

Mécanismes de formation et de rupture des liaisons C-C sur catalyseurs métalliques supportés

Une approche organométallique d'étapes élémentaires de réactions de catalyse hétérogène

Michel Leconte * *directeur de recherche au CNRS*

La catalyse hétérogène par les métaux est à la base de procédés industriels importants utilisés dans le secteur du raffinage et de la pétrochimie (réformage, hydrogénation et déshydrogénation des hydrocarbures...), dans la préparation et l'utilisation du gaz de synthèse, ou dans le secteur de la chimie fine (hydrogénation sélective de substrats polyfonctionnels) [1], sans oublier le domaine d'application en plein développement que constitue le traitement des effluents industriels et des gaz issus de la combustion des hydrocarbures.

Pour des raisons à la fois économiques et de préservation de l'environnement, l'amélioration des performances des procédés et des catalyseurs, notamment en matière de *sélectivité*, reste un des principaux objectifs de la recherche actuelle. Il n'est pas déraisonnable d'avancer que ces améliorations feront en particulier appel à une meilleure compréhension des réactions catalytiques qui sont à la base de ces procédés.

Parmi ces réactions, on peut notamment citer celles qui impliquent des étapes de formation et/ou de rupture de liaisons carbone-carbone comme la synthèse Fischer-Tropsch, l'homologation, l'hydrogénolyse, l'isomérisation de squelette ou la déshydrocyclisation des hydrocarbures.

Les mécanismes de ces réactions ont fait l'objet de nombreuses études depuis plusieurs décennies et sont de mieux en mieux appréhendés. Cependant, comme c'est souvent le cas pour les réactions de surface, la détermination des étapes élémentaires reste très délicate du fait essentiellement de la complexité du catalyseur réel (par comparaison avec un catalyseur moléculaire) et des difficultés que présente l'identification directe des intermédiaires réactionnels.

De façon parallèle, les progrès récents de la chimie organométallique et de la catalyse homogène ont permis d'établir un certain nombre de règles fondamentales et de préciser les réactions élémentaires pouvant régir la chimie des complexes de coordination (et en particulier des complexes des métaux de transition). Il est alors apparu de plus en plus clairement que la considération de certaines des réactions modèles proposées en chimie organométallique pouvait constituer une voie d'approche prometteuse des mécanismes des réactions de surface sur métaux [2].

Les réactions considérées plus haut (qui impliquent la formation et la rupture des liaisons C-C) ont pour point commun de se produire sur le même type de catalyseurs, en l'occurrence essentiellement les surfaces des métaux du groupe VIII, et dans des conditions réactionnelles voisines (température, pression, ...). On peut donc légitimement se poser la question de l'existence d'étapes élémentaires et d'espèces intermédiaires communes. Si ces similitudes existent, alors il devient possible de mieux sélectionner le (ou les) mécanisme(s) compatible(s) avec l'ensemble des observations expérimentales.

Il y a environ une dizaine d'années, un certain nombre de travaux ont effectivement suggéré l'existence de liens mécanistiques entre certaines de ces réactions [3-5]. Pour aller plus loin nous nous sommes fixé comme objectif plus particulier de répondre aux trois questions suivantes :

- (i) La croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch et l'homologation des oléfines peuvent-elles obéir au(x) même(s) mécanisme(s) de formation des liaisons carbone-carbone ?
- (ii) Ces mécanismes peuvent-ils s'appliquer également aux réactions de rupture des liaisons C-C ?

*Prix 1991 de la division "Catalyse" de la Société Française de Chimie.

Laboratoire de chimie organométallique de surface, EP 48 CNRS, 2, avenue Albert Einstein, 69626 Villeurbanne Cedex. Tél.: 72.44.53.00 (télécopie : 72.44.28.52).

(iii) Quels sont les mécanismes qui peuvent être raisonnablement envisagés sur la base d'étapes élémentaires modèles proposées en chimie organométallique ?

SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH ET HOMOLOGATION DES OLÉFINES

Il y a 10 ans, trois principaux types de mécanismes de croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch étaient proposés. Ces mécanismes impliquaient respectivement: (i) la condensation de deux groupes hydroxy-carbènes, (ii) l'insertion de CO dans une liaison métal-alkyle, ou (iii) l'insertion d'un fragment méthylène dans une liaison métal-alkyle.

Cependant, un certain nombre de travaux n'étaient pas en faveur des mécanismes (i) et (ii), du moins en ce qui concerne les étapes conduisant aux alcanes et aux alcènes. De plus, il était montré qu'un mélange diazométhane/hydrogène pouvait, sur des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII, être transformé en hydrocarbures avec une distribution voisine de celle obtenue à partir de mélanges CO/H₂. Il semblait donc bien que la croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch n'impliquait pas du CO non dissocié mais bien plutôt des fragments de surface de type CH_x et très probablement CH₂.

Parallèlement, il était observé au laboratoire que des catalyseurs métalliques très dispersés du type Fe/MgO, Fe/SiO₂ ou Fe/Al₂O₃ conduisaient, à partir de mélanges CO/H₂ ou à partir de mélanges C₂H₄/H₂, aux mêmes distributions d'hydrocarbures, avec notamment une sélectivité élevée en propène [5]. Ces résultats suggéraient, en accord avec des études antérieures ou parallèles effectuées sur d'autres types de catalyseurs, qu'un mécanisme possible de croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch pouvait impliquer le même type d'intermédiaires et d'étapes élémentaires que la réaction conduisant d'une oléfine C_n à une oléfine C_{n+1}.

Par la suite, il a été vérifié que cette réaction d'"homologation" était observée pour d'autres oléfines que l'éthylène. Ainsi, sur des catalyseurs de synthèse Fischer-Tropsch du type Fe⁻, Ru⁻, Os⁻ et Rh/SiO₂, il a été possible d'observer de façon indépendante les réactions représentées dans le schéma 1 [6]. Ces résultats laissaient penser que la réaction d'homologation d'une oléfine en oléfines supérieures était une réaction assez générale sur ce type de catalyseurs et que les oléfines C_{n+1} étaient bien formées par addition d'un fragment C₁ au squelette carboné de l'oléfine C_n (et non par une association statistique de fragments C₁ comme cela avait été parfois suggéré).

L'étude conjointe, sur des catalyseurs Fe⁻, Ru⁻ et Os/SiO₂, de la réactivité de mélanges CO/H₂ et C₃H₆/H₂ a permis de mettre en évidence de nombreuses similitudes entre la réaction d'homologation des oléfines et la réaction de formation des hydrocarbures en synthèse Fischer-Tropsch [6]. Certains faits expérimentaux significatifs peuvent être rappelés, notamment :

(i) les deux réactions se produisent sur les mêmes catalyseurs et aux mêmes températures ;

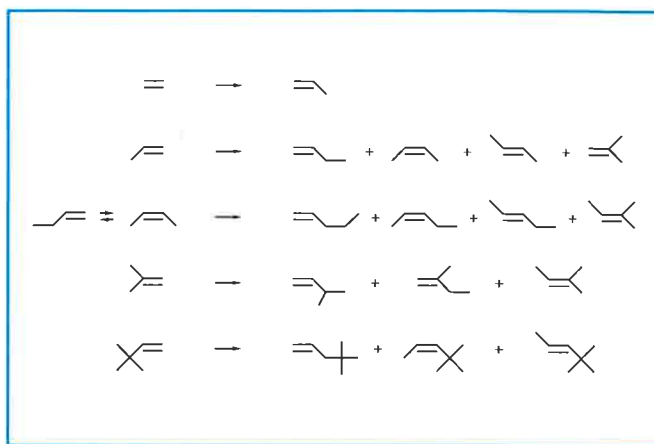


Schéma 1 - Réactions d'homologation d'oléfines observées sur Fe⁻, Ru⁻, Os⁻ et Rh/SiO₂.

(ii) la distribution des hydrocarbures formés dépend du métal et de la température (dans les deux réactions, la croissance de chaîne est favorisée dans le sens Os < Ru < Fe et par les basses températures) ;

(iii) dans les deux réactions, les oléfines sont les principaux produits primaires (et parmi les oléfines, les oléfines terminales sont les produits majoritaires à faible temps de contact) ;

(iv) les régiosélectivités dans la formation des butènes sont identiques ; notamment, que l'on parte de CO/H₂ ou de C₃H₆/H₂ :

- dans les deux réactions, l'isobutène est un produit primaire ;

- dans les deux réactions, les rapports isobutène/n-butènes sont indépendants du temps de contact et identiques (pour un même catalyseur et une même température).

L'ensemble de ces observations confirmait l'hypothèse selon laquelle, au moins sur les catalyseurs étudiés, un même mécanisme de formation des liaisons carbone-carbone pouvait régir la croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch et en homologation d'oléfines.

Mécanismes possibles de formation des liaisons C-C sur catalyseurs métalliques

Sur la base des résultats obtenus à la fois en synthèse Fischer-Tropsch et en homologation des oléfines, deux types de mécanisme de formation des liaisons C-C peuvent être raisonnablement envisagés (schéma 2) [7]. Ces deux mécanismes supposent, que l'on parte d'un mélange CO/H₂ ou d'un mélange oléfine/H₂, une première étape de formation d'un méthylène de surface. Dans le cas de la synthèse Fischer-Tropsch, la formation d'une telle espèce implique une réaction de dissociation de CO, puis une hydrogénation partielle des fragments monocarbonés ainsi formés. Dans le cas des oléfines, on doit admettre une réaction d'hydrogénolyse qui, à partir d'une oléfine C_n, conduira à la coupure de liaisons C-C et donnera lieu à la formation de fragments C₁ partiellement hydrogénés (comme nous le verrons par la suite, cette réaction est effectivement observée et est indissociable de la réaction d'homologation proprement dite).

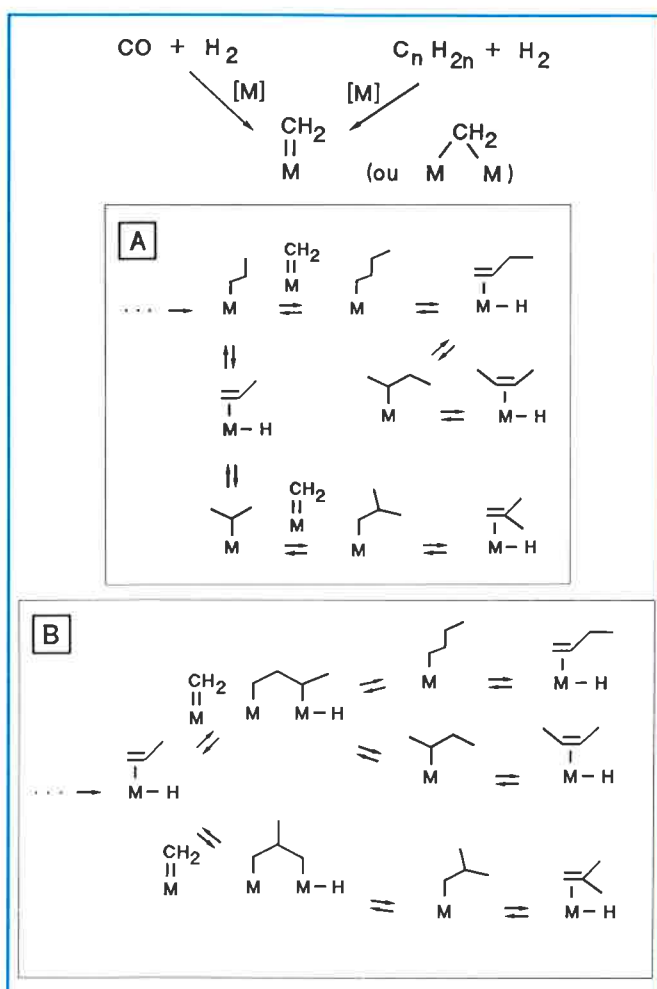


Schéma 2 - Mécanismes possibles de croissance de chaîne en synthèse Fischer-Tropsch et en homologation des oléfines.

Les deux mécanismes envisagés font appel à des étapes élémentaires dont on connaît des exemples en chimie organométallique, exemples que nous rappellerons un peu plus loin. Le premier mécanisme envisageable (schéma 2, mécanisme A) implique l'insertion d'un méthylène de surface dans un fragment métal-alkyle en C_n pour donner un nouveau fragment métal-alkyle en C_{n+1} [8-10]. Cette espèce conduit, après b-élimination d'hydrogène, à la formation d'une oléfine coordonnée. Dans le cas particulier de la formation des hydrocarbures en C₄, le butène-1 est un produit primaire qui résulte d'une b-élimination d'hydrogène à partir d'un fragment métal-alkyle primaire et les butènes-2 proviennent d'une réaction secondaire d'isomérisation. Pour expliquer la formation d'isobutène, qui est formé même à très faible conversion en synthèse Fischer-Tropsch, il est nécessaire d'admettre un équilibre très rapide entre les espèces métal-alkyl primaire et secondaire en C₃, via la formation de propène.

Le second mécanisme possible de croissance de chaîne (schéma 2, mécanisme B) implique la réaction d'un carbène de surface avec une oléfine coordonnée [3, 5]. Dans le cas de la formation des hydrocarbures en C₄, le rapport iso/n dépend de la régiosélectivité de l'attaque du carbène sur le propène coordonné. La réaction sur le carbone oléfinique non substitué

conduit à la formation d'un intermédiaire dimétallacyclique qui donnera, après coupure de la liaison M-C la plus encombrée, le butène-1 comme principal produit primaire. La formation d'isobutène comme produit primaire minoritaire s'explique aisément par la réaction du carbène de surface sur le carbone oléfinique substitué du propène.

Quelques réactions modèles de formation des liaisons carbone-carbone en chimie organométallique

a. Réactions d'insertion de carbène

Des étapes élémentaires d'insertion de carbène dans des liaisons M-H et M-R sont à la base du mécanisme de croissance de chaîne de type A considéré plus haut. En chimie organométallique, un certain nombre de travaux (complexes du Ni, Ta, Ir, W, Rh, Ru et Os) ont effectivement mis en évidence ce type de réaction, de façon directe (isolement des intermédiaires) ou indirecte (identification des produits de réaction).

b. Réactions de couplage de carbènes

Le couplage de carbènes (ou μ -alkylidènes) de surface pour conduire à la formation d'oléfines est une voie qui peut être envisagée comme étape d'initiation dans les réactions de formation des liaisons C-C (mécanisme B). Quelques réactions de couplage de ce type ont été démontrées sur des complexes bimétalliques de l'osmium, du ruthénium et du cobalt.

Il convient de rappeler également que sur des surfaces de Ni, Pd, Fe, Co, Ru et Cu, les fragments carbéniques issus de la décomposition du diazométhane se dimérisent pour donner de l'éthylène. De la même façon, la formation de 2,3-diméthyl-2-butène a été mise en évidence dans la réaction du diazopropane sur du nickel de Raney.

Signalons, enfin, une étude théorique très complète sur le couplage des fragments C₁ sur les surfaces métalliques [11]. Ces travaux suggèrent notamment que le couplage de deux groupes méthylène de surface est une réaction exothermique et qu'il n'existe aucune barrière d'énergie le long du chemin réactionnel, de telle sorte que lorsque deux groupes méthylène atteignent deux sites métalliques voisins, ils peuvent se coupler spontanément pour donner de l'éthylène. Ce résultat différerait notablement de ce que les calculs théoriques suggèrent pour le couplage de deux groupes méthyle ou le couplage d'un groupe méthylène avec un groupe méthyle, réactions qui seraient endothermiques et pour lesquelles il existerait des barrières d'énergie le long du chemin réactionnel.

c. Formation et décomposition de dimétallacyclopentanes

Dans l'hypothèse du mécanisme B, la réaction entre un carbène de surface et une oléfine pour former un intermédiaire dimétallacyclopentane est envisagée comme étape de propagation pour la formation des liaisons C-C.

Au cours de ces dernières années, un certain nombre de travaux ont effectivement montré que des complexes bimétalliques de métaux de transition (Fe, Co, Ru, Os) possédant un groupe méthylène pontant peuvent réagir avec une oléfine pour conduire à un intermédiaire dimétallacyclopentane, lequel peut ensuite se décomposer pour donner la (ou les) oléfine(s) homologue(s) immédiatement supérieure(s) à l'oléfine initiale.

HOMOLOGATION ET HYDROGÉNOLYSE DES OLÉFINES

Sur les métaux supportés du type Ru/SiO₂ et en présence d'hydrogène, toute oléfine subit non seulement des réactions d'hydrogénation et d'isomérisation (isomérisation cis-trans et migration de double liaison quand elles peuvent avoir lieu), mais également, à un degré moindre, des réactions d'homologation (formation d'hydrocarbures supérieurs) et d'hydrogénéolyse (formation d'hydrocarbures inférieurs). Comme nous l'avons déjà signalé, ces deux dernières réactions sont tout à fait concomitantes et il paraissait logique d'examiner dans quelle mesure elles pouvaient être mécaniquement reliées ou, en d'autres termes, si les étapes élémentaires envisagées pour expliquer la formation des liaisons C-C pouvaient également rendre compte de leur rupture.

Ces réactions d'"hydrogénéolyse-homologation" ont été notamment étudiées dans le cas de l'éthylène, du propène, des butènes et des pentènes. Les butènes et les pentènes, oléfines de condensation en carbone relativement élevé qui possèdent plusieurs isomères (linéaires ou branchés, internes ou terminaux), permettent d'obtenir un grand nombre d'informations à la fois sur la formation des hydrocarbures supérieurs et sur la formation des hydrocarbures inférieurs.

La méthodologie employée au cours de ces études a consisté à déterminer l'influence de différents paramètres (dont les plus importants sont la structure de l'oléfine initiale, le temps de contact et la température de réaction) sur les taux de conversion et les distributions des hydrocarbures formés.

Il a ainsi été montré que sur des catalyseurs Ru/SiO₂ et en présence d'hydrogène, une oléfine C_n peut subir la coupure d'une liaison carbone-carbone principalement terminale pour donner un fragment C_{n-1} et un fragment C₁. Ce dernier peut s'hydrogéner en méthane ou réagir avec l'oléfine initiale pour donner les hydrocarbures C_{n+1}. A basse température, l'hydrogénation des fragments C₁ en méthane est réduite et les taux de transformation en hydrocarbures C_{n+1} sont très proches des taux de transformation en hydrocarbures C_{n-1} (figure 1).

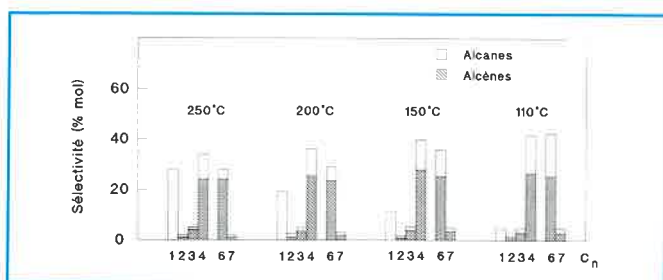


Figure 1 - Distribution des hydrocarbures C₁-C₄, C₆, C₇ formés à différentes températures de réaction dans l'hydrogénéolyse-homologation du pentène-1 sur Ru/SiO₂.

Ces observations sont étayées par les résultats d'expériences de marquage isotopique qui montrent que l'hydrogénéolyse-homologation du pentène-1-¹³C-1 conduit à la formation de

butène non marqué et de fragments C₁ marqués, lesquels, par réaction avec le pentène initial, donnent lieu à la formation d'hexène doublement marqué (schéma 3).

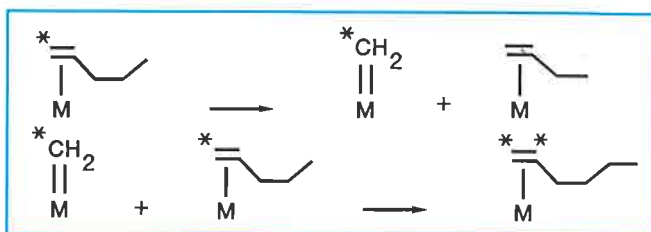


Schéma 3 - Formation de butène et d'hexène à partir du pentène-1-¹³C-1.

L'étude de la distribution des isomères des produits formés à partir de chaque isomère du butène ou de chaque isomère du pentène indique clairement que la structure de l'oléfine initiale conditionne très précisément la structure des hydrocarbures homologues inférieurs (figure 2 et schéma 4) et supérieurs (figure 3 et schéma 5).

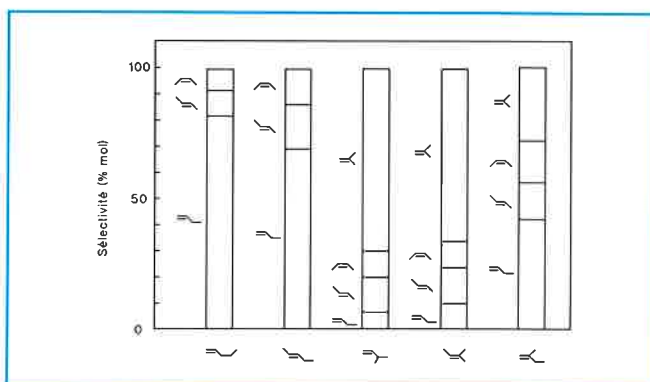


Figure 2 - Distribution des butènes obtenus dans l'hydrogénéolyse des différents pentènes sur Ru/SiO₂ à 250 °C.

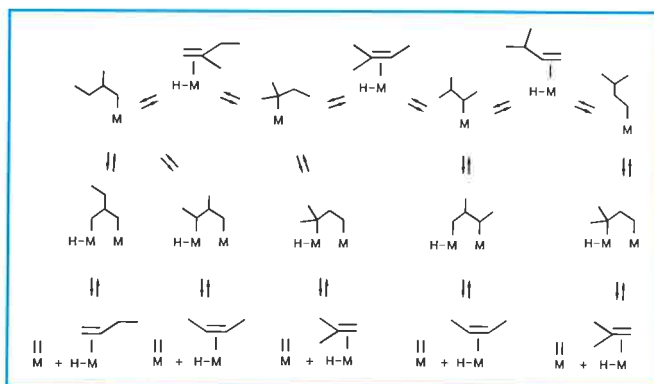


Schéma 4 - Mécanisme possible de formation des butènes produits par hydrogénéolyse des pentènes branchés.

Ces réactions de décroissance et de croissance de chaîne ont lieu simultanément et avec des vitesses comparables sur la surface. Les deux types de mécanismes, qui ont été envisagés dans les réactions de croissance de chaîne à partir de mélanges CO/H₂ ou propène/H₂ (voir plus haut), peuvent expliquer également les réactions de coupure des liaisons C-C. Ces deux

mécanismes, basés sur des étapes élémentaires simples de la chimie organométallique, sont en particulier compatibles avec l'ensemble des résultats obtenus dans l'hydrogénolyse-homologation des butènes et des pentènes linéaires et ramifiés [12, 13]. Rappelons qu'ils impliquent :

(i) pour le mécanisme A, des réactions d'insertion (ou de désinsertion) de fragments carbéniques dans des (ou à partir de) fragments métal-alkyle ;

(ii) pour le mécanisme B, des réactions de couplage carbène-oléfine avec la formation et la décomposition d'intermédiaires dimétallacycliques.

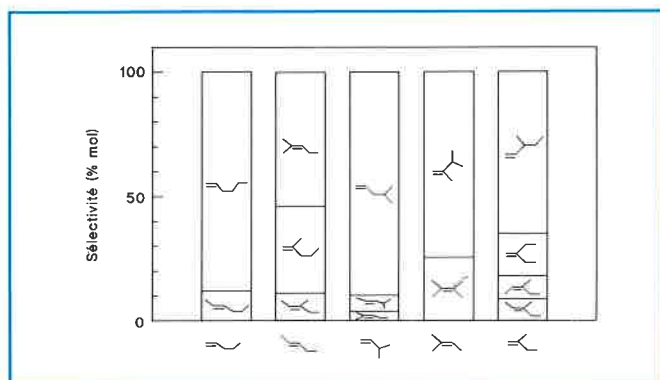


Figure 3 - Distribution des hexènes obtenus dans l'homologation des différents pentènes sur Ru/SiO₂ à 250 °C.

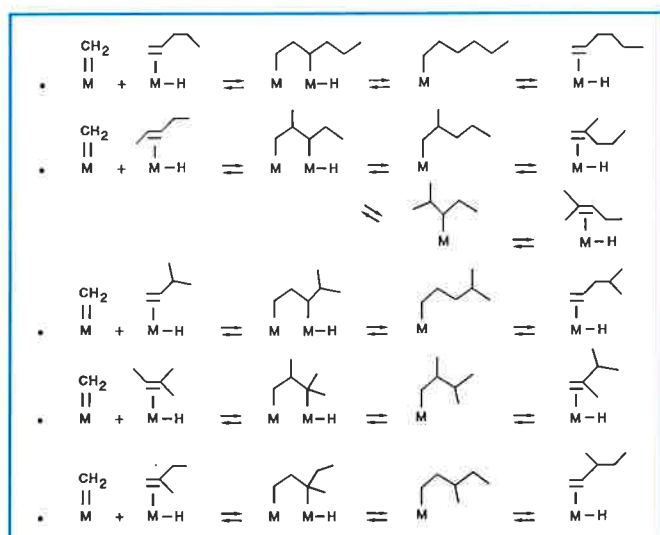


Schéma 5 - Mécanismes possibles de formation des isomères majoritaires des hexènes obtenus par homologation des différents pentènes.

Les différentes étapes élémentaires envisageables lors de la réaction d'un hydrocarbure avec une surface métallique en présence d'hydrogène

Rappelons que lorsqu'un hydrocarbure oléfinique est mis en contact avec un catalyseur du type Ru/SiO₂ en présence d'hydrogène, il peut subir des réactions d'isomérisation, d'hydrogénation, d'hydrogénolyse et d'homologation.

On peut considérer les fragments métal-alkyle comme des "intermédiaires clés" dans toutes ces réactions qui impliquent l'interaction d'un hydrocarbure avec une surface métallique couverte d'hydrogène. Sur la base des informations apportées par la chimie organométallique [14], il est possible de présenter de façon synthétique certaines des plus importantes étapes élémentaires ayant pour origine (ou conduisant à) une espèce métal-alkyle (schéma 6) :

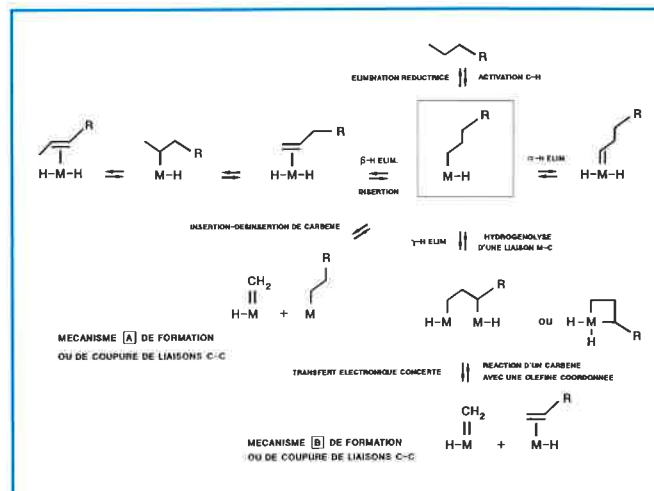


Schéma 6 - Les différentes étapes élémentaires ayant pour origine (ou conduisant à) une espèce métal-alkyle.

1. Par **b**-élimination d'hydrogène, une espèce métal-alkyle primaire donnera une **a**-oléfine qui peut se réinsérer dans une liaison M-H pour donner une espèce métal-alkyle secondaire (une nouvelle **b**-élimination d'hydrogène conduira aux oléfines internes). Toutes ces étapes élémentaires sont entièrement réversibles.
2. Par élimination réductrice, une espèce métal-alkyle donnera un alcane. La réaction inverse est l'addition oxydante d'une liaison C-H de l'alcane sur le centre métallique.
3. Par **a**-élimination d'hydrogène, une espèce métal-alkyle donnera un métal-carbène; la réaction inverse est l'hydrogénation du métal-carbène en espèce métal-alkyle.
4. Une **g**-élimination d'hydrogène, qui active une liaison C-H en **g** sur un groupe alkyle, pourra conduire à la formation d'un dimétallacyclopentane (ou d'un métallacyclobutane). Ce type de réaction a effectivement été observé dans la décomposition de complexes néopentyle du platine, du nickel ou du palladium, ainsi que dans la synthèse de complexes métallacycliques du rhodium, du ruthénium et de l'iridium. La réaction inverse transformera, par hydrogénolyse d'une liaison M-C, le métallacycle en espèce métal-alkyle (une autre possibilité de décomposition étant une **b**-élimination d'hydrogène sur l'espèce (di)métallacyclique qui conduira à la formation d'une espèce allylique puis à une oléfine).
5. Le dimétallacyclopentane (ou le métallacyclobutane) peut aussi conduire, par transfert électronique concerté, à la formation d'un métal-carbène et d'une oléfine, selon un processus analogue à ce qui est observé par exemple dans la réaction de métathèse des oléfines. La réaction inverse (que l'on peut considérer comme la réaction d'un carbène avec une oléfine coordonnée) conduira à la formation d'un (di)métallacycle.

Comme nous l'avons déjà signalé, ce type de réaction a des précédents en chimie organométallique et a été observé sur des complexes du fer, de l'osmium, du cobalt, ou du ruthénium.

6. Finalement, une espèce métal-alkyle peut subir la désinsertion d'un fragment carbénique (par exemple méthylène) et donner une nouvelle espèce métal-alkyle possédant un carbone de moins que l'espèce initiale. Un mécanisme de ce type a été proposé pour expliquer les distributions d'hydrocarbures obtenues dans les réactions d'hydrogénolyse de l'octane ou de l'octène-1 sur des catalyseurs métalliques supportés à base de ruthénium, de cobalt ou de nickel. La réaction inverse est l'insertion d'un fragment méthylène dans une liaison métal-alkyle, réaction qui a été évoquée plus haut (mécanismes de formation des liaisons C-C) et dont on connaît des exemples en chimie organométallique.

Les chemins réactionnels envisagés aux points 5 et 6 sont les seuls qui conduisent à la formation ou à la coupure de liaisons C-C. Ces chemins sont tous deux réversibles, de telle sorte que les mêmes étapes élémentaires peuvent être invoquées à la fois pour la formation et la coupure des liaisons C-C. Une différence importante entre les deux mécanismes doit être soulignée :

- dans un cas, mécanisme A, la formation d'une liaison C-C implique l'insertion d'un carbène dans un fragment métal-alkyl "saturé";
- dans l'autre cas, mécanisme B, la formation d'une liaison C-C implique la réaction du même carbène sur une oléfine "insaturée".

En conclusion, les différentes étapes élémentaires décrites dans le schéma 6 sont suffisantes pour expliquer la simultanéité des réactions d'hydrogénation, d'isomérisation, d'hydrogénolyse et d'homologation des oléfines. Ces étapes élémentaires peuvent également rendre compte de la déshydrogénation, de l'hydrogénolyse et de l'homologation des alcanes.

UN CAS PARTICULIER : LA DIMERISATION DE L'ÉTHYLÈNE

Sur des catalyseurs Ru/SiO₂ et en présence d'hydrogène, l'éthylène subit non seulement les réactions habituelles d'hydrogénolyse et d'homologation par perte ou addition d'un fragment C₁ (conduisant au méthane et au propène) mais également une réaction de dimérisation particulièrement évidente à basse température (figure 4). Les sélectivités en butènes-2 sont élevées (>70 % de la totalité des butènes), même à faible temps de contact, et il ne se forme pratiquement pas d'isobutène. Ces observations confirment que la majorité des butènes formés ne proviennent pas de réactions d'homologation successives du type C₂ → C₃ → C₄, puisque le propène conduit, dans les mêmes conditions, à la formation de butène-1 comme produit primaire principal et à des quantités significatives d'isobutène (8 %).

Plusieurs mécanismes peuvent être envisagés pour cette réaction de dimérisation : (i) insertion d'une molécule d'éthylène dans une liaison métal-éthyle ou couplage de deux molécules d'éthylène avec formation d'un intermédiaire métallacyclique (par analogie avec ce qui est proposé en catalyse homogène) ;

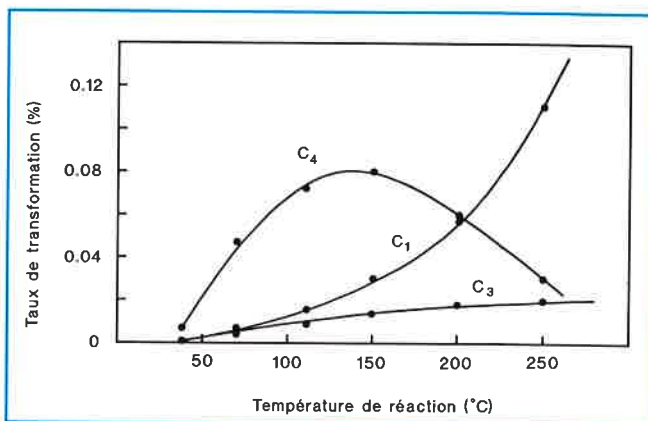


Figure 4 - Conversion de l'éthylène en hydrocarbures C₁, C₃ et C₄ en fonction de la température dans la réaction C₂H₄ + H₂ sur Ru/SiO₂

(ii) réaction d'un fragment éthylidène (formé par α-élimination d'hydrogène à partir d'une espèce métal-éthyle) avec une molécule d'éthylène ; ou (iii) couplage de deux fragments éthylidène. Au vu des résultats obtenus sur Ru/SiO₂ (formation de butène-2, et notamment de butène-2-cis, comme produit majoritaire) et après analyse des données de la littérature (en particulier sur les réactions modèles de couplage d'espèces alkylidènes), c'est ce dernier mécanisme qui semble être le plus probable (schéma 7).

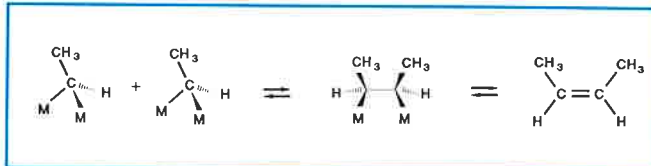


Schéma 7 - Un mécanisme possible de dimérisation de l'éthylène sur Ru/SiO₂.

CONCLUSION

Ce court mémoire avait pour objectif d'essayer de rationaliser les mécanismes possibles de formation et de rupture des liaisons carbone-carbone sur catalyseurs métalliques en s'appuyant sur des étapes élémentaires classiques de la chimie moléculaire organométallique. Il semble cependant nécessaire de rappeler qu'un mécanisme, en catalyse, n'est jamais réellement démontré. Tout au plus peut-on vérifier qu'un mécanisme donné est compatible avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Il paraît important de souligner l'existence possible d'une véritable continuité entre les étapes élémentaires de la chimie organométallique et celles de la catalyse hétérogène sur métaux, notamment en matière de formation et de rupture des liaisons carbone-carbone.

Remerciements

Aux travaux qui ont été présentés ici doit être associé J.-M. Basset, qui a initié cette recherche et y a constamment participé. L'auteur tient d'autre part à le remercier pour son aide et ses suggestions au cours de la préparation de cet article.

RÉFÉRENCES

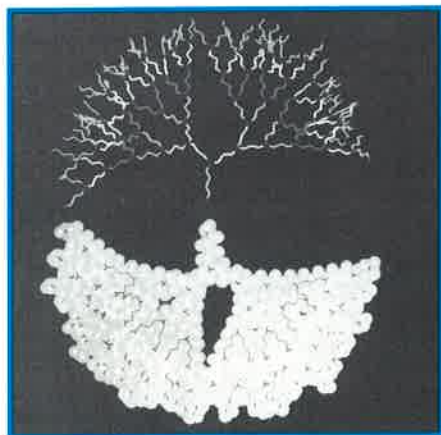
- [1] Voir, par exemple: "Catalyse par les Métaux", Editeurs : B. Imelik, G.-A. Martin, A.J. Renouprez, Editions du CNRS, Paris, 1984.
- [2] En particulier, pour la synthèse Fischer-Tropsch considérée sous ses aspects étapes élémentaires et réactions modèles, on peut se référer à: (a) E. L. Muettterties, J. Stein, *Chem. Rev.*, 1979, 79, 479; (b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 117.
- [3] C. O'Donohoe, J. K. A. Clarke, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1980, 76, 345.
- [4] F. G. Gault, *Adv. Catal.*, 1981, 30, 1.
- [5] F. Hugues, B. Besson, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1980, 719.
- [6] M. Leconte, A. Théolier, D. Rojas, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1141.
- [7] M. Leconte, D. Rojas, J.-M. Basset, *Nouv. J. Chim.*, 1984, 8, 69.
- [8] P. Biloen, J. N. Helle, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.*, 1979, 58, 95.
- [9] R. C. Brady III, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 1287.
- [10] A. T. Bell, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 1981, 23, 203.
- [11] Chong Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 749.
- [12] E. Rodriguez, M. Leconte, J.-M. Basset, K. Tanaka, K.-I. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 275.
- [13] E. Rodriguez, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Catal.*, 1991, 131, 457.
- [14] J. P. Collmann, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", University Science Books, Mill Valley (Ca), 1987. ■

EN BREF

LA PRODUCTION INDUSTRIELLE D'UN DENDRIMÈRE SERAIT POSSIBLE

DSM Research (Geleen, Pays-Bas) a réussi à développer un type de dendrimères dont la production est possible à grande échelle. Il s'agit de polymères qui ne sont pas constitués des classiques macromolécules linéaires, mais de molécules sphériques fortement ramifiées. Ce matériau possède de nombreuses propriétés spéciales et semble offrir, de ce fait, d'intéressantes perspectives pour des applications commerciales. Il est, par ailleurs, stable dans l'eau et résiste aux hautes températures.

L'intérêt manifesté par l'industrie aux dendrimères s'explique par un certain nombre de propriétés spécifiques. La surface extérieure des sphérules compte une infinité d'extrémités qui constituent d'excellents points d'ancrage pour de nouveaux composés.



Modèle à l'ordinateur et structure schématique d'une macromolécule du dendrimère obtenu par DSM.

Les dendrimères

Le terme de dendrimères est dérivé de dendrites et de polymères. C'est une nouvelle classe de macromolécules, qui sont bien définies tant sur le plan chimique que sur plan configuration spatiale. Les dendrimères sont des composés qui se sont édifiés génération sur génération. Etant donné que le nombre de ramifications (dendron = branche) double d'une génération à l'autre, la molécule de dendrimère prend une forme sphérique.

Les dendrimères peuvent être utilisés, entre autres, pour améliorer les propriétés des huiles lubrifiantes, augmenter la transformabilité des plastiques et améliorer la qualité de revêtements (coatings).

En outre, les différentes ramifications d'une sphérule de dendrimère ménagent entre elles des espaces pouvant abriter d'autres substances. Celles-ci migrent hors des macromolécules d'une façon relativement lente, par diffusion. Ceci permet d'envisager de nouvelles possibilités pour le dosage de médicaments (libération contrôlée d'un composé).

Jusqu'ici, la production de dendrimères n'était possible qu'en petites quantités, d'où un prix de revient très élevé (150.000 F/g). Le procédé de DSM consiste à greffer quatre acrylonitriles sur les amines du diamino-butane, puis d'effectuer un hydrogénation. La molécule obtenue offre alors huit possibilités de greffer un acrylonitrile, le nombre de ramifications doublant aux extrémités à chaque fois, conduisant à une molécule sphérique fortement ramifiée. C'est l'un des résultats du programme Synthons de DSM.

CRÉATION D'EUROSOLID

Trente-huit scientifiques européens, regroupant neuf pays, ont décidé de créer une association : l'Association Européenne de Cinétique des Transformations et Réactivité des Solides (Eurosolid).

L'ensemble des actions de l'association a pour but de promouvoir la cinétique hétérogène et la réactivité des solides en tant que disciplines scientifiques identifiées et cohérentes comportant leurs concepts et leurs applications. Cette coopération se développera tant sur le plan fondamental pour la recherche de nouveaux concepts que sur le plan de leurs applications à des problèmes liés à l'élaboration, aux propriétés et à la qualité des produits fabriqués et notamment des matériaux. Différentes actions sont envisagées : réunions, programmes de recherche collectifs, rédaction de documents...

La première réunion scientifique, Eurosolid 1, aura lieu les 21 et 22 octobre 1993 à l'école des Mines de Saint-Etienne. Au cours de ces journées, les laboratoires fondateurs présenteront chacun une communication dont le sujet portera sur le travail le plus important effectué par chacun d'eux au cours des cinq dernières années.

Renseignements : Mme Pijolat, Département de chimie-physique des processus industriels, Ecole Nationale Supérieure des Mines, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex. Tél. : 77.42.01.52.