

# ÉLÉMENTS DE TRANSITION, INTERFACES ET CATALYSE

JEAN-PIERRE BONNELLE

*Président de la section*

JACQUES VEDRINE

*Rapporteur*

Patrick Batail

Jean-Pierre Brunelle

Michel Che

Thérèse Chevreau

Claude Chopard

Gisèle Coudurier

Thierry Des Courieres

Claude Deslouis

Jean Deson

Francesco Di Renzo

Pierre Dixneuf

Gilbert Hervé

Lionel Hilaire

Gérard Jaouen

Jean-Claude Legrand

Gérard Masson

Bernard Meunier

Jean-Pierre Sauvage

Jean-Louis Schmitt

## RÉSUMÉ INTRODUCTIF

La commission 18 a essayé d'établir un état des lieux de la recherche mondiale, dans ses domaines de compétences, basé essentiellement sur les points forts qui se sont dégagés au cours de la dernière décennie. Notons bien que ces faits ne sont pas forcément liés à la réalité industrielle actuelle qui reste dominée par l'amélioration des procédés et en chiffre d'affaires par les trois domaines : chimie (1/3), raffinage – dont le craquage catalytique essentiellement – (1/3), et environnement (1/3).

Quatre grands domaines ont été pris en considération : les catalyses hétérogène et homogène, la chimie moléculaire des ions des métaux de transition, l'électrochimie interfaciale, la science des surfaces et des matériaux.

Dans tous ces domaines, nous développerons les avancées, tant conceptuelles qu'expérimentales, les plus marquantes. Cependant, comme le caractère transverse et interdisciplinaire des domaines de la section est très marqué, nous les présenterons en neuf points distincts des quatre domaines ci-dessus.

On remarquera que les domaines de la catalyse et, à degré moindre, de l'électrochimie interfaciale ont une forte connotation industrielle et ont conduit à des développements relativement importants en secteur aval.

Dans le domaine de la catalyse, deux faits marquants sont à noter. D'une part, l'importance croissante des problèmes et donc des thématiques liées à l'environnement : chimie "propre" et dépollution, et d'autre part, le rapprochement étroit entre le génie des procédés et la catalyse. Dans le premier cas, les défis en catalyse hétérogène sont multiples. Ils concernent la chimie des grands intermédiaires et des polymères, la chimie fine et l'environnement. Citons, entre autres, la production accrue d'hydrogène, l'activation des alcanes, la reformulation des essences, la synthèse de molécules chirales, le traitement des gaz d'échappement et des effluents industriels, la transformation des oxydes d'azote (NOx) en milieu oxydant, l'élimination des suies de moteur diesel, la désulfuration poussée des produits pétroliers, etc.

Dans le deuxième cas, on observe une amélioration importante de procédés catalytiques déjà existants par une optimisation de la mise en forme des catalyseurs et du fonctionnement des réacteurs.

En France, des efforts importants ont été initiés par le département des Sciences chimiques, avec la création d'unités mixtes de recherches CNRS-Industrie : trois d'entre elles ont terminé leurs travaux d'une durée de deux fois quatre ans. Dans le domaine du génie chimique, les recherches sur la mise en œuvre et le fonctionnement de réacteurs triphasiques, de réacteurs à lit circulant, de réacteurs à membranes... ont, pour certaines, débouché sur des améliorations de procédés et doivent être, dans l'avenir, poursuivies et amplifiées.

Dans le domaine de la préparation des catalyseurs hétérogènes ou homogènes, une relation étroite avec les chimistes du solide et ceux de chimie de coordination a sans aucun doute permis de faire des progrès notables, en particulier par la diversification des procédés de synthèse (utilisation de composés organiques variés pour la synthèse de matériaux zéolithiques, procédés de synthèse sol-gel, de chimie douce, de sels fondus, etc.). Ce rapprochement est très sensible, dans plusieurs domaines de la commission, pour la préparation de solides à granulométrie contrôlée, à réactivité spécifique et à propriétés magnétiques, optiques, etc., allant des ciments aux semi-conducteurs, céramiques, verres auto-nettoyants, capteurs

chimiques... domaines où les progrès ont été importants.

Avec l'évolution de la chimie organique vers une chimie plus sélective, donc plus propre, un rapprochement entre les chimistes de catalyse et ceux de chimie organique s'est développé. L'objectif est de synthétiser des molécules spécifiques de structure particulière (chirales, par exemple) en éliminant certaines étapes de chimie organique classique grâce à l'utilisation de catalyseurs et d'améliorer la sélectivité des réactions. En effet, les pressions dues aux nouvelles normes environnementales ont conduit les chimistes à évaluer l'influence écologique des réactions chimiques en chiffrant l'économie d'atomes dans le bilan global de la réaction. Dans cette évaluation entrent en ligne de compte la nature des réactifs, la sélectivité de la réaction, mais aussi la nature des sous-produits non valorisables directement qui peuvent être recyclés ou bien doivent être détruits.

Cette évolution des chimistes organiciens de synthèse vers la catalyse et l'implication des chercheurs en catalyse dans les problèmes des chimies fine, organique et pharmaceutique, semblent primordiales pour l'avenir.

En chimie de coordination et catalyse homogène, les complexes de métaux de transition sont devenus des outils indispensables pour la synthèse organique *via* des réactions nouvelles et sélectives en conditions douces. Parmi les percées récentes, on peut mentionner l'association de ligands polydentés fonctionnalisés à des métaux de transition conduisant à des catalyseurs actifs, la conception, *via* les phosphines polydentées, de catalyseurs optiquement actifs en catalyse énantiosélective et la chimie nouvelle des métalloènes utilisés comme catalyseurs de polymérisation.

Malgré les problèmes liés à la récupération du catalyseur qui n'ont pas encore été résolus de façon satisfaisante, la catalyse homogène reste potentiellement très prometteuse même si peu d'avancées spectaculaires peuvent être mentionnées. C'est sans doute vers la chimie des grands intermédiaires plutôt que vers la chimie fine que se dessine son avenir. Il en est de même pour la catalyse homogène supportée qui, à la frontière de la catalyse hétéro-

gène, poursuit son développement sans encore, toutefois, connaître beaucoup d'applications industrielles.

Par ailleurs, la chimie de coordination crée sans cesse de nouvelles molécules et édifices moléculaires dont les applications potentielles sont très variées, allant des matériaux semi-conducteurs, supra-conducteurs, magnétiques, optiques jusqu'aux matériaux dits "intelligents" ou aux espèces supramoléculaires.

L'électrochimie a vu ses champs d'application s'élargir et ses matériaux de base se diversifier. De grands progrès ont été faits dans le domaine des batteries et des électrolytes spécifiques. Des avancées spectaculaires ont été obtenues en électrochimie interfaciale à l'échelle nanoscopique et dans le domaine de la synthèse des couches minces et ont eu des retombées dans d'autres disciplines telles que la physique de la matière condensée, la photochimie, voire la biologie.

En science des surfaces, on a vu le développement de techniques *in situ*, des nano-technologies (telles les microscopies à champ proche), des spectromètres à temps de vol (jusqu'à la femtoseconde), des analyses en régimes transitoire et dynamique, etc.

## ANALYSE GLOBALE DE LA SECTION 18

Dans l'analyse globale ci-dessous, nous nous sommes efforcés d'éviter de faire une présentation exhaustive et nous nous sommes volontairement limités aux faits les plus marquants de la dernière décennie. Rappelons, comme nous l'avons vu dans l'introduction, que ces faits ne sont pas forcément liés à la réalité industrielle actuelle.

**L'activité de notre section porte sur quatre secteurs clés : catalyses hétérogène et homogène, chimie moléculaire des ions de métaux de transition, électrochimie interfaciale, sciences des matériaux et des surfaces. Du fait de l'interconnexion entre ces disciplines, nous avons choisi de développer neuf aspects transversaux avec leurs implications industrielles. Nous conseillons au lecteur l'analyse des références bibliographiques 1 à 4.**

### 1 - GRANDS INTERMÉDIAIRES CHIMIQUES

Les développements récents de procédés nouveaux peuvent être résumés comme suit :

#### **Le méthacrylate de méthyle**

Ce produit est le monomère du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), résine bien connue (Altuglass, Plexiglass...). Le procédé classique utilise l'acétone et l'acide cyanhydrique comme réactifs, mais les procédés à partir de propylène ou éthylène et oxyde de carbone sont promis à un large avenir en raison de la disponibilité de ces matières premières. Une nouvelle voie a été développée par Shell sur un catalyseur au palladium par carbonylation du propyne contenu dans la coupe C<sub>3</sub> des vapocraqueurs.

## Le cyclohexanol

Le cyclohexanol est une des matières premières de fabrication du nylon 6 ou 66. Le développement d'un nouveau procédé à partir du benzène par la Société Asahi, en 1991, constitue un fait marquant scientifique et technologique car l'hydrogénation du benzène était encore considérée, il y a quinze ans, comme un défi scientifique très difficile à résoudre. Il s'agit d'un procédé en deux étapes : hydrogénation du benzène en cyclohexène sur un catalyseur au ruthénium supporté avec une sélectivité de 80 %, suivie de l'hydratation en cyclohexanol sur catalyseur zéolithique acide. Le procédé est plus intéressant économiquement que les deux procédés conventionnels d'hydrogénation du phénol ou d'oxydation du cyclohexane.

## Le styrène

Ce monomère est obtenu depuis longtemps par déshydrogénation de l'éthylbenzène. Une nouvelle voie très prometteuse a été développée par Shell par dimérisation cyclisante du butadiène suivie d'une déshydrogénation.

## Valorisation des alcanes

C'est un défi économique important : les alcanes moins réactifs que les alcènes sont en revanche des matières premières trois à cinq fois moins onéreuses. D'un point de vue fondamental, l'activation d'un alcane est importante à comprendre et encore plus à prédire et sa transformation chimique est encore mal connue. Ainsi la chimie du méthane (hors combustion totale), et en particulier le couplage oxydant en éthane et éthylène, a peu progressé dans la dernière décennie malgré les efforts importants en recherche et développement. Elle est actuellement en l'état de veille technologique.

Les études actuelles portent sur l'oxydation sélective du méthane en méthanol et son reformage par le dioxyde de carbone. La valorisation d'alcanes légers  $C_2$  à  $C_5$  fait l'objet de nombreuses recherches. Il s'agit soit de les déshydrogéner pour obtenir les oléfines que l'on sait très bien valoriser,

soit d'effectuer une oxydation partielle en l'aldéhyde ou l'acide correspondant, à plus haute valeur ajoutée. La conversion du butane en anhydride maléique est maintenant un procédé industriel qui a supplanté les procédés anciens d'oxydation du benzène ou du butène. Les réactions d'oxydation de l'éthane en acide acétique, du propane en acroléine ou acide acrylique et l'ammoxydation du propane en acrylonitrile ont été mises au point. Actuellement, seule la dernière réaction est à l'étape du développement, les performances des autres procédés étant encore insuffisantes.

Les problèmes d'activation et de valorisation des alcanes ont été beaucoup étudiés par les universitaires (par exemple, en France dans le cadre du Consortium "actane") qui ont contribué à une meilleure compréhension du mécanisme d'activation de la liaison C-H et qui ont proposé de nouvelles formulations catalytiques.

## Reformulation des carburants

L'utilisation de la zéolithe ZSM5 (Mobil) dans les craquages catalytiques a permis d'augmenter la production de propylène, tandis que l'estérification de l'isobutène par le méthanol ou l'éthanol sur résine acide (Institut Français du Pétrole, IFP) a permis l'introduction massive d'éthers dans les carburants. Pour les gazoles, l'ethérification des huiles de colza et de tournesol et l'apparition de gazole de synthèse issu du gaz naturel (procédé Shell) représentent des changements profonds de l'industrie du raffinage.

## Synthèse de l'ammoniac

Un développement récent mérite aussi d'être mentionné : la Société Imperial Chemical Industries (ICI) a mis au point une nouvelle voie de synthèse de l'ammoniac à basse pression à partir de catalyseurs de type ruthénium-potassium/graphite en remplacement du procédé traditionnel à pression élevée (procédé Haber).

En dehors des procédés ci-dessus qui sont nouveaux, on notera une amélioration très importante de procédés anciens grâce aux résultats

obtenus dans le domaine du génie catalytique tant sur la chimie préparative des catalyseurs et leur mise en forme que sur les réacteurs chimiques. C'est sans doute dans ce domaine que les avancées ont été les plus importantes. Nous le développerons plus longuement dans le point 8.

## 2 - CATALYSE DANS L'INDUSTRIE DES POLYOLÉFINES

C'est un domaine dominé par les polyéthylènes et le polypropylène (40 Mt et 10 Mt/an respectivement, représentant 60 % de la production mondiale de matières plastiques) et qui pourrait paraître "ancien". En fait, on a assisté, au cours des dix à quinze dernières années, à une évolution technologique considérable avec un développement continu de nouveaux procédés et produits. Des progrès importants ont été faits pour la réduction des coûts tant d'investissement que de fonctionnement avec la découverte de nouvelles générations de catalyseurs Ziegler-Natta dits de 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> générations à base de trichlorure de titane/chlorure de magnésium et d'alkylaluminium avec l'ajout de deux bases de Lewis, l'une sur le solide, l'autre sur l'alkylaluminium. Ces catalyseurs sont très stéréospécifiques (96-99 % d'isotacticité) et si actifs (1 t de polypropylène par gramme de titane) que l'on n'a plus besoin d'extraire les atactiques et que l'on peut laisser le catalyseur dans le polymère.

De nombreux copolymères, beaucoup plus homogènes tant dans leur degré de ramification que dans leur masse molaire, ont pu être obtenus en présence de catalyseurs à base de vanadium ("Tofmer" de Mitsui Petrochemical), mais, dans ce domaine, la plus grande innovation technologique a été l'utilisation de métallocènes ("Engage" de Dow, "Exxact" de Exxon) qui ont conduit à une véritable révolution technologique. La recherche actuelle porte sur la création de ramifications longues et régulières (Dow Chemical) grâce à des catalyseurs à géométrie contrainte. Les dernières innovations dans ce domaine des catalyseurs et le développement des métallocènes - y compris chiraux - permettent de faire des produits sur mesure de structure stéréo régulière définie. Ainsi le poly-

propylène syndiotactique a pu être obtenu dans des conditions industrielles par Fina.

En dehors de ces deux polymères majeurs, d'autres sont en train d'émerger, tels le polystyrène syndiotactique (Dow/Idemitsu), des copolymères éthylène-cyclooléfines (norbornène, tétracyclocodécène) très transparents et, développés par Hoechst et Mitsui Petrochemical, des copolymères éthylène-oxyde de carbone (catalyseurs au palladium de Shell). Dans cette chimie, le catalyseur joue un rôle clé.

On notera également la polymérisation d'oléfines cycliques par réaction de métathèse (oléfines tendues, non tendues, à groupements fonctionnels) ainsi que l'application de la métathèse à la synthèse organique avec des espèces métal-carbone : molybdène = carbone (Mo = C) ou ruthénium = carbone (Ru = C) avec formation d'intermédiaires cycliques à partir de diènes.

L'aspect fondamental est très présent dans cette chimie, et de nombreux modèles de sites de type Ziegler-Natta - et surtout de la nouvelle famille des métallocènes - ont été largement décrits.

La France n'est pas absente de ce domaine, et de nombreuses études et procédés y ont été développés (Elf-Atochem, procédé de l'Institut Français du Pétrole dimersol ou butol de dimérisation des oléfines, travaux du Laboratoire des matériaux organiques du CNRS à Solaize), mais il faut bien reconnaître qu'elle est peu présente et qu'aucune invention réellement nouvelle n'a été faite.

## 3 - CHIMIE FINE

On désigne par ce terme la chimie de produits à haute valeur ajoutée qui, de ce fait, sont produits à tonnage nettement plus faible que les grands intermédiaires chimiques.

Malgré le scepticisme initial, la synthèse de molécules optiquement actives a débouché sur un certain nombre de procédés industriels et de recherches en développement. Les informations ne sont pas toutes accessibles pour des raisons de

confidentialité, mais un certain nombre de procédés sont connus. Nous allons en décrire succinctement quelques-uns.

- Utilisation de ligands organophosphorés "sophistiqués" type phosphites ou phosphines bidentés pour la synthèse de certains intermédiaires par carbonylation, hydroformylation ou hydrocyanation. Nous pouvons citer les brevets Shell, DuPont, DSM pour la formation de caprolactame, d'acide adipique et d'adiponitrile qui sont des matières de base du nylon.

Ces travaux ont été étendus à l'utilisation de catalyseurs optiquement actifs à base de phosphines polydentées optiquement actives pour la catalyse énantiosélective de formation de liaison C-C et d'hydroformylation asymétrique d'alcènes (cf. *réf. bibl. n° 5-7*).

- De nombreux progrès ont été réalisés en hydrogénation des doubles liaisons carbone-carbone C = C (cf. *réf. bibl. n° 8*). Par exemple, l'utilisation d'un catalyseur à base de rhodium (Rh/Dipamp) par Monsanto/Searle a permis d'améliorer la synthèse du l-dopa utilisé dans le traitement de la maladie de Parkinson. Son isomère dextrogyre est inactif, et dans l'ancien procédé (Monsanto 1974), il devait être séparé du mélange racémique alors que le nouveau procédé conduit exclusivement à la forme lévogyre active. Citons aussi la synthèse de la phénylalanine en présence de catalyseur au rhodium (Rh/Deguphos, procédé Degussa et Rh/Pnnp, procédé ANIC Spa), celle du -lactame sur un catalyseur à base de ruthénium (Ru/Xyllyl Binap de Takasago).

- Il en est de même pour les réactions d'isomérisation des doubles liaisons, par exemple, pour la synthèse du menthol (procédé Takasago, en présence de Ru/Binap), pour l'époxydation asymétrique d'alcools allyliques pour l'obtention du Disparlure en présence de complexes du titane (tartrate de titane), pour la dihydroxylation des oléfines avec des excès énantiomériques supérieurs à 95 % en présence de catalyseurs à base d'osmium, métal malheureusement nocif pour l'environnement.

- Notons les travaux de Rhône-Poulenc sur la réduction sélective des acides carboxyliques en

aldéhydes par catalyse hétérogène sur catalyseurs ruthénium-étain, ce qui correspondait à un défi scientifique.

- Parmi les médicaments majeurs utilisés en chimiothérapie anticancéreuse, citons le cas récent du cis-platine. Ajoutons que d'autres antitumoraux, voire des médicaments antibactériens nouveaux, incorporant un métal de transition, sont en cours d'expérimentation.

- L'époxydation asymétrique reste limitée aux oléfines cis-disubstituées ayant au moins un substituant aromatique, tandis que des catalyseurs chiraux efficaces pour l'hydroxylation asymétrique d'un méthylène prochiral non activé et l'époxydation asymétrique d'une oléfine terminale non activée restent à découvrir.

- Le domaine d'application des catalyses biphasique et triphasique liquide-liquide/gaz-liquide/gaz-liquide-solide reste à développer malgré de gros efforts récents, en particulier par l'utilisation des nouveaux ligands hydrosolubles (Procédé Ruhr Chemie-Rhône-Poulenc) et la recherche de nouvelles réactions (cf. *réf. bibl. n° 6*).

- Les essais de développement des catalyseurs pour lessive à basse température ; l'enjeu étant d'obtenir des catalyseurs stables en milieu alcalin qui ne conduisent pas à l'altération des fibres de cellulose. Les implications économiques de ce développement sont évidemment très importantes pour l'avenir.

De grands espoirs avaient été portés sur la catalyse homogène en chimie fine. La récupération et le recyclage du catalyseur demeurent un problème qui, malgré vingt ans de recherche, n'a pas encore été résolu de façon satisfaisante. La fixation du catalyseur sur support organique (polymère) ou inorganique entraîne en général une baisse importante d'activité et n'empêche pas totalement la fuite du métal dans l'effluent liquide (lixiviation). Les recherches dans ce domaine doivent être maintenues. Actuellement, c'est sans doute dans le domaine des grands intermédiaires chimiques plutôt que dans celui de la chimie fine que l'on trouve les applications importantes de la catalyse homogène.

## 4 - ENVIRONNEMENT

Les problèmes liés à l'environnement sont complexes et font l'objet de recherches variées importantes. Dans notre domaine, ils recouvrent la chimie "propre", c'est-à-dire les réactions à forte sélectivité et à faibles rejets et faibles produits secondaires indésirables, la dépollution par traitement des effluents toxiques gazeux ou liquides, la récupération des métaux des catalyseurs usés, la réjuvenation des catalyseurs, la synthèse de produits à plus faible toxicité, etc. Il est clair que, dans ce domaine comme dans le précédent, chimie organique et catalyse doivent s'épauler mutuellement. Il est important de citer quelques chiffres pour montrer l'importance du problème. B. Trost, puis R. Sheldon, ont évalué le rapport en poids : produits secondaires et réactifs nécessaires/produit recherché. Ce rapport est de 0,2 dans l'industrie pétrolière, 2 à 5 dans la chimie des grands intermédiaires, 10 et plus pour la chimie fine (incluant la production des synthons commerciaux utilisés dans nos laboratoires) et 100 et plus pour la chimie pharmaceutique.

- Le traitement des effluents gazeux et liquides où le polluant doit être éliminé efficacement malgré des contraintes astreignantes comme le débit élevé, la dilution et la température qui doit rester proche de la température ambiante. De gros progrès ont été effectués pour l'élimination de composés organiques et de micropolluants par oxydation, soit par l'oxygène en catalyse hétérogène sur catalyseurs à base de manganèse/zinc/chrome ou de métaux nobles mono- ou bimétalliques déposés sur charbon, soit par l'eau oxygénée en phase liquide sur catalyseurs à base de fer, soit encore par photocatalyse. Dans le cas de l'élimination des chlorophénols, un procédé à partir de catalyseurs à base de sulfophthalocyanine de fer et d'eau oxygénée vient d'être mis au point à Toulouse.

- Le traitement des gaz d'échappement des voitures à essence et à diesel et le traitement des gaz des centrales thermiques. Tout le monde est conscient des énormes progrès effectués dans ce domaine en catalyse hétérogène (catalyseurs trois voies des pots catalytiques, catalyseurs d'élimination des oxydes d'azote dits "deNOx" mis au point

par Toyota pour les véhicules à essence en milieu pauvre, catalyseurs deNOx à base d'oxydes mixtes de vanadium et de tungstène sur support d'oxyde de titane pour les centrales thermiques). Si, dans ce dernier domaine, les catalyseurs et les réacteurs catalytiques sont toujours à améliorer tant pour leur efficacité que pour la durée de vie du catalyseur, il reste, en ce qui concerne la pollution automobile, encore les grands défis suivants :

- la réduction des NOx pour les moteurs diesel ;
- l'oxydation catalytique des suies des moteurs diesel à des températures de 200-250° C par catalyse hétérogène solide-solide (sue-catalyseur). On notera à ce sujet une avancée récente de Rhône-Poulenc en 1995 qui propose l'ajout de composés organiques du cérium dans le gazole pour faciliter la combustion totale des suies ;
- la substitution des métaux nobles par des oxydes d'ions de métaux de transition dans la composition des catalyseurs trois voies des pots catalytiques pour améliorer leur efficacité dans une large gamme de températures ;
- la reformulation des essences avec l'élimination des composés aromatiques, l'introduction de composés oxygénés tel le méthyl-tertiobutyléther (MTBE), et d'alcane branchés comme les triméthylpentanes. Dans ce dernier cas, la substitution de catalyseurs corrosifs et nocifs, comme les acides liquides fluorhydrique et sulfurique, par des catalyseurs acides forts solides reste un objectif difficile ;
- la désulfuration et la déazotation encore plus poussées des pétroles.

- La dégradation catalytique des matières plastiques pour l'élimination des matières plastiques usées, en particulier des pneumatiques. Il s'agit de catalyses "rétro Ziegler Natta" et de dépolymérisation qui n'en sont qu'à leurs débuts.

- La récupération des métaux des catalyseurs usés où la chimie des complexes de coordination est mise en œuvre pour une extraction sélective des ions métalliques tandis que la réjuvenation des catalyseurs permet de repousser les délais de rejets des catalyseurs usés (Société Eurecat à La Voulte).

- Les substituts des chlorofluorocarbones (CFC). On sait que la trop grande inertie chimique des CFC, qui fut la raison de leur succès, est à

l'origine de leur présence dans la stratosphère et de leur implication dans l'appauvrissement de la couche d'ozone. Leur substitution par les homologues partiellement hydrogénés comme les HCFC plus réactifs, mais suffisamment inertes pour leur utilisation normale, a été mise au point récemment par DuPont et Elf Atochem par catalyse hétérogène sur catalyseurs à base d'oxyde de chrome.

- La décomposition du protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) émis par les unités d'acides adipique et nitrique, problème en voie de résolution par incinération ou décomposition catalytique sur des catalyseurs zéolithiques. Le protoxyde d'azote est soupçonné détruire la couche d'ozone comme les chlorofluorocarbones.

## **5 - BIOCATALYSE, CATALYSE ENZYMATIQUE, CATALYSE BIOMIMÉTIQUE**

Dans ce chapitre (*cf. réf. bibl. n° 9, 10*) il s'agit de l'interface chimie et biologie où le chimiste organicien essaye de simuler ou d'adapter les enzymes naturelles pour des réactions spécifiques telles que l'hydrolyse d'esters ou de nitriles. On peut penser que les progrès très importants de la catalyse chimique, chirale en particulier, feront que des réactions impossibles hier seront désormais possibles. Les progrès en cours concernent l'adaptation des biocatalyseurs à une réaction donnée avec comme objectif d'accroître la souplesse d'emploi et d'abaisser les coûts des procédés. Catalyse chimique et biocatalyse sont complémentaires, ce qu'illustre très bien la chimie de l'amidon, mais elles peuvent aussi être concurrentes car leur frontière est mouvante. Des enzymes venant de micro-organismes vivant dans des conditions extrêmes (température, milieu) ont d'ailleurs été découvertes récemment.

Les applications dans les domaines biologique et médical se développent. Ainsi, on peut mentionner la mise au point de nucléases artificielles capables de couper efficacement et de manière séquence-spécifique l'ARN messager ou l'ADN de provirus à l'intérieur des cellules.

Des recherches portent sur de nouveaux outils pour la régulation de l'expression génétique et de nouveaux agents pour la thérapie anticancéreuse ou antivirale. On peut citer en exemple les complexes organométalliques, avec radioélément ou non, utilisés en radiochimie de diagnostic et de thérapie tels les complexes du tellure en chimie des anticorps (véhicules).

Les recherches actuelles utilisant les outils de la biologie structurale (RX, RMN, mutagenèse dirigée) permettent d'aborder l'étude des mécanismes de fonctionnement des enzymes.

Les applications industrielles sont encore très limitées sauf pour l'isomérisation du glucose en fructose par la glucose isomérase. Les réactions de synthèse ou d'oxydation sont encore marginales. Parmi les applications industrielles existantes ou potentielles, citons :

- Les enzymes qui catalysent des réactions d'hydrolyse. Cette catalyse a lieu même en milieu concentré et/ou en présence de solvants non aqueux. Elle est illustrée par la production industrielle de pénicillines, vitamine C, aspartame (procédé Toso/DSM), triglycérides modifiés et esters (procédé Novo), cyclodextrines à partir d'amidon, de dextrine et oligodextrane, d'oligosaccharides à partir de saccharose, d'acrylamide à partir d'acrylonitrile (procédé Nitto au Japon), premier exemple d'application de la biocatalyse à la chimie de base.

- Le traitement dégradant par hydrolyse des biopolymères amidons, protéines, cellulose, hemicellulose, pectines...

- Les efforts actuels pour la biodésulfuration des gazoles.

On notera la découverte des "abzymes" (anticorps à propriétés catalytiques) qui est une nouvelle voie d'accès à la catalyse sur mesure lorsqu'il n'existe pas d'enzyme naturelle et qui, espérons-le, devrait être développée.

Malgré tous ces succès, l'espoir très vif des années 80 s'est émoussé, car il reste des problèmes importants à résoudre dus à un fonctionnement

trop aléatoire, à un coût élevé et au champ limité d'applications.

## 6 - ÉLECTROCHIMIE

On a assisté récemment à un fort développement de travaux dans ce domaine. On peut citer :

- Les travaux japonais (cofinancés par le MITI, Ministère japonais de l'industrie) sur la mise au point de cathodes à air pour l'application de l'électrolyse chlore-soude. L'enjeu théorique de telles batteries est l'obtention de  $1000 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$  par tonne de chlore en remplaçant la réaction de réduction cathodique de l'eau par une réduction cathodique de l'oxygène.

- L'annonce en juillet 1996 par DuPont d'un nouveau procédé d'électrolyse en phase gazeuse en remplacement de l'électrolyse de solutions aqueuses d'acide chlorhydrique.

- Les travaux portant sur les batteries par l'amélioration substantielle de systèmes anciens comme les batteries au plomb ou de nouveaux systèmes (oxyde de nickel/hydrure métallique ou lithium/polymère) et leur utilisation pour les véhicules électriques.

- L'émergence d'une électrochimie interfaciale où les processus sont pris en compte à l'échelle atomique en fonction des propriétés structurales locales (présence de sites privilégiés : marches, ...) et non plus à l'échelle globale. Citons comme retombées de cette approche l'étude de l'adsorption d'hétéroatomes qui conduisent à la modification de la réactivité de surface, ainsi que la détermination des mécanismes spécifiques de croissance comme le dépôt en sous-potentiel (*cf. réf. bibl. n° 11*).

- L'élaboration, caractérisation et mise en œuvre de matériaux en couche mince pour leurs propriétés électrochimiques (en particulier conduction mixte) sur les matériaux oxydes, de polymères conducteurs ou redox et d'alliages à composition modulée, pour des applications pour les électrodes fonctionnalisées, les dispositifs de stockage de l'énergie, les afficheurs et les capteurs. Tout ceci

nécessite un lien étroit avec la chimie du solide (ionique) et la chimie moléculaire.

- L'électrochimie des semi-conducteurs au sens large avec développements récents permettant la synthèse par voie électrochimique de couches minces de semi-conducteurs (sulfure de cadmium/phosphure d'indium ou tellure de cadmium/sulfure de cadmium), avec, comme applications, les batteries solaires avec des rendements de conversion de l'énergie solaire supérieurs à 10 %. La recherche s'est fortement orientée sur les fabrications de couches minces avec l'étude des mécanismes de croissance, les dépôts en sous-potentiel et les études sur monocristaux. Les retombées les plus spectaculaires de ces travaux d'électrochimie des semi-conducteurs orientés vers l'étude de la jonction et de couches minces ont concerné la science de matériaux. La caractérisation de tels matériaux est facilitée actuellement avec l'émergence de moyens d'analyse *in situ*, en particulier les microscopes à champ proche (voir ci-dessous) et la microbalance à quartz pour la caractérisation des phénomènes interfaciaux à l'échelle atomique.

## 7 - NOUVEAUX MATÉRIAUX

Ces dernières années ont vu l'émergence de nouveaux matériaux dans tous les domaines d'intérêt de la section, c'est-à-dire tant en catalyse et chimie de coordination qu'en électrochimie ou science des matériaux. Sans vouloir citer tous les exemples, nous pouvons mentionner quelques exemples typiques.

- Matériaux pour la catalyse. C'est dans le domaine des solides micro- et macroporeux que les avancées ont été les plus spectaculaires. Ainsi les titanosilicalites mises au point par la société italienne Enichem et pour lesquelles l'élément titane a été introduit dans un réseau zéolithique présentent des propriétés catalytiques très intéressantes pour l'hydroxylation du phénol, l'oxydation partielle ou l'hydroxylation des alcanes, etc. À partir de ces découvertes, on a assisté à un foisonnement de recherches sur des matériaux similaires et des applications très variées en chimie fine. C'est un exemple où, à partir d'un nouveau type de maté-

riau, toute l'imagination des chimistes est mise à contribution. Dans le même type d'approche, des éléments comme le bore, le vanadium, le chrome, le fer, le gallium... ont été substitués au silicium des réseaux de composés zéolithiques dans l'objectif de moduler les propriétés chimiques telles que les propriétés redox, les propriétés acides ou basiques, les densités de sites actifs, la porosité interne, etc. Parmi les applications nouvelles à l'échelle industrielle, on peut mentionner la zéolithe B-ZSM5 pour la formation du para-xylène (société Amoco), la zéolithe Ga-ZSM5 pour la production d'hydrocarbures aromatiques en C<sub>6</sub> et C<sub>8</sub> à partir des alcanes en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> (procédé Cyclar de BP Chemicals), la SAPO-34 et la mordenite fortement désaluminée pour la conversion du méthanol en oléfines légères (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>).

Grâce à une relation étroite entre chimistes du solide et spécialistes de la catalyse, de nouveaux matériaux micro- et mésoporeux à dimension moléculaire des pores ont été synthétisés. Ces derniers matériaux présentent l'intérêt d'avoir une porosité plus ouverte que celle des zéolithes classiques, ce qui permet d'effectuer des réactions chimiques inhabituelles orientées par la géométrie des pores. Ils constituent des matériaux nouveaux pour lesquels toute l'imagination des chimistes peut être mise en œuvre pour trouver de nouvelles applications. Une tendance actuelle est d'incorporer, dans certains de ces matériaux à porosité ouverte, des complexes de coordination volumineux incluant des molécules chirales, pour induire de nouvelles propriétés. On peut également immobiliser des espèces actives et ainsi limiter les phénomènes de lixiviation en milieu liquide, et même encapsuler des enzymes pour les stabiliser (biomimétisme) et éventuellement modifier leur comportement chimique.

De nouveaux composés viennent en émergence : il s'agit des matériaux à empreinte moléculaire synthétisés en présence d'un complexe organique ou organométallique, éventuellement chiral, qui est éliminé après synthèse, le matériau gardant dans sa porosité l'empreinte initiale et pouvant alors présenter des propriétés chimiques liées à cette porosité orientée.

Les fullerènes à structure carbonée bien particulière constituent une famille nouvelle dont les potentialités d'applications en chimie organique ou catalyse sont importantes.

- De nombreuses molécules organométalliques nouvelles ou des complexes de coordination ont été synthétisées afin d'être engagées dans des édifices moléculaires électro- et/ou photoactifs, à propriétés chimiques diverses et intéressantes et à potentialité importante. Ainsi, de nombreux complexes ont été synthétisés pour leur application, par exemple pour l'optique non linéaire ou pour atteindre des états fondamentaux conducteurs, supra-conducteurs, ferro- ou antiferromagnétiques (cf. réf. bibl. n° 12).

Les chimies organique et organométallique créent sans cesse de nouveaux et beaux objets moléculaires à architecture variée à l'infini, au gré de l'imagination des chercheurs, tels les constructions par briques élémentaires assemblées en architecture variable. Ces molécules ont des propriétés chimiques et des fonctions multiples, allant de la reconnaissance moléculaire à la catalyse et à la biocatalyse (création d'enzymes artificielles), des cristaux moléculaires aux constructions à basse dimensionalité présentant des propriétés collectives particulières comme la supra-conductivité, le magnétisme, l'optique, le transfert d'électrons (cf. réf. bibl. n° 13-15). L'interdisciplinarité de telles recherches est très claire, car ces chimies créent des matériaux tels que les matériaux intelligents – "smart materials" – qui présentent des propriétés fort intéressantes pour d'autres disciplines, la physique en particulier.

- On peut noter également l'émergence de matériaux à propriétés photo catalytiques intéressantes, comme les verres auto-nettoyants pour l'automobile ou le bâtiment, et des matériaux à granulométrie contrôlée et réactivité chimique spécifique, les ciments, les céramiques, les semi-conducteurs..., certains de ces matériaux ont permis d'étendre leur champ d'applications, en particulier dans les capteurs chimiques.

## 8 - GÉNIE CATALYTIQUE

C'est un domaine important à la frontière des sciences chimiques et des sciences pour l'ingénieur. Il consiste à mettre en commun tous les acquis de la réactivité chimique et de la catalyse avec ceux du génie chimique. De gros efforts ont été effectués au CNRS avec la formation d'unités mixtes de recherche, le plus souvent localisées dans l'industrie, et pour lesquelles CNRS et industriels mettent leurs moyens en commun – tant en équipement et fonctionnement qu'en personnels – pour le développement des procédés et la compréhension du fonctionnement du catalyseur dans le réacteur chimique. On peut citer, entre autres, les unités mixtes du CNRS avec les sociétés Elf, IFP, Rhône-Poulenc, St-Gobain qui ont fonctionné avec succès pendant huit ans.

À l'échelle internationale, on a assisté à une forte croissance de travaux portant dans deux grands domaines : la mise en forme des catalyseurs d'une part, l'optimisation et les nouvelles conceptions de réacteurs catalytiques, d'autre part. L'objectif était d'améliorer les performances des réacteurs industriels liées étroitement aux phénomènes de transfert de matière et de chaleur, et de résistance à l'attrition.

On a vu le développement, pour les pots catalytiques et le traitement des effluents, de l'utilisation des monolithes comme support de catalyseurs. On peut citer les nouveaux réacteurs membranaires qui permettent d'introduire les réactifs en différents points du réacteur ou/et d'éliminer plus rapidement un des produits de réaction pour déplacer l'équilibre. Les membranes zéolithiques à pores de diamètre moléculaire apparaissent comme un matériau de choix pour l'avenir. Ces matériaux font encore l'objet de recherches en amont. Notons aussi le développement de réacteurs triphasiques et de réacteurs à lit circulant où les deux fonctions du catalyseur sont réalisées dans deux parties distinctes du réacteur. Ainsi, la société DuPont a développé un tel réacteur pour l'oxydation du butane en anhydride maléique, en présence de catalyseurs classiques à base de pyrophosphate de vanadyle. L'anhydride maléique est produit dans une section du réacteur où le catalyseur se réduit en cours de

réaction. Dans la deuxième section, le catalyseur est réoxydé et les dépôts hydrocarbonés sont éliminés sous forme de dioxyde de carbone. On conçoit que l'état du catalyseur en cours de réaction, les transferts d'oxygène, la séparation des produits de réaction, les transferts de masse et de chaleur sont des aspects très importants d'un point de vue tant appliqué que fondamental.

Un développement du même type a été proposé en 1993-1994 par l'Université de Californie du Sud, pour le procédé Deacon de formation du chlore par oxydation de l'acide chlorhydrique. Dans une section du réacteur, l'acide chlorhydrique réagit avec le catalyseur à base d'oxyde de cuivre formant le chlorure cuivrique, et dans la seconde section, le chlorure cuivrique réduit l'oxygène gazeux pour donner le chlore gazeux et restituer l'oxyde de cuivre. Ces deux procédés sont en cours de développement en Espagne par DuPont et par Carubos respectivement.

Il apparaît clairement que, dans la dernière décennie, l'association réaction catalytique-génie chimique de la mise en forme des catalyseurs et des réacteurs chimiques a permis de faire des progrès remarquables d'efficacité des procédés, la base du catalyseur antérieur restant le plus souvent la même. Toute la compréhension du fonctionnement du catalyseur dans de telles conditions – et par là son optimisation – est un aspect fondamental d'intérêt tant universitaire qu'industriel.

## 9 - ANALYSE, INSTRUMENTATION ET SCIENCE DES SURFACES

Les développements récents de la chimie vont de pair avec le développement des méthodes analytiques et spectroscopiques performantes.

On notera plusieurs évolutions importantes :

- La recherche de l'ultra-résolution, à la fois par des techniques classiques poussées à l'extrême comme la microscopie électronique à haute résolution, et par des techniques nouvelles comme les microscopies à champ proche (microscopie à effet tunnel, STM ; microscopie à force atomique, AFM).

Dans ce dernier cas, l'approche théorique est en plein développement pour analyser les images qui sont construites à partir de variations de potentiel ou de champ à force. Une évolution de ces microscopes à champ proche vers une spectroscopie analytique complémentaire représente un défi important. Le nombre d'exemples en catalyse, chimie de coordination et électrochimie interfaciale est encore limité à des solides modèles, mais de grands espoirs existent pour caractériser les sites actifs ou les complexes de coordination à l'échelle moléculaire.

- L'évolution d'une approche statique d'une surface ou d'un site actif vers une notion de site de dimension moléculaire, d'une part, et dynamique en cours de réaction, d'autre part. On notera, par exemple, la mise en évidence par Ertl des réactions catalytiques oscillantes, ce qui montre l'importance des études *in situ*. C'est dans ce domaine de caractérisation *in situ* des surfaces ou des solides que les progrès les plus importants ont été faits dans la dernière décennie. On ne peut pas ne pas mentionner l'apport important du rayonnement synchrotron avec la spectroscopie d'absorption de rayons X près du seuil (XANES) et au-delà (EXAFS) pour déterminer l'organisation atomique locale (composés amorphes autant que cristallisés), avec la diffraction des rayons X sous haut flux monochromatique pour la détermination des structures cristallines et la photoémission angulaire pour la diffraction de surface et la détermination de la densité d'états près du niveau de Fermi (DOS)... Ces techniques permettent de travailler dans des conditions *in situ*.

- L'avènement dans les laboratoires des détecteurs bidimensionnels pour la diffraction des rayons X (imaging plate ou CCD) – réservés encore très récemment à l'environnement des grands instruments – révolutionne à nouveau la cristallographie des monocristaux. La structure de systèmes moléculaires de plus en plus complexes peut maintenant être déterminée à l'échelle de quelques heures (plutôt qu'à celle d'une ou même plusieurs semaine(s)), et ceci à partir de monocristaux plus petits. Des perspectives brillantes sont offertes en cristallographie ainsi que dans l'approche des cinétiques des réactions et transition de phases dans les solides. Dans le même esprit, des progrès importants sont enregistrés dans la méthodologie de la résolution

des structures mâclées ainsi que des systèmes incommensurables ou modérés.

- La mise en évidence des phénomènes chimiques en cours de réaction grâce à des techniques *in situ* à temps de vol court et à des techniques transitoires. On citera le "Temporal analysis of products" TAP, capable de détecter des espèces intermédiaires à temps de vie de l'ordre de la milliseconde, ou les techniques laser pour l'étude électronique en photosynthèse dans le domaine des femto- ou pico-secondes.

- Les tentatives de mise en évidence des espèces adsorbées par les techniques spectroscopiques semblent marquer le pas, non seulement quant à leur identification précise, mais encore quant à leur rôle d'espèces intermédiaires dans les réactions (espèces actives ou spectatrices !). Une technique nouvelle appelée SFG (Génération de Fréquence Somme), associée aux spectroscopies infrarouge *in situ* par réflexion diffuse (DRIFT) et de perte d'énergie des électrons à haute résolution (HREELS), pourrait apporter une contribution dans le futur, ainsi que les microscopies à champ proche si l'on parvient à identifier sans ambiguïté les espèces formées et leur rôle dans l'acte réactionnel.

- Les multi-immunosorages simultanés : essentiellement pour des raisons économiques, on assiste en ce moment à un effort de recherche international dans le domaine des multi-immunosorages simultanés. La difficulté réside à trouver une méthode d'analyse basée sur la détection de plusieurs signaux analysables en même temps. La chimie des complexes des métaux de transition, grâce aux propriétés spectroscopiques et électrochimiques originales de ces entités, apporte une réponse très séduisante à cette question.

- L'évolution des modèles théoriques représentant des surfaces de métaux, d'oxydes, de sulfures, de zéolithes, des agrégats mono- ou multimétalliques et celle des méthodes de calculs théoriques pour faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux.

- La modélisation moléculaire, très utilisée en chimie organique, organométallique et catalyse, a

fait de très grands progrès, depuis une dizaine d'années, avec le développement de logiciels performants et d'ordinateurs puissants. Un compromis doit être trouvé entre un calcul théorique poussé de modélisation d'une surface, d'un complexe organique ou d'un solide, grand consommateur de temps et de puissance de calculs, et une visualisation relativement rapide sur écran. De nombreux paramètres chimiques et énergétiques doivent

être introduits ainsi que, bien sûr, des hypothèses simplificatrices. Le développement que l'on constate – et qui ne peut que se poursuivre – tant de la chimie théorique (chimie quantique, fonctionnelle de densité, ...) que de la modélisation moléculaire doit permettre au chercheur de faire travailler pleinement son imagination tout en restant proche de la réalité en confrontant constamment données théoriques et résultats expérimentaux.

## Bibliographie

1. Science et technologie pour l'industrie chimique, commission "Innovation-Recherche" de l'UIC (novembre 1995) : cahier 1, Généralités ; cahier 2, Formulation ; cahier 3, Interface chimie-biotechnologie ; cahier 4, Catalyse ; cahier 5, Génie des procédés.
2. "Catalysis looks to the future". (1992) National Research Council, Washington DC.
3. "The future of Catalysis, Heemskerk meeting 27-29 June 1993, Amsterdam". *Appl. Catal. A : General* (1994), **113**, 103-206.
4. CHAUVEL, A., DELMON, B., HÖLDERICH, W.F. "New Catalytic processes developed in Europe during the 1980's". *Appl. Catal. A : General* (1994), **115**, 173-217.
5. BELLER, M., CORNILS, B., FROHNING, C.D., KOHLPAINNER, C.W. "Progress in hydroformylation and carbonylation". *J. Molec. Catal. A : Chemical* (1995), **104**, 17-85.
6. HERRMANN, W.A., KOHLPAINNER, C.W. "Water soluble ligands. Metal complexes and Catalysts : synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1993), **32**, 1524-1544.
7. TROST, B. "Atom economy, a challenge for organic synthesis : Homogeneous catalysis lead the way". *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1995), **34**, 259-281.
8. LENARDA, M., STORARO, L., GANZERLA, R. "Hydroformylation of simple olefins catalyzed by metals and clusters supported on unfunctionalized inorganic carriers". *J. Molec. Catal. A : Chemical* (1996), **111**, 203-237.
9. KOLARIC, S., SUNJIC, V. "Homogeneous catalytic hydrogenation of aldehydes and aldoses in organic solvents and water". *J. Molec. Catal. A : Chemical* (1996), **111**, 239-249.
10. BUDGMATER, A.V. "Catalysis in thermal biomass conversion". *Appl. Catal. A : General* (1994), **116**, 5-47.
11. KOLB, D. M. *The initial stages of metal deposition, an atomic view.* In "Shering lectures" (1991), vol. 1, Shering.
12. DHENAUT, C., LEDOUX, I., SAMUEL, I.D.W., ZYSS, J., BOURGAULT, M., LE BOZEC, H. "Chiral metal complexes with large octupolar optical nonlinearities". *Nature* (1995), **374**, 339-342.
13. "Molecular conductors". *J. Mater. Chem.* (1995), **5**, 1469-1760.
14. ORIOL, L., SERRANO, J.L. "Metallomesogenic polymers". *Adv. Mater.* (1995), **7**, 348-369.
15. "Nanostructured materials". *Chem. Mater.* (1996), **8**, 1569-2193.