

E.N.S.S.I.B.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES SCIENCES DE L'INFORMATION
ET DES BIBLIOTHEQUES

UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD
LYON I

DESS EN INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE

Note de synthèse

Synthèse organique sur catalyseurs sulfures

Léone LEBIHAIN

Responsable : Michèle BREYSSE

Institut de recherches sur la catalyse
2, avenue Albert EINSTEIN
69626 VILLEURBANNE CEDEX

FD
15

1992

E.N.S.S.I.B.
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES SCIENCES DE L'INFORMATION
ET DES BIBLIOTHEQUES

UNIVERSITE
CLAUDE BERNARD
LYON I

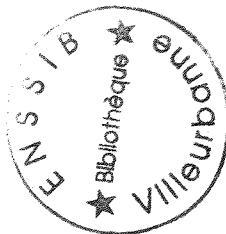
DESS EN INFORMATIQUE DOCUMENTAIRE

Note de synthèse

Synthèse organique sur catalyseurs sulfures

Léone LEBIHAIN

Responsable : Michèle BREYSSE



Institut de recherches sur la catalyse
2, avenue Albert EINSTEIN
69626 VILLEURBANNE CEDEX

1992

1992

10

15

Synthèse organique sur catalyseurs sulfures

Léone LEBIHAIN

Résumé : Cette bibliographie est une sélection de références concernant les applications potentielles des catalyseurs sulfures en chimie organique. L'examen de ces références fait apparaître trois grands domaines. Il s'agit de l'hydroformylation, de la synthèse d'alcools et de l'hydrogénation sélective.

Mots clés : Bibliographie ; Synthèse organique ; Catalyseur ; Soufre ; Métal transition ; Hydrogénation sélective ; Réduction chimique ; Hydroformylation ; Synthèse alcool

Abstract : This bibliography is a selection of references relative to new utilisations of sulfide catalysts in the field of organic chemistry.

Keywords : Bibliography ; Organic synthesis ; Catalyst ; Sulfides ; Transition metal ; Hydrogenation ; Chemical reduction ; Hydroformylation ; Alcohol ; Metal sulfides

**Institut de recherches sur la catalyse
2, avenue Albert EINSTEIN
69626 VILLEURBANNE CEDEX**

Je remercie Madame Michèle BREYSSE, directrice du groupe "Catalyse par les sulfures" à l'Institut de recherches sur la catalyse (IRC) pour m'avoir encadrée tout au long de cette recherche bibliographique.

Je remercie également Monsieur Christophe Calais, chercheur dans le groupe "Catalyse par les sulfures" à l'Institut de recherches sur la catalyse pour sa disponibilité et ses conseils fructueux dans la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION	6
1 - STRATEGIE DE RECHERCHE	7
1.1 - RECHERCHE AUTOMATISEE	7
1.1.1 - Choix de la base de données	7
1.1.2 - Interrogation de la base CAS	7
1.1.2.1 - Présentation de la base de données	7
1.1.2.2 - Choix des concepts	8
1.1.2.3 - Equations de recherche	8
1.1.2.4 - Résultats de la recherche	12
1.2 - RECHERCHE MANUELLE	17
2 - SYNTHESE	19
2.1 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT L'HYDROFORMYLATION	19
2.2 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT LA SYNTHESE D'ALCOOLS	20

2.3 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT L'HYDROGENATION SELECTIVE	21
3 - BIBLIOGRAPHIE	24
3.1 - HYDROFORMYLATION	24
3.2 - SYNTHESE D'ALCOOLS	26
3.3 - HYDROGENATION SELECTIVE	27
CONCLUSION	38
GLOSSAIRE	39

INTRODUCTION

Parmi les catalyseurs* industriellement utilisés, les sulfures métalliques occupent une place importante car ils sont utilisés dans les procédés d'hydrotreatment qui permettent de purifier les charges pétrolières en éliminant les hétéroatomes (S,N,O, ...).

De ce fait leur développement a toujours été lié à celui de l'hydrotraitement catalytique (ensemble des procédés permettant l'élimination des impuretés présentes dans la charge).

De nombreuses recherches fondamentales sont consacrées à ces solides. Ainsi, un service de l'Institut de recherches sur la catalyse (groupe "Catalyse par les sulfures" dirigé par Michèle BREYSSE), laboratoire du Centre national de la recherche scientifique étudie plus particulièrement les propriétés de ces catalyseurs.

Depuis quelques années, des travaux ont montré que ces catalyseurs pouvaient être efficaces pour des réactions différentes de celles mises en oeuvre dans l'hydrotraitement. En particulier, des applications potentielles en chimie organique ont été mises en évidence.

Le groupe "Catalyse par les sulfures" s'intéresse à ces nouvelles applications. Dans ce cadre, des recherches sont déjà menées en thiochimie (chimie organique du soufre) et ce groupe a la volonté de développer d'autres axes de recherches.

Dans le but de faire un état des travaux qui ont déjà été réalisés sur les applications potentielles des catalyseurs sulfures* en dehors de la thiochimie, l'Institut de recherches sur la catalyse a souhaité mener une recherche bibliographique sur ce sujet.

Dans une première partie de cette note de synthèse est présentée la stratégie de recherche bibliographique utilisée.

Une deuxième partie concerne la synthèse des références bibliographiques.

Une troisième partie est constituée de la liste thématique des références bibliographiques.

1 - STRATEGIE DE RECHERCHE

1.1 - RECHERCHE AUTOMATISEE

La base de données CAS a été interrogée sur le serveur DIALOG (base n° 399) à l'ENSSIB dans le cadre de la préparation au DESS en Informatique Documentaire.

1.1.1 - Choix de la base de données

La base CAS a été interrogée car c'est la base qui couvre le plus exhaustivement la production mondiale de littérature traitant de chimie.

1.1.2 - Interrogation de la base CAS

1.1.2.1 - Présentation de la base de données

Producteur	: Centre National d'Information Chimique (CNIC)
Editeur	: Chemical Abstracts Service (CAS). USA.
Domaines	: Chimie : biochimie, chimie organique, chimie macromoléculaire, chimie physique, chimie analytique, génie chimique et ses applications aux différents domaines industriels : pétrochimie, cuirs, textiles, agroalimentaire, métallurgie, pharmacie, cosmétique, polymères et plastiques, énergie, environnement, ...
Nature du contenu	: références bibliographiques
Données	: Articles extraits de 14 000 périodiques (72 %) représentant 150 pays et 50 langues (dont 68 % en anglais). Brevets provenant de 26 pays soit 17 % des documents résumés (les brevets équivalents sont cités dans le "Patent Concordance") dont 49 % de brevets japonais. Livres, comptes rendus de congrès, thèses, rapports techniques.
Volume	: 11 millions + 500 000 références / année.
Période couverte	: depuis 1967
Mise à jour	: bimensuelle
Serveurs	: BRS, ESA-IRS, DIALOG, ORBIT , QUESTEL (TELESYSTEME), DATA-STAR, STN.

Interrogeable : uniquement par vocabulaire libre et en anglais (pas de lexique).

1.1.2.2 - Choix des concepts

Les concepts ont été choisis à l'aide du "General Subject Index" de la revue Chemical Abstracts (CA) et d'un article dont les références sont :

CA 110-191855e

MOREAU C., DURAND R., GENESTE P., et al. Sulfided catalysts and fine chemicals. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, vol. 41, n° Heterog. Catal. Fine Chem., p. 139-144.

1.1.2.3 - Equations de recherche

Les équations de recherche correspondant au sujet initial "Synthèse organique sur catalyseurs sulfures à l'exception de l'hydrotraitement" sont :

S 1	383975	CATALYSIS or CATALYST? ?
S 2	147056	SULFIDE? ? or SULPHIDE? ?
S 3	9815	S1 and S2
S 4	363060	ORGANIC(N)CHEM? or FINE?(N)CHEM?
S 5	1177	S4 and S3
S 6	41063	HYDROTREATING? ? or HYDROCRACKING? ? or HYDROPROCESSING? ? or PETROLEUM REFINING? ?
S 7	1110	S5 not S6
S 8	23754	DESULFURI?ATION? or DEOXYGENATION? or DEMETALATION?
S 9	977	S7 not S8
S10	783	S9 not HYDROGENATION?

Question 1. Le concept "CATALYST" correspond au concept "CATALYSEUR" en français. Il a été introduit sous la forme "CATALYST? ?" au cas où le terme serait employé au pluriel.

Question 2. Le concept équivalent à "SULFURE" est orthographié de deux manières en anglais : "SULFIDE" et "SULPHIDE". La question a été posée en introduisant ce concept sous la forme "SULFIDE? ? or SULPHIDE? ?" pour tenir compte du "D" ou du "S" terminal.

SULFIDE? ? pour SULFIDED ou SULFIDES

SULPHIDE? ? pour SULPHIDED ou SULPHIDES

Question 3. Elle permet d'obtenir l'intersection des deux ensembles de réponses précédents. Cette intersection contient les références relatives aux catalyseurs sulfures mais aussi beaucoup de références concernant des catalyseurs et des composés soufrés sans que ces catalyseurs soient des sulfures. En particulier, il existe une classe de composés organiques appelés "sulfures" ("sulfides" de formule générale R-S-R) qui introduit beaucoup de bruit qu'il n'a pas été possible d'éliminer.

Question 4. La consultation du "General Subject Index" de la revue CA montre qu'il convient d'utiliser pour "SYNTHESE ORGANIQUE", les concepts "ORGANIC CHEMISTRY" et "FINE CHEMISTRY". La visualisation de la référence correspondant au premier article dont on disposait pour commencer la recherche a montré qu'il convenait d'interroger la base également avec les concepts "ORGANIC CHEMS", "ORGANIC CHEMICALS", "FINE CHEMS", "FINE CHEMICALS" d'où la troncature de la question 4 :

CHEM? pour CHEMICALS, CHEMS et CHEMISTRY.

Les concepts cités précédemment ont été introduits sous la forme "ORGANIC(N)CHEM?" et "FINE?(N)CHEM?" afin que les références dans lesquelles les termes seraient permutés ne nous échappent pas.

Question 5. Cette question regroupe l'ensemble des références des documents traitant de synthèse organique sur catalyseurs sulfures.

Il restait à éliminer les références relatives à l'hydrotraitement.

La consultation du "General Subject Index" de la revue CA a permis de trouver les concepts par lesquels il fallait interroger la base. Il s'agit de :

- "HYDROTREATING",
- "HYDROCRACKING",
- "HYDROPROCESSING",
- "PETROLEUM REFINING".

Question 6. Cette question permet d'obtenir les références relatives à ces concepts et à leur pluriel.

Question 7. Cette question donne le nombre de références relatives aux synthèses organiques sur catalyseurs sulfures à l'exception de l'hydrotraitement.

Devant l'importance du nombre de références obtenues, soit 1110, il convenait d'essayer de le réduire.

Ainsi, il a été convenu d'éliminer les références relatives à la désulfuration, la désoxygénation et la démétallation, d'où la question 8. Le "?" de "DESULFURI?ATION" a valeur de "S" ou "Z". La troncature illimitée à droite a été employée pour obtenir le plus grand nombre de réponses à cette question notamment pour tenir compte du pluriel et de la terminaison "ING" éventuelle.

Question 9. Le nombre de réponses, soit 977 était encore trop important.

Question 10. Cette question représente une dernière tentative pour réduire le nombre de réponses en éliminant l'hydrogénation.

Seules quelques références parmi les 783 réponses ont été sorties.

Leur analyse a conduit à redéfinir le sujet initial. Le concept "ORGANIC(N)CHEM" avait induit beaucoup de bruit car il regroupe des milliers de réactions. On pouvait cependant espérer que l'intersection de "chimie organique" et de "catalyseurs sulfures" contiendrait peu de réponses.

En concertation avec le groupe "Catalyse par les sulfures", le sujet a été limité aux trois domaines dans lesquels les catalyseurs semblent présenter des propriétés intéressantes (sélectivité*) par rapport aux autres catalyseurs (oxydes, métaux, ...). Il s'agit de :

- l'hydroformylation* des oléfines,
- la synthèse d'alcools* à partir du mélange $\text{CO} + \text{H}_2$,
- l'hydrogénation sélective*,

toujours sur catalyseurs sulfures.

Une deuxième interrogation a donc eu lieu.

Les équations de recherche correspondant au sujet redéfini sont:

S1	383975	CATALYSIS or CATALYST? ?
S2	147056	SULFIDE? ? or SULPHIDE? ?
S3	9815	S1 and S2
S4	2413	SELECTIVE(N)HYDROGENATION? or SELECTIVE(N)REDUCTION? or SELECTIVE(N)DEHYDROGENATION? or SELECTIVE(N)HYDROGENOLYS?
S5	66	S3 and S4
S6	3091	HYDROFORMYLATION? ?
S7	17	S3 and S6
S8	182	ALCOHOL(N)SYNTH?
S9	7	S3 and S8

Les trois premières équations de recherche sont les mêmes que précédemment.

Question 4. La réponse à cette question est l'ensemble des références traitant de l'hydrogénation sélective. Le "General Subject Index" de la revue CA indique qu'il convient d'interroger la base de données par les concepts :

- "HYDROGENATION",
- "HYDROGENOLYS?",
- "DEHYDROGENATION",
- "HYDROGENOLYS",

toujours accompagnés du terme "SELECTIVE".

La troncature illimitée à droite permet de ne pas éliminer les réponses relatives aux pluriels et aux termes dont la terminaison serait "ING".

Pour avoir le plus grand nombre de réponses possibles, il était souhaitable de prévoir la permutation des termes d'où le symbole "(N)".

Question 5. Cette question apporte les références relatives à "l'hydrogénation sélective sur catalyseurs sulfures" (intersection des ensembles 3 et 4).

Question 6. Interrogation par le concept "HYDROFORMYLATION" en envisageant son emploi au pluriel.

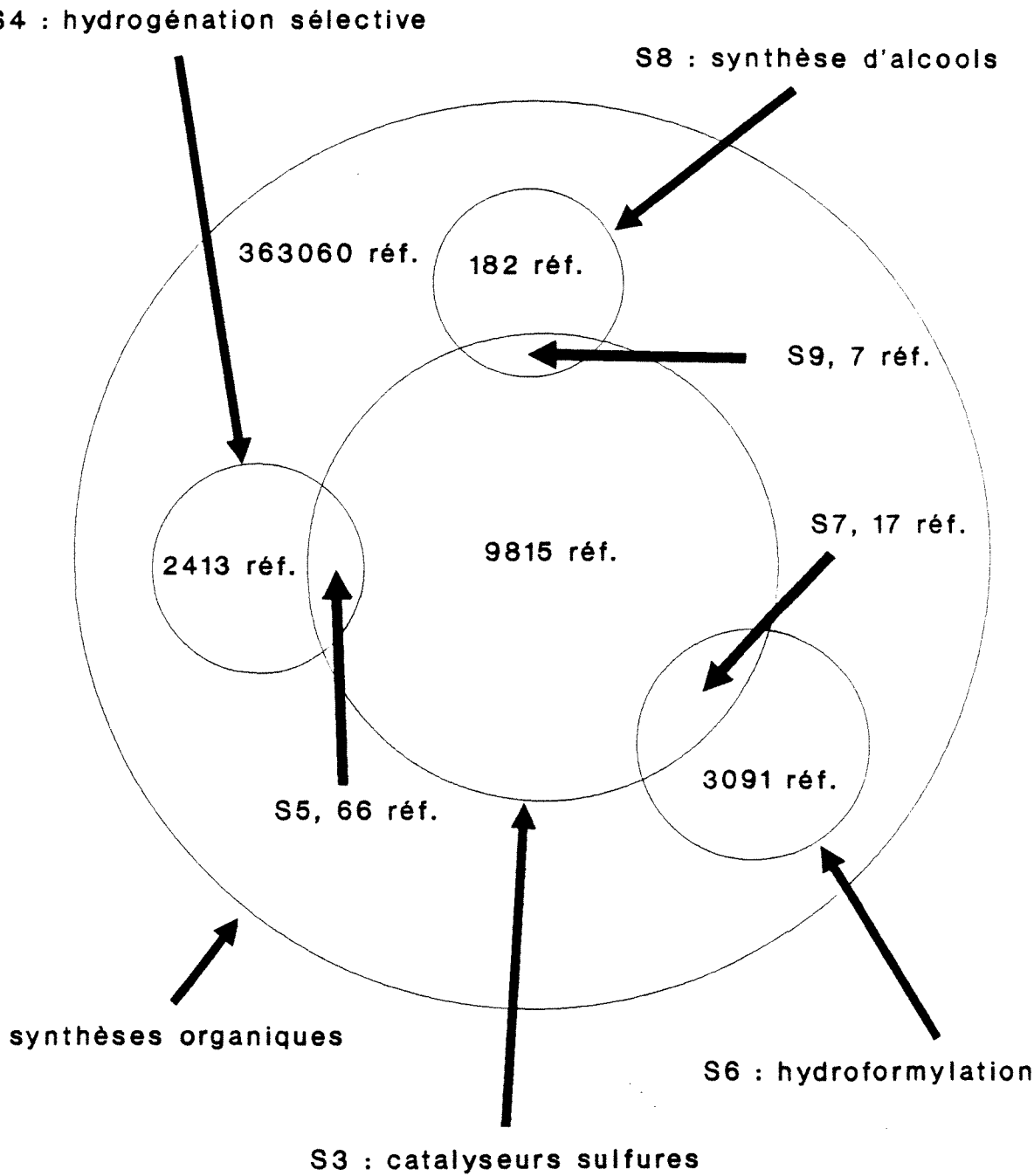
Question 7. L'intersection des ensembles de réponses 3 et 6 est l'ensemble des réponses relatives à l'hydroformylation sur catalyseurs sulfures.

Question 8. Elle permet de définir un ensemble de références relatives à la synthèse d'alcools.

Question 9. L'intersection des ensembles 3 et 8 est l'ensemble des réponses concernant les synthèses d'alcools sur catalyseurs sulfures.

1.1.2.4 - Résultats de la recherche

Les résultats de la recherche sont présentés sous forme d'un diagramme.



S7 : 17 références dont 17 pertinentes.

S9 : 7 références dont 7 pertinentes.

S5 : 66 références dont 63 pertinentes.

Les ensembles S5, S7 et S9 sont disjoints, le nombre total de références obtenues par la recherche automatisée est donc 90.

Le nombre le plus important de réponses a été obtenu pour l'hydrogénation sélective ; ce qui était attendu car le concept d'hydrogénation sélective recouvre plusieurs types de réactions.

Les périodiques cités dans les références sont :

Acta Chim. (anglais)

Hydroformylation : 1

Synthèse d'alcools : 0

Hydrogénation sélective : 0

Appl. Catal. (anglais)

Hydroformylation : 1

Synthèse d'alcools : 2

Hydrogénation sélective : 1

Aromatikkusu (japonais)

Hydroformylation : 0

Synthèse d'alcools : 0

Hydrogénation sélective : 1

Bull. Jap. Petrol. Inst. (anglais)

Hydroformylation : 0

Synthèse d'alcools : 0

Hydrogénation sélective : 1

Catal. Lett. (anglais)

Hydroformylation : 1

Synthèse d'alcools : 1

Hydrogénation sélective : 0

Catal. Org. Synth. (anglais)

Hydroformylation : 0

Synthèse d'alcools : 0

Hydrogénation sélective : 1

Chem. Eng. Sci. (anglais)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 1
Hydrogénation sélective	: 0
Chem. Express (anglais)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Chem. Ztg. (allemand)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 0
Dokl. Akad. Nauk SSSR (russe)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Fenzi Cuihua (chinois)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Fette, Seifen, Anstrichm. (allemand)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Geterog. Katal. (russe)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Hwahak Konghak (coréen)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 1
Hydrogénation sélective	: 0
Ind. Eng. Chem. Res. (anglais)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 2

Inf. Chim. (français)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 0
Inorg. Chim. Acta (anglais)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. (russe)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 3
J. Macromol. Sci., Chem. (anglais)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools:	: 0
Hydrogénation sélective	: 0
J. Mol. Catal. (anglais)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 3
J. Org. Chem. (anglais)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
J. Organomet. Chem.	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1
Karbonilirovanie Nenasyshchennykh Uglevodorodov (russe)	
Hydroformylation	: 1
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 0
Khim. Geterotsikl. Soedin (russe)	
Hydroformylation	: 0
Synthèse d'alcools	: 0
Hydrogénation sélective	: 1

Kinet. Katal. (russe, traduction en anglais)		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 8	
Mekhanizm Katalit. Reaktsii. Materialy 3 Vses. Konf.,		Novosibirsk (russe)
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 1	
Neftekhimiya (russe)		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 1	
Organometallics		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 2	
Proc. Int. Congr. Catal., 9th (anglais) :		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 1	
Hydrogénation sélective	: 0	
Ranliao Huaxue Xuebao (chinois)		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 1	
Hydrogénation sélective	: 0	
Shokubai (Japonais)		
Hydroformylation	: 1	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 0	
Stud. Surf. Sci. Catal.		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 1	
Hydrogénation sélective	: 0	
Tetrahedron Lett. (anglais)		
Hydroformylation	: 0	
Synthèse d'alcools	: 0	
Hydrogénation sélective	: 1	

De la même manière on peut étudier la répartition des brevets pour chaque domaine.

Brevet	Hydroformylation	Alcools	Hydrogénation
DD	1		
DE	2		4
EP			2
FR			4
GB			1
JP			4
NL	1		1
US	2		13
WO	1		
ZA			1
Total brevets	7	0	30

En ce qui concerne les thèses, une thèse est sortie pour la synthèse d'alcools et deux pour l'hydrogénation sélective.

Bilan de la recherche :

	Hydroformylation	Alcools	Hydrogénation
Total brevets	7	0	30
Total articles	10	7	34
Total thèses	0	1	2
Total références	17	8	66

1.2 - RECHERCHE MANUELLE

La recherche manuelle aurait pour but de compléter le nombre de références obtenues par l'interrogation de la base de données. Une recherche manuelle systématique consisterait à rechercher les références pertinentes dans la bibliographie des documents obtenus dans la recherche précédente (la référence 6 obtenue manuellement a été ajoutée à la bibliographie concernant la synthèse d'alcools).

Une telle recherche n'a pas été faite étant donné le nombre déjà important de références obtenues.

Cependant un examen de la bibliographie des documents obtenus a permis de constater que nombre d'auteurs se sont cités mutuellement dans les bibliographies et que les références qui auraient nécessité une recherche manuelle sont sorties dans la recherche automatisée.

Par exemple, pour l'hydrogénation sélective :

- la référence 16 est citée dans l'article 20,
- la référence 52 est citée dans les articles 45, 46, 47, 50,
- la référence 50 est citée dans les articles 45, 47, 43, 44,
- la référence 11 est citée dans les articles 8 et 9,
- la référence 9 est citée dans les articles 8,
- la référence 66 est citée dans l'article 64, etc.

2- SYNTHESE

Une synthèse des documents a été réalisée pour chaque grand domaine d'application.

2.1 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT L'HYDROFORMYLATION

Les références obtenues pour l'hydroformylation sont au nombre de dix-sept (1-17).

L'hydroformylation de l'éthylène a été réalisée avec différents catalyseurs à base de sulfures de métaux du groupe VIII (Ni, Co, Fe, Ru, Ir, Os) supportés sur silice (SiO_2). Pour tous ces solides, Chuang (3) a montré que le sulfure de nickel (NiS) est le plus actif et que l'hydrogénation des alcènes est plus importante que l'hydroformylation de l'éthylène comparativement à des catalyseurs homogènes.

Différents auteurs ont étudié l'influence de la sulfuration partielle des métaux. Pien et Chuang (1) ont montré que l'exposition d'un catalyseur Ru/SiO_2 à un flux de H_2S inhibait l'hydrogénation et l'hydroformylation de l'éthylène grâce à une étude Infra Rouge in situ des espèces adsorbées. Dans ce cas, l'activité* du catalyseur sulfuré est limitée par l'inhibition de la désorption de l'aldéhyde. Dans le cas du Ni/SiO_2 , ces auteurs (2) ont mis en évidence que la sulfuration supprimait la formation des CO pontés ; ce qui a pour effet de favoriser l'hydroformylation de l'éthylène en propionaldéhyde plutôt que son hydrogénation.

De la même manière, ils ont observé que ce solide ainsi traité possède de moins bonnes propriétés pour l'hydrogénation de l'éthylène alors que l'hydroformylation est améliorée pour de faibles teneurs en soufre. La sélectivité en propionaldéhyde est ainsi fortement augmentée.

L'ajout d'un alcalin au sulfure de Mo permet l'obtention de propanol à partir de l'éthylène (4) à 250°C .

L'hydroformylation d'oléfines et d'amines tertiaires en utilisant des oxydes ou des sulfures de Rh ou d'Ir est revendiquée dans un brevet (5).

Plusieurs études faisant intervenir des complexes contenant des ligands soufrés ont aussi été utilisés en hydroformylation. Les complexes du Rh ont été les plus étudiés (6,7,8) ; le dépôt de tels complexes sur des supports tels que SiO₂ ou TiO₂ fournissent des catalyseurs permettant d'effectuer l'hydroformylation de l'hexène-1 en heptanal et 2-méthylhexanal.

Des complexes du CO ont aussi été utilisés (9,10) et permettent en particulier d'obtenir du butanol et du butanal à partir du mélange MeOH, CO et H₂ (10).

2.2 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT LA SYNTHESE D'ALCOOLS

Les références obtenues pour la synthèse d'alcools sont au nombre de huit (1-8).

MoS₂ est un catalyseur actif pour la formation d'alcanes à partir de CO et H₂. L'addition d'un alcalin comme promoteur à ce solide augmente significativement le rendement en alcool (1,2,3,4,5). Ces travaux ont été principalement effectués par Klier et coll. (3,4,2) qui ont suggéré que l'alcalin active CO pendant que MoS₂ favorise l'activation de l'hydrogène conférant au catalyseur un caractère bifonctionnel. Ces auteurs ont montré de plus que les alcools formés étaient linéaires et que leur chaîne s'allongeait par un mécanisme classique d'insertion de CO d'où leur utilité par rapport au système catalytique Cu/ZnO qui produit essentiellement des alcools ramifiés.

Somorjai et coll. (5) sur le même système catalytique précisent que l'utilisation d'une pression élevée de CO ou H₂ accroît aussi la sélectivité en alcools.

Dianis a étudié des catalyseurs à base de sulfures de Mo et de sulfures de Co pour la synthèse d'alcools (6). Il a montré que la sélectivité en MeOH diminuait par addition d'H₂S en utilisant MoS₂ alors qu'elle restait constante avec le sulfure de cobalt.

Une étude en désorption en température programmée (TPD) montre que l'ajout d'alcalin modifie la distribution des quantités de CO, H₂ et H₂S adsorbés.

2.3 - SYNTHESE DES DOCUMENTS CONCERNANT L'HYDROGENATION SELECTIVE

Les références obtenues pour l'hydrogénation sélective sont au nombre de soixante-six (1-66).

L'examen de ces références fait apparaître deux grands domaines pour lesquels les catalyseurs sulfures ont été employés. Il s'agit :

- de l'hydrogénation sélective de dioléfines ou d'acétyléniques en monooléfines,
- de la réduction sélective de nitrobenzènes en aniline.

Hydrogénation sélective de dioléfines ou d'acétyléniques en monooléfines.

Les sulfures semblent être performants pour hydrogéner sélectivement des diènes en monooléfines.

L'hydrogénation sélective du butadiène en butène-1 et du cyclohexadiène en cyclohexène est possible sur PdS/Al₂O₃, PtS/Al₂O₃ et RuS/C dans un domaine de température de 100°C à 200°C (1).

De même, le sulfure de nickel permet l'obtention d'éthylcyclohexène à partir de vinylcyclohexène et de cyclododécène à partir de cyclododécatriène (2,3,4).

Plusieurs travaux traitent aussi de l'obtention sélective du cyclopentène à partir du cyclopentadiène qui peut être réalisée en présence de sulfure de nickel (5), de sulfure de palladium (6) ou de sulfure de molybdène (7), tous supportés sur alumine. Cette réaction peut être effectuée soit en phase gaz (7,5), soit en phase liquide (6). Des rendements à 95% peuvent être atteints.

Toujours dans les hydrogénations sélectives de diènes en oléfines, on peut citer l'hydrogénation sélective du pipérylène (1,3-pentadiène) en pentène-1 (8,9,10,11) effectuées sur des catalyseurs à base de sulfures de palladium et de nickel.

Les sulfures de palladium et de platine permettent l'hydrogénation sélective de l'acétylène en éthylène (12,13,14,15). L'hexyne-3 et le phénylacétylène peuvent aussi être hydrogénés sélectivement en alcène par l'utilisation de complexes soufrés du palladium.

Réduction sélective de nitrobenzènes en aniline.

La réduction sélective de groupements NO_2 de nitrobenzènes substitués par un groupement acétylénique en l'amine correspondante a été étudiée (30,31,32,33) par Selwitz et coll. et brevetée (30,31,32).

La température de réaction est de 100°C et la pression d'hydrogène utilisée est d'environ 50 atmosphères. Les catalyseurs examinés ont été :

- un polysulfure de Co (31), CoS_x ($x \approx 3$),
- le sulfure de ruthénium, RuS_2 (30,32).

Pour l'hydrogénation du 3-nitrophénylacétylène, Ru métallique et les sulfures de rhodium et de rhénium, RhS_2 et ReS_2 ne donnent aucune réaction ou sont moins sélectifs (30) alors que le sulfure de cobalt (31) et le sulfure de ruthénium conduisent à l'amine avec de très bons rendements ($> 80\%$).

Un brevet de Bayer (34) revendique aussi la préparation d'amines aromatiques substituées par l'hydrogénation sélective du groupement nitro sur des sulfures de Co, Ni, Rh, Ru, Pt, Fe.

Un autre brevet d'Uniroyal inc. (35) décrit aussi l'utilisation des sulfures de métaux platiniques (Ru, Rh, Pd, Os, Ir et Pt) pour des alkylations réductrices, des hydrogénations réductrices ou des hydrogénolyses des nitroaromatiques. Ces catalyseurs sont présentés comme sélectifs, insensibles à l'empoisonnement au soufre et actifs aux basses températures et pressions.

En plus de ces deux grandes classes de réactions, d'autres applications des catalyseurs sulfures sont signalées.

On peut citer un procédé de préparation de 2-quinoxalinols* par l'hydrogénation sélective de leurs 4-oxydes* sur catalyseurs sulfures de Pt, Pd, Rh et/ou Ru (36) et l'hydrogénation sélective du 2-éthylhexènal en 2-éthylhexanal. Pour cette dernière réaction, Smedler a comparé les catalyseurs Ni/SiO_2 et NiS/SiO_2 (37,38) et a montré que le sulfure est beaucoup plus sélectif que le métal pour l'obtention de l'aldéhyde saturé, l'hydrogénation de la double liaison se faisant préférentiellement par rapport à la réduction de la fonction aldéhyde sur NiS/SiO_2 .

Re_2S_7 présente des propriétés intéressantes pour réduire sélectivement un groupement $\text{C}=\text{O}$ en CH_2 sans hydrogénation du cycle thiophénique (41) et Ph_3COH en Ph_3CH (40) sans hydrogénation d'un noyau benzénique.

Signalons pour terminer que Brubaker et coll. ont effectué de nombreux travaux sur des complexes du Ni, du Pd et du Pt en utilisant des ligands soufrés (43,44,45,46,47,48,49,50,51,52). Ils ont montré que ces complexes sont actifs pour l'hydrogénation de diènes en monooléfines. Bien que ces complexes ne soient pas de véritables sulfures métalliques, ils montrent la capacité qu'ont les métaux de transition coordonnés à des atomes de soufre pour effectuer des hydrogénations sélectives comme les exemples précédents nous l'ont prouvé.

3 - BIBLIOGRAPHIE

La bibliographie a été structurée de la même manière que la synthèse, par grands domaines d'application.

3.1 - HYDROFORMYLATION

- 1 - CA 115-231566y
CHUANG SSC., PIEN SI. An in situ infrared study of ethylene hydroformylation and carbon monoxide hydrogenation on ruthenium/silica and sulfided Ru/SiO₂. *J. Mol. Catal.*, 1991, vol. 68, n°3, p. 313-330.
- 2 - CA 115-11247e
CHUANG SSC., PIEN SI. Enhancement of ethylene hydroformylation over nickel/silica through sulfur promotion. *Catal. Lett.*, 1990, vol. 6, n°(3-6), p. 389-393.
- 3 - CA 114-45425f
CHUANG SSC. Sulfided Group VIII metals for hydroformylation. *Appl. Catal.*, 1990, vol. 66, n°1, p. L1-L6.
- 4 - CA 104-68441r
UNION CARBIDE CORP. *Catalytic process for the production of alcohols from carbon monoxide, hydrogen and olefins*. Inventor : NE. KINKADE. World Intellectual Property Organization patent, WO 8503074 A1, 1985-07-18.
- 5 - CA 77-19185a
ETHYL CORP. Catalyically preparing alcohols and aldehydes from olefins. Inventor : F. ASINGER. United States patent, US 3657354, 1972-04-18.
- 6 - CA 115-48816r
FELL B., MEYER B. Hydroformylation of multiply unsaturated fatty acid esters with heterogeneous organopolysiloxane modified rhodium carbonyl-phosphine complex catalyst. *Chem. Ztg.*, 1991, vol. 115, n°2, p. 39-43.

- 7 - CA 93-32413y
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORM. ROESSLER.
Monomeric, polymeric, and support-fixed rhodium complex compounds and their use as catalysts. Erfinder : P. PANSTER, W. BUDER, P. KLEINSCHMIT. Deutsch Patentschrift, DE 2834691, 1980-02-14.
- 8 - CA 85-25894n
BAYER A.-G. *Rhodium-containing complex compounds.* Erfinder : R. BRADEN. Deutsch Patentschrift, DE 2453229. 1976-05-13.
- 9 - CA 70-118516w
MARKO L. Sulfur-containing metal carbonyls. X. Reactions of cobalt carbonyls with aliphatic thioethers and the influence of thioethers on the catalytic activity of cobalt carbonyls. *Acta Chim. (Budapest)*, 1969, vol. 59, n°3, p. 367-374.
- 10 - CA 97-197833f
GULF RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. *Selective formation of C₄ compounds and an organic sulfide-containing catalyst system used in this method.* Inventors : WR. PRETZER, TP. KOBYLINSKI, JE. BOZIK. United States patent, US 4339611 A, 1982-07-13.
- 11 - CA 108-188853f
KONISHI Y., ICHIKAWA M., SACHTLER WMH. Promoting effect of preadsorbed sulfur in ethylenehydroformylation reaction on supported rhodium catalysts. *Shokubai*, 1987, vol. 29, n°6, p. 462-465.
- 12 - CA 106-215873e
VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT". *Preparation of alcohols.* Inventors : W. STOSS, J. DERDULLA, BK. JOACHIM, et al. Deutsch Patentschrift, DD 240006 A1, 1986-10-15.
- 13 - CA 101-91580g
KIM B., KODOMARI M., REGEN SL. Polystyryltri-n-butylphosphine. *J. Org. Chem.*, 1984, vol. 49, n°17, p. 3233-3235.
- 14 - CA 100-70321n
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO. *Aliphatic alcohols.* Netherlandish patent, NL 8300859 A, 1983-10-17.

- 15 - CA 94-53516v
PITTMAN CU. Jr., LEWIS EH., HABIB M. Homogenizing metal oxide catalysts. *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1981, vol. A15, n°5, p. 897-914.
- 16 - CA 90-38502m
MATHEY F., MULLER G., LEMKE H., et al. Study of new olefin hydroformylation catalysts based on cobalt carbonyl-phosphine complexes. *Inf. Chim.*, 1978, vol. 179, p. 191-196.
- 17 - CA 71-12457h
ALEKSEEVA KA., GANKIN VY., TRIFEL AG., et al. Interaction of sulfides with cobalt in the Oxo process. *Karbonilirovanie Nenasyshchennykh Uglevodorodov*, 1968, p. 87-92.

3.2 - SYNTHESE D'ALCOOLS

- 1 - CA 114-142611w
WOO HC., KIM YG., CHUNG JS., et al. Mixed-alcohol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over potassium-promoted molybdenum disulfide catalysts. *Hwahak Konghak*, 1990, vol. 28, n°5, p. 552-559.
- 2 - CA 113-193896e
SMITH KJ., HERMAN RG., KLIER K. Kinetic modeling of higher alcohol synthesis over alkali-promoted copper/zinc oxide and molybdenum sulfide catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, 1990, vol. 45, n°8, p. 2639-2646.
- 3 - CA 111-136369v
SANTIESTEBAN JG., BOGDAN CE., KLIER K., et al. Mechanism of C₁-C₄ alcohol synthesis over alkali/molybdenum disulfide and alkali/cobalt/molybdenum disulfide. *Proc. Int. Congr. Catal.*, 9th, 1988, vol. 2, p. 561-568.
- 4 - CA 109-75647u
BOGDAN CE., NUNAN JG., KLIER K., et al. Deactivation studies of the cerium/copper/zinc oxide and alkali/molybdenum disulfide alcohol synthesis catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1988, vol. 38(Catalysis 1987), p. 745-760.

- 5 - CA 106-137908d
XIE Y, NAASZ BM., SOMORJAI GA. Alcohol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over molybdenum sulfide. The effect of pressure and promotion by potassium carbonate. *Appl. Catal.*, 1986, vol. 27, n°2, p. 233-241.
- 6 - Référence obtenue manuellement
DIANIS WP. Characterization of metal sulfide Fischer-Tropsch catalysts by temperature programmed desorption. *Appl. Catal.*, 1987, vol 30, p. 99-121.
- 7 - CA 113-233662j
DUAN L., ZHANG O., XIE Y., et al. New method to prepare molybdenum disulfide/potassium carbonate/.gamma.-alumina catalyst for methanol and higher alcohol synthesis from syngas. *Ranliao Huaxue Xuebao*, 1990, vol. 18, n°1, p. 24-30.
- 8 - CA 112-234763j
SANTIESTEBAN JG. *Alcohol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over molybdenum disulfide (MoS₂)-based catalysts*. USA, 1989, 272 p. Available: Univ. Microfilms Int., order n° DA8921639.

3.3 -HYDROGENATION SELECTIVE

La bibliographie relative à l'hydrogénation sélective a été structurée par grands domaines d'étude.

Hydrogénation sélective d'oléfines ou d'acétyléniques en monooléfines.

- 1 - CA 74-53004p
UNIROYAL INC. *Selective, catalytic hydrogenation of conjugated diolefins to corresponding monoolefins*. Erfinder : FS. DOVELL, H. GREENFIELD. Deutsch Patentschrift, DE 1593641, 1970-12-10.
- 2 - CA 74-87492m
PHILLIPS PETROLEUM CO. Ethylcyclohexene by selective hydrogenation of 4-vinylcyclohexene using a nickel sulfide catalyst. Inventor : DC. TABLER. United States patent, US 3546307, 1970-12-08.

- 3 - CA 72-12217a
AQUITAINE ORGANICO. *Cyclododécène*. Auteurs : M. GENAS, T. RUELL.
France Addition, FR 93399, 1969-03-21.
- 4 - CA 70-114707m
AQUITAINE ORGANICO. *Cycloalcènes à partir de cycloalkylpolyènes*. Auteurs :
M. GENAS, T. RUELL. France, FR 1518809, 1968-03-29.
- 5 - CA 76-99210x
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N. V. *Cyclopentene from dicyclopentadiene*. Erfinder : EB. FOUNTAIN, DS. AMBWANI. Deutsch Patentschrift, DE 2127625, 1971-12-09.
- 6 - CA 98-73618r
GAGARIN SG., MAKAR'EV SS., KRICHKO AA. Hydrogenation of cyclopentadiene to cyclopentene in the presence of an aluminum-palladium-sulfide catalyst. *Neftekhimiya*, 1982, vol. 22, n°6, p. 735-742.
- 7 - CA 88-74109f
GULF RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. *Selective hydrogenation of cyclopentadiene using a presulfided molybdenum catalyst*. Inventor : AA. MONTAGNA. United States patent, US 4062902, 1977-12-13.
- 8 - CA 114-228213e
GAVRILOVA ND., SERGEEVA TY., KIPERMAN SL., et al. Kinetics and mechanism of selective hydrogenation of piperylene. IV. Study of the mechanism of reaction on a modified palladium sulfide catalyst. *Kinet. Katal.*, 1991, vol. 32, n°1, p. 209-212.
- 9 - CA 114-228207f
GAVRILOVA ND., SERGEEVA TY., KIPERMAN SL., et al. Kinetics and mechanism of selective hydrogenation of piperylene. III. Study of the mechanism of reaction on a sulfided nickel catalyst. *Kinet. Katal.*, 1990, vol. 31, n°6, p. 1386-1391.

- 10 - CA 114-206351w
GAVRILOVA ND., KHARSON MS., KIPERMAN SL., et al. Kinetics and mechanism of selective hydrogenation of piperylene. II. Kinetics of the process on a sulfided nickel catalyst. *Kinet. Katal.*, 1990, vol. 31, n°6, p. 1382-1385.
- 11 - CA 112-234621m
GAVRILOVA ND., KHARSON MS., KIPERMAN SL., et al. Kinetics and mechanism of selective hydrogenation of piperylene. I. Selective hydrogenation catalysts. Kinetics with a sulfidized palladium catalyst. *Kinet. Katal.*, 1990, vol. 31, n°1, p. 137-144.
- 12 - CA 82-156957w
NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD. *Selective hydrogenation of acetylene*. Inventors : H. YASUI, S. INOUE. Japan Tokkyo Koho, JP 7425242, 1974-06-28.
- 13 - CA 87-52747q
DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC., KAWAMURA RIKAGAKU KENKYUSHO. *Selective hydrogenation of triple to double bond*. Inventors : S. KINOSHITA, K. FUJII. Japan Kokai Tokkyo Koho, JP 7727704, 1977-03-02.
- 14 - CA 107-134820d
BRITISH PETROLEUM CO. PLC. *The selective hydrogenation of acetylene*. Inventors : JH. BROPHY, A. NOCK. European patent, EP 225185 A2, 1987-06-10.
- 15 - CA 91-129529n
YASUI H., INOUE T. Selective hydrogenation of acetylene with noble metal catalysts. *Aromatikkusu*, 1979, vol. 31, n°5/6, p. 92-95.
- 16 - CA 95-60713f
SHUIKINA LP., CHERKASHIN GM., PARENAGO OP., et al. New catalytic systems based on complexes of palladium with nitrogen- and sulfur-containing ligands for the selective hydrogenation of conjugated dienes to olefins. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1981, vol. 257, n°3, p. 655-659 (Chem.).

- 17 - CA 94-15107e
FROLOV VM., PARENAGO DP., SHUIKINA LP. New catalysts based on palladium complexes with nitrogen- and sulfur-containing ligands for the selective hydrogenation of conjugated dienes and acetylenes. *Kinet. Katal.*, 1980, vol. 21, n°4, p. 185-186.
- 18 - CA 105-152489r
INOUE H., NAGAO Y., HARUKI E. Substrate selective hydrogenation of olefins with hydrogen gas catalyzed by the phenyllithium activated iron sulfide (FeS₄) cluster. *Chem. Express*. 1986, vol. 1, n°3, p. 165-168.
- 19 - CA 100-156077z
MATVEEVA TM., NEKRASOV NV., KIPERMAN SL. Mechanism of the selective hydrogenation and isomerization of C₆₋₉ olefins in the presence of aromatic hydrocarbons. *Geterog. Katal.*, 1983, vol. 5th, Pt. 1, p. 207-212.
- 20 - CA 100-138409e
SHUIKINA LP., BONDARENKO GN., CHERKASHIN GM., et al. Study of the formation of palladium-complex catalysts of the selective hydrogenation of conjugated dienes to olefins. *Kinet. Katal.*, 1983, vol. 24, n°6, p. 1385-1390.
- 21 - CA 100-5936c
PETROLEUM CO. *Selective hydrogenation of organic materials*. Inventor : TP. MURTHA. United States patent, US 4409401 A, 1983-10-11.
- 22 - CA 98-34074r
MATVEEVA TM., NEKRASOV NV., KIPERMAN SL. Mechanism of selective hydrogenation and isomerization of hexenes in the presence of aromatic hydrocarbons on a palladium sulfide catalyst. *Mekhanizm Katalit. Reaktsii. Materialy 3 Vses. Konf., Novosibirsk*, 1982, Ch 1, p. 112-115.
- 23 - CA 89-5898w
SHELL OIL CO. *Selective hydrogenation of dienes using nickel/aluminum sulfide catalyst*. Inventors : PW. GLOCKNER, JD. RICHARDSON. United States patent, US 4078011, 1978-03-07.

- 24 - AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCES AND TECHNOLOGY. *Selectively hydrogenating unsaturated hydrocarbon*. Inventors : K. FUKUDA, N. FUJIDO. Japan Tokkyo Koho, JP 7427562, 1974-07-18.
- 25 - CA 81-77739c
SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. *Selective hydrogenation of naphthalene*. Inventors : K. KUDO, T. OMAE. Japan Kokai Tokkyo Koho, JP 7449947, 1974-05-15.
- 26 - CA 79-116733b
FURUKAWA Y., YOKOGAWA A., YOKOMIZO T., et al. Selective hydrogenation of butadiene in C₄-hydrocarbon fractions. I. Removal of butadiene over palladium-alumina catalyst. *Bull. Jap. Petrol. Inst.*, 1973, vol. 15, n°1, p. 56-63.
- 27 - CA 78-124354y
UNIROYAL INC. *Selective hydrogenation of polycyclic aromatics using a platinum group metal sulfide catalyst*. Auteurs : RW. AMIDON, H. GREENFIELD. France, FR 2118468, 1972-69-01.
- 28 - CA 75-133481c
BP CHEMICALS LTD. *Nickel catalyst for selective hydrogenation of butadiene in olefin mixtures*. Erfinder : BM. PALMER, BP. MCGRATH. Deutsch Patentschrift, DE 2108276, 1971-09-09.
- 29 - CA 68-116219m
SIGNAL OIL AND GAS CO. *Hydrogénation sélective de butadiènes et de l'éthylacétylène*. Auteurs : AS. BKASPERIK, HA. FUCHS. France, FR 1493227, 1967-08-25.

Réduction sélective de nitrobenzènes en aniline

- 30 - CA 93-239014q
GULF RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. *Selective hydrogenation of nitroaromatic acetylenes over an unsupported ruthenium disulfide catalyst*. Inventors.: A. ONOPCHENKO, ET. SABOURIN, CM. SELWITZ. United States patent, US 4215226, 1980-07-29.

- 31 - CA 93-239012n
GULF RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. *Selective hydrogenation of nitro groups on nitroaromatic acetylenes using an unsupported cobalt polysulfide catalyst.* Inventors : A. ONOPCHENKO, ET. SABOURIN, CM. SELWITZ. United States patent, US 4219679, 1980-08-26.
- 32 - CA 93-239011m
GULF RESEARCH AND DEVELOPMENT CO. *Selective hydrogenation of certain nitroaromatic hydroxy substituted acetylenes over a heterogeneous ruthenium disulfide catalyst.* Inventors : ET. SABOURIN, CM. SELWITZ. United States patent, US 4216341, 1980-08-05.
- 33 - CA 91-210994g
ONOPCHENKO A., SABOURIN ET., SELWITZ CM. *Selective catalytic hydrogenation of aromatic nitro groups in the presence of acetylenes. Synthesis of (3-aminophenyl)acetylene via hydrogenation of (3-nitrophenyl)acetylene over cobalt polysulfide and ruthenium sulfide catalysts.* *J. Org. Chem.*, 1979, vol. 44, n°21, p. 3671-3674.
- 34 - CA 84-58882q
BAYER A.-G. *Unsaturated amino compounds.* Netherlands Appl., NL 7416449, 1975-06-20.
- 35 - CA 68-68662b
UNIROYAL INC. *Hydrogenation with platinum metal sulfide catalyst.* Inventors : FS. DOVELL, H. GREENFIELD. United States patent, US 3336386, 1967-08-15.

Procédé de préparation de 2-quinoxalinols* par hydrogénation sélective de leurs 4-oxydes*

- 36 - UNIROYAL CHEMICAL CO., INC. *Process for the preparation of 2-quinoxalinols by selective hydrogenation of their 4-oxides over sulfided catalysts.* Inventors: E. Jr. MALZ RUSSELL, JW. SARGENT, JA. FEICCABRINO. European patent, EP 295797 A2, 1988-12-21.

Hydrogénation sélective du 2-éthylhexènal en 2-éthyl hexanal

37 - CA 109-192535s

SMEDLER G. Selective hydrogenation of 2-ethylhexenal. 2. Analysis of transient and stationary hydrogenation kinetics on working nickel/silica, nickel sulfide/silica, and palladium/silica catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, vol. 27, n°11, p. 2030-2039.

38 - CA 109-192534r

SMEDLER G. Selective hydrogenation of 2-ethylhexenal. 1. Analysis of sorption kinetics for 2-ethylhexenal and 2-ethylhexanal on working nickel/silica, nickel sulfide/silica, and palladium/silica catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1988, vol. 27, n°11, p. 2023-2030.

Travaux effectués avec Re₂S₇

39 - CA 97-38816m

PROSTAKOV NS., VARLAMOV AV., RYASHENTSEVA MA., et al. Selective hydrogenation and dehydrocyclization of 3-methyl-4-benzyl-2,6-diphenylpyridine. *Khim. Geterotsikl. Soedin.*, 1982, vol. 3, p. 375-376.

40 - CA 93-204124y

KOLOMNIKOVA GD., KALINKIN MI., RYASHENTSEVA MA. Rhenium heptasulfide as a catalyst of ionic hydrogenation. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1980, vol. 7, p. 1681-1683.

41 - CA 88- 22513p

RYASHENTSEVA MA., MINACHEV KM., BELANOVA EP. Catalytic method for obtaining ethyl 2-Thienylacetate. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1977, vol. 9, p. 2152-2154.

42 - CA 79-137225c

RYASHENTSEVA MA., VARLAMOV AV., PROSTAKOV NS., et al. Reductive N-alkylation of 2,5-dimethyl-4-triphenylsilylpyridine over metal sulfides. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1973, vol. 8, p. 1901-1902.

Travaux effectués sur des complexes du Ni, Pd et Pt en utilisant des ligands soufrés.

- 43 - CA 116-20418j
ALI HM., NAIINI AA., BRUBAKER CH. Jr. Selective reduction of conjugated double bonds with molecular hydrogen and palladium(II) complexed to ferrocenylamine sulfide catalysts. *Tetrahedron Lett.*, 1991, vol. 32, n°40, p. 5489-5492.
- 44 - CA 115-135577g
NAIINI AA., ALI HM., BRUBAKER CH. Jr. Homogeneous selective hydrogenation of dienes and styrene derivatives by use of palladium ferrocenyl amine sulfide complexes as catalysts. *J. Mol. Catal.*, 1991, vol. 67, n°1, p. 47-56.
- 45 - CA 113-231641c
NAIINI AA., LAI CK., BRUBAKER CH. Jr., et al. Synthesis of new ferrocenyl amine sulfide and selenide complexes of Group 10 metals and their catalytic activities toward selective hydrogenation, isomerization, and asymmetric Grignard cross-coupling reactions. *J. Organomet. Chem.*, 1990, vol. 390, n°1, p. 73-90.
- 46 - CA 113-190812p
ALI HM., BRUBAKER CH. Jr. Syntheses of new chiral ferrocenylamine sulfide and selenide complexes of Group 10 metals and their application to enantioselective cross-coupling reactions and selective hydrogenation. *J. Mol. Catal.*, 1990, vol. 60, n°3, p. 331-342.
- 47 - CA 113-6550c
LAI CK., NAIINI AA., BRUBAKER CH. Jr., New chiral ferrocenylamine sulfide and selenide ligands: preparation, characterization and their palladium and platinum complexes as catalysts for selective hydrogenation. *Inorg. Chim. Acta.*, 1989, vol. 164, n°2, p. 205-210.
- 48 - CA 112-178132p
NAIINI AA., OKOROAFOR MO., BRUBAKER CH. Jr., Comparison of the catalytic activity of palladium and platinum complexes of ferrocenyl amine sulfides towards selective hydrogenation of cyclooctadiene to cyclooctene. *J. Mol. Catal.*, 1989, vol. 54, n°2, p L27-L32.

- 49 - CA 112-56252g
LAI CK., *New ferrocenyl thio and ethers ligands. Preparation, characterization, and their palladium(II) and platinum(II) complexes as catalysts for selective hydrogenation*, 1989, 253 p. Available : Univ. Microfilms Int., Order n°DA8916500.
- 50 - CA 109-6694v
OKOROAFOR MO., SHEN LH., BRUBAKER CH. Jr., et al. New ferrocenyl sulfides and selenides : preparation and application as efficient selective hydrogenation catalysts. *Organometallics*, 1988, vol. 7, n°6, p 1297-1302.
- 51 - CA 105-153243t
SHEN LH., *Part I. New ferrocenyl thio and seleno ether ligands. Preparation, characterization, and their palladium(II) complexes as catalysts for selective hydrogenation and Grignard cross-coupling. Part II. The synthesis of tris(cyclopentadienyl)zirconium chloride and the photolyses of Cp₂TiII(CO)₂ and (Cp₂ZrIVCl)₂O*, 1985, 424 p. Available : Univ. Microfilms Int., Order n° DA8603479.
- 52 - CA 104-109892j
HONEYCHUCK RV., OKOROAFOR MO., BRUBAKER CH. Jr., et al. New ferrocenyl thio- and selenoether ligands. Preparation, characterization, and their palladium(II) complexes as catalysts for selective hydrogenation and Grignard cross-coupling. *Organometallics*. 1986, vol.5, n°3, p. 482-490.

Hydrogénation sélective de graisses et d'acides gras

- 53 - CA 73-46928u
BALTES J. Selective hydrogenation of fats and fatty acids using sulfides of transition metals as catalysts. *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 1970, vol. 72, n°6, p. 425-432.
- 54 - CA 72-113069j
HARBURGER OELWERKE BRINCKMAN UND MERGELL. *Selective hydrogenation of fats and fatty acids*. J. BALTES. South Africa, ZA 6903363, 1969-11-20.

Déshydrogénation sélective

- 55 - CA 107-176659p
UOP INC. *Hydrocarbon dehydrogenation process and catalysts*. Inventor: JC. BRICKER. United States patent US 4691071 A, 1987-09-01.
- 56 - CA 104-90936c
UOP INC. *Converting paraffins to olefins*. Inventor : BV. VORA. United States patent, US 4523045 A, 1985-06-11.

Hydrotraitement

- 57 - CA 88-58226k
LUMMUS CO. *Hydrotreating of pyrolysis gasoline*. Inventors : WV. BAUER. United States patent, US 4059504, 1977-11-22.
- 58 - CA 83-63254v
BRITISH PETROLEUM CO. LTD. *Selective hydrogenation of unsaturated gasolines*. Inventors : BW. BURBIDGE, IA. GOUDGE, MF. OLIVE. Britain, GB 1380962, 1975-01-22.
- 59 - CA 67-4659c
MOBIL OIL CORP. *Selective hydrogenation of hydrocarbons*. Inventor : HS. Jr. BRYANT. United States patent, US 3309307, 1967-03-14.

Autres études ponctuelles

- 60 - CA 114-145777r
DUAN, L., ZHANG, O., XIE Y., et al. Promotional effect of potassium carbonate on selective hydrogenation of carbone monoxide over molybdenum disulfide-based catalyst and state of potassium. *Fenzi Cuihua*, 1990, vol. 4, n°3, p. 208-218.
- 61 - CA 113-234478r
EXXON RESEARCH AND ENGINEERING CO., *Acidic promotion of transition metal sulfide catalysts for selective- hydrogenation*. Inventor: MA. FRANCISCO. *United States Patent*, US 4950386 A, 1990-08-21.

- 62 - CA 113-40152j
BAYER A.-G., *Method for the selective hydrogenation of .alpha.,.beta.-unsaturated ketones*. Erfinder: W. KIEL, H. ZIEMANN. *Deutsch Patentschrift*, DE 3824625 A1, 1990-01-25.
- 63 - CA 102-51566w
LUY JC., PARERA JM. Selective deactivation of a bifunctional catalyst studied by alcohol decomposition. *Appl. Catal.* 1984, vol.13, n°1, p. 39-48.
- 64 - CA 97-79059k
GAGARIN SG., GUBSKII AL., SACHENKO VP., et al. Use of the X.alpha. scattered-wave method for the analysis of the electronic structure of catalysts of hydrogenation processes and selective hydrogenation of unsaturated compounds. II. Electronic structure of platinum oxide, palladium oxide, platinum sulfide, and palladium sulfide. *Kinet. Katal.*, 1982, vol. 23, n°3, p. 585-590.
- 65 - CA 93-238756w
VANDERSPURT TH. Supported rhenium selective hydrogenation catalysts and the effects of carbon monoxide and carbon disulfide thereon. *Catal. Org. Synth.*, 1980, vol. 7, p. 11-33.
- 66 - CA 92-83188r
GAGARIN SG., KOVTUN AP., KRICHKO AA., et al. Use of the X.alpha.-scattered-wave method for the analyzing the electron structure of catalysts for hydrogenation processes and selective hydrogenation of unsaturated compounds. I. Setting up the problem. Calculation of the electron structure of palladium sulfide. *Kinet. Katal.*, 1979, vol. 20, n°5, p. 1138-1145.

CONCLUSION

Une recherche manuelle aurait été trop fastidieuse compte tenu de l'étendue des domaines d'application des catalyseurs sulfures en chimie organique.

Il était donc nécessaire de réaliser une recherche automatisée et rapide (interrogation pendant 30 min.) avec les impératifs suivant:

- une préparation de la stratégie de recherche,
- une connaissance du domaine d'étude afin de pouvoir modifier instantanément la stratégie de recherche au cours de l'interrogation en ligne au regard des résultats obtenus.
- un choix parmi les multiples bases spécialisées dans les domaines de recherche concernés.

Ainsi, notre recherche bibliographique s'est déroulée en plusieurs étapes:

- la sélection manuelle des termes de recherche sur le sujet demandé à l'aide de la revue "Chemical Abstracts",
- une première interrogation de la base CAS avec les termes précédemment déterminés,
- une seconde interrogation suite à une redéfinition du sujet fonction des résultats obtenus.

Cette dernière interrogation, limitée à trois domaines d'application qui concernent l'hydroformylation, la synthèse d'alcools et l'hydrogénation sélective, s'est avérée relativement efficace. En effet, les réponses sont pertinentes dans ces trois domaines, le bruit étant de 0% pour l'hydroformylation et la synthèse d'alcools puis de 5% pour l'hydrogénation sélective.

GLOSSAIRE

Activité. L'activité est l'une des qualités d'un catalyseur*. Elle est exprimée par le nombre de molécules de réactif transformé par gramme de catalyseur et par unité de temps.

Alcool. Les alcools sont représentés par la formule générale R-OH dans laquelle R peut être de l'hydrogène ou un radical hydrocarboné monovalent.

Catalyse. Le temps que prend une réaction chimique pour s'accomplir varie de moins d'un millionième de seconde à plusieurs semaines et même plusieurs années. Il est possible de prédire le temps que prendra une réaction donnée ainsi que de l'accélérer ou de la ralentir en modifiant les conditions de mise en oeuvre. L'efficacité de nombreuses procédures industrielles est améliorée par l'élévation de la vitesse de réaction, c'est-à-dire en élevant la température ou la pression ou en utilisant un catalyseur*.

Catalyseur. Le catalyseur est une substance utilisée en très petite quantité qui augmente la vitesse de la réaction chimique sans être consommée par la réaction.

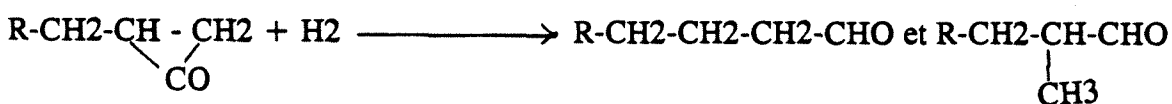
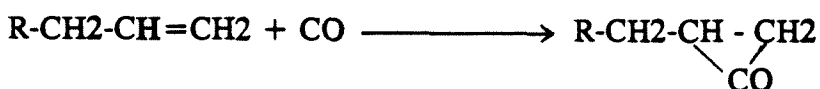
Si le catalyseur est solide, et constitue une phase distincte du réactif gazeux ou liquide, la catalyse* est hétérogène. Elle se produit à la surface de contact entre le catalyseur et le réactif.

Si le catalyseur est soluble dans le milieu réactif, la catalyse* est homogène. Elle se produit alors dans tout le volume occupé par le système.

Les qualités d'un catalyseur sont l'activité*, la sélectivité* et la stabilité*.

Catalyseur sulfure. Comme leur nom l'indique, les catalyseurs sulfures font intervenir du soufre mais aussi des métaux.

Hydroformylation. Cette réaction consiste à traiter un alcène par un mélange d'oxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H₂), en mélange d'aldéhydes.

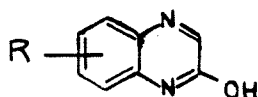


Hydrogénation sélective. L'hydrogénation sélective consiste à hydrogéner préférentiellement un groupement d'une molécule par rapport à un ou plusieurs autres potentiellement hydrogénables.

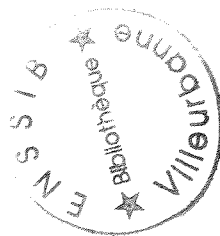
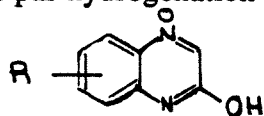
Sélectivité. La sélectivité est l'une des qualités d'un catalyseur*. Elle est exprimée par le rapport des quantités du produit recherché au réactif consommé. En effet, lorsque plusieurs réactions sont possibles, le catalyseur est très utile pour accélérer une réaction par rapport aux autres favorisant ainsi l'obtention d'un seul produit (ou d'un produit majoritaire).

Stabilité. En théorie, un catalyseur* doit conserver indéfiniment son activité*. En fait, il peut par exemple, être empoisonné par des impuretés contenues dans les réactifs ou par les produits de la réaction et perdre progressivement son activité. Il est donc demandé à un catalyseur d'être résistant et en général de pouvoir être régénéré par un traitement approprié.

2-quinoxalinols. Ces composés ont pour formule :



Ils sont obtenus par hydrogénation sélective de leurs 4-oxydes de formule :





959014A