois et R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.*, 1977, **1**, 479.
- (66) J. Chatt, A. J. Pearman et R. L. Richards, *Nature*, 1976, **259**, 204.
- (67) G. J. Leigh, « Recent developments in nitrogen fixation », 1977, 1. Ed. par W. Newton, J. R. Postgate et C. Rodriguez-Barrueco (Acad. Press).
- (68) T. Takahashi, Y. Mizobe, M. Sato, Y. Uchida et M. Hidai, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 7461.
- (69) J. Chatt, G. J. Leigh, H. Neukomm, C. J. Pickett et D. R. Stanley, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1980, p. 121.
- (70) M. E. Vol'pin et V. B. Shur, a) *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 1964, **156**, 1102. b) *Chem. Abstr.*, 1964, **61**, 8933a.
- (71) M. E. Vol'pin, V. B. Shur et M. A. Illatsvoskaya, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.*, 1964, **4**, 1644.
- (72) G. Henrici-Olive et S. Olive, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1967, **6**, 873.
- (73) E. E. Van Tamelen, R. B. Fetcher et S. W. Schneller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 7196.
- (74) S. Rummel, *Z. Chem.*, 1976, **16** (7), 228.
- (75) S. Tyllirk et I. Wolochowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 1976, **24** (5), 341.
- (76) E. E. Van Tamelen, R. B. Fetcher, S. W. Schneller, G. Boche, R. H. Greeley et B. Akermark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 1551.
- (77) A. E. Shilov, A. K. Shilova et E. F. Kvashina, *Kinet. Katal.*, 1969, **10**, 1402.
- (78) Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, S. I. Salienco, A. K. Shilova et A. E. Shilov, *Zhur. Strukt. Khim.*, 1973, **14**, 1112.
- (79) J. H. Teuben et H. J. Liefde Meijer, *Rec. Trav. Chim.*, 1971, **90**, 360.
- (80) J. E. Bercaw, R. H. Marvich, L. G. Bell et H. H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **95**, 1219.
- (81) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, G. Rosenberg, A. M. Shiller, K. L. Williamson, S. I. Chan et J. E. Bercaw, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, **100**, 3078.
- (82) J. M. Manriquez, R. D. Sanner, R. E. Marsh, *J. Asserv. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 3042.
- (83) J. Chatt, G. A. Heath et R. L. Richards, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans.*, 1972, p. 1010.
- (84) F. W. Van der Weij, Thèse (Groningen), 1977.
- (85) A. E. Shilov, *Kinet. Katal.*, 1977, **18** (1), 90.
- (86) R. Maskill et J. M. Pratt, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1914.
- (87) E. Bayer et V. Schurig, *Chem. Ber.*, 1969, **102**, 3378.
- (88) A. Yamamoto, S. Go, M. Ookawa, M. Takahashi, S. Ikeda et T. Keii, *Bull. Chem. Soc. J.*, 1972, **45**, 3110.
- (89) J. H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, 1973, **57**, 159.
- (90) J. D. Zeinstra, J. H. Teuben et F. Iellinek, *J. Organometal. Chem.*, 1979, **170**, 39.
- (91) G. Henrici-Olive et S. Olive, *Angew. Chem. Int. edit.*, 1969, **8**, 650.
- (92) G. Henrici-Olive et S. Olive, *J. Organometal. Chem.*, 1967, **9**, 325.
- (93) H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 4305.
- (94) H. Brintzinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, **89**, 687.
- (95) G. Henrici-Olive et S. Olive, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 386.
- (96) C. Ungurenasu et E. Streba, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1972, **34**, 3753.
- (97) Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, L. M. Kachapina, S. I. Salienco, A. K. Shilova et A. E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1972, 1178.
- (98) Yu. G. Borod'ko, I. N. Ivleva, L. M. Kachapina, E. F. Kvashina, A. K. Shilova et A. E. Shilov, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1973, 169.
- (99) F. W. van der Weij et J. H. Teuben, *J. Organometal. Chem.*, 1976, **120**, 223.
- (100) F. W. van der Weij, J. H. Teuben et H. Scholtens, *J. Organometal. Chem.*, 1977, **127**, 299.
- (101) M. Wahren, B. Mayerl, B. Lorentz, G. Möbius, S. Rummel et K. Schmidt, « Stable isotopes in life sciences ». Proc. Technical. Committee Meeting, Leipzig, I.A.E.A. (Vienne), 1977, 281.