

La catalyse en milieu biphasique : utilisation des milieux ioniques non aqueux

Yves Chauvin* ingénieur

Two-phase catalysis in nonaqueous ionic liquids

Room temperature molten salts containing quaternary ammonium cations (e.g. *N,N'*-dialkylimidazolium) and anions of controlled coordination ability, are effective solvents for organometallic-catalyzed hydrogenation, hydroformylation, dimerization and metathesis reactions.

Organométalliques, ammonium phosphonium quaternaires.

Organometallics, quaternary ammonium phosphonium.

Le problème majeur que pose la mise en œuvre de la catalyse organométallique homogène est celui de la séparation du catalyseur des produits issus de la réaction catalytique. Dans la pratique on a recours à une des trois techniques suivantes : destruction et rejet pur et simple ; destruction et recyclage ; recyclage sous sa forme active. Pour améliorer l'économie des procédés on a cherché à immobiliser le catalyseur soit par greffage du complexe organométallique sur un support, minéral ou organique, soit par dissolution dans un milieu qui soit peu ou pas miscible avec les produits issus de la catalyse. Cette dernière approche constitue la catalyse biphasique. Mais il n'y a que peu de solvants organiques qui remplissent les conditions physiques et chimiques requises pour une telle application et la plupart des réalisations industrielles ont recours à l'eau. Une des applications les plus spectaculaires est l'hydroformylation du propylène catalysée par le rhodium (procédé Ruhrchemie/Rhône-Poulenc), pour laquelle le complexe est rendu hydrophile grâce au sel de sodium de la triphénylphosphine trisulfonée, ligand conçu par E. Kuntz [1].

Cependant l'eau présente certaines limitations : c'est un solvant au sens « physique » du terme, c'est-à-dire que la solubilité s'exerce grâce à un groupement d'atomes situé loin du centre actif. C'est une molécule protique coordinante qui peut réagir sur certains complexes par coupure de la liaison métal-carbone ou par protolyse d'une liaison métal-halogène ; elle peut entrer en compétition avec les réactifs pour le centre actif. Enfin l'eau est souvent un très mauvais solvant pour de nombreux réactifs, ce qui limite les transferts de masse. C'est-à-dire que bien qu'elle soit d'un grand intérêt, l'utilisation de l'eau n'est pas généralisable à tous les catalyseurs.

Le choix de la deuxième phase est particulièrement critique ; elle doit dissoudre le complexe sans solvater trop énergiquement le métal, ce qui est délicat quand on a affaire, par exemple, à un complexe cationique. Dans ce contexte, certains sels organiques-inorganiques, liquides à température ambiante, présentent une palette de propriétés modulables particulièrement intéressantes. Ces sels sont étudiés par les électrochimistes, depuis un certain nombre d'années, en tant qu'électrolytes soit pour les batteries d'accumulateurs en remplacement des solutions aqueuses (fenêtre électrochimique large, grande mobilité ionique), soit pour le dépôt de métaux et d'alliages [2]. Ce sont par ailleurs d'excellents solvants des sels des métaux de transition. On pouvait donc en attendre *a priori* de bonnes propriétés solvantes [3].

Les principales familles de sels liquides à température ambiante actuellement connues, et qui sont formés de cations organiques et d'anions inorganiques ou organiques, figurent dans le tableau ci-après :

* 64, avenue du Général Leclerc, 78230 Le Pecq.
Tél. : 01.34.51.35.53.

Cations	Anions	Propriétés coordinantes
	Cl ⁻ SnCl ₃ ⁻ , GeCl ₃ ⁻	fortes (basiques)
NR ₄ ⁺ PR ₄ ⁺ SR ₃ ⁺ ex. pyridinium imidazolium	BF ₄ ⁻ PF ₆ ⁻ , SbF ₆ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻ AlCl ₄ ⁻ Cu ₂ Cl ₃ ⁻ , Cu ₃ Cl ₄ ⁻ Al ₂ Cl ₇ ⁻ , Al ₃ Cl ₁₀ ⁻	faibles (neutres) non coordinants (acides)

Le cation est l'élément déterminant du point de fusion du sel, et l'anion de ses propriétés coordinantes. Les cations classiquement utilisés sont les cations ammonium (par exemple alkylpyridinium), phosphonium (par exemple tétrabutylphosphonium), et sulfonium. Le cation N,N'-dialkylimidazolium (DAI) est particulièrement intéressant : il est thermiquement et chimiquement stable, difficile à réduire ; ses sels ont des points de fusion et des caractères de miscibilité ajustables en fonction des substituants alkyls. Par ailleurs le N-méthylimidazole est produit industriellement à un coût raisonnable (BASF).

Dans ce tableau les sels ont été classés selon la propriété coordinante des anions qui constitue le paramètre essentiel exigé pour la catalyse :

- quand le sel contient, par exemple, des anions halogénures ou trihalogénures d'étain ou de germanium, il peut être considéré comme très coordonnant ;
- quand le sel contient, par exemple, des anions tétrafluoroborate, hexafluoroantimonate, hexafluorophosphate, trifluorométhanesulfonate... il peut être considéré comme faiblement coordonnant ;
- certains acides de Lewis (comme les halogénures d'aluminium ou de cuivre) ont la propriété de s'associer avec leurs anions monomères pour conduire à des anions di- et trinucéaires. Quand un sel contient des anions polynucléaires, il peut être considéré comme non-coordinant vis-à-vis de la plupart des complexes. De plus, en présence de bases même très faibles, les anions polynucléaires se dissocient très facilement en acide libre, et les sels qui en contiennent peuvent être considérés non seulement comme non-coordinants mais comme potentiellement acides. Ils peuvent être non stoechiométriques, c'est-à-dire composés d'un mélange d'anions de différentes nucléarités.

En ce qui concerne leurs propriétés physiques :

- les sels qui contiennent des halogénures d'aluminium sont très sensibles à l'eau ; les autres ne le sont pas ;
- pour un même cation imidazolium les sels à base d'hexafluorophosphate ou antimonate sont non miscibles à l'eau alors que les sels à base de tétrafluoroborate et trifluorométhylsulfonates sont miscibles (à l'ambiante) ;
- tous ces sels sont très peu miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques mais peuvent dissoudre jusqu'à 50 % d'hydrocarbures aromatiques.

On voit donc que les liquides ioniques présentent un spectre de propriétés physicochimiques très étendu. Ce sont donc de bons candidats comme solvants de catalyse organique.

Maintenant le problème à résoudre est celui de rendre un complexe organométallique soluble dans ces milieux, et ceci en présence d'une phase organique.

Une première possibilité est d'avoir recours à un complexe ionique (anionique ou cationique). Une deuxième possibilité consiste à faire appel, comme pour la catalyse dans l'eau, à un coordiant possédant un groupement polaire. On peut aussi combiner les deux approches. Cependant il existe des cas « désespérés » : ceux des complexes non chargés et sans possibilité de ligand fonctionnel.

Quelques exemples de réactions catalytiques illustreront ce qu'on peut faire dans ces milieux.

Cas des liquides fortement coordinants

Les anions fortement coordinants stabilisent les complexes *anioniques*. Ce sont ces sels qui ont été les premiers utilisés en tant que solvants. Ainsi :

Réactions	Métal	Liquide ionique	Référence
Hydrogénation	Pt [HPt(SnCl ₃) ₄] ⁻	[NBu ₄] ⁺ [SnCl ₃] ⁻	Parshall (du Pont) [4]
CO + H ₂	Ru	[PBU ₄] ⁺ Br ⁻	Knifton (Texaco)[5]
Carboxylation	Pd	[PBU ₄] ⁺ Cl ⁻	Perron, Jenck (R.P.)[6]

Ces sels présentent l'avantage de stabiliser des espèces par ailleurs instables (par exemple l'hydrure de platine ou les complexes du palladium) mais l'inconvénient de présenter un point de fusion relativement élevé et de rendre les espèces catalytiques peu actives.

Cas des liquides faiblement coordinants

Les anions faiblement coordinants solubilisent les complexes moléculaires et cationiques. C'est ainsi que les réactions suivantes ont été effectuées :

Réactions	Complexes précurseurs	Liquides ioniques	Réf.
Hydrogénation (oléfines, dioléfines)	[Rh(NBD)(PPh ₃) ₂] ⁺ [PF ₆] ⁻	DAI ⁺ PF ₆ ⁻	[7]
Hydroformylation (oléfines)	Rh(acac)(CO) ₂	SbF ₆ ⁻	[7]
Dimérisation (dioléfines)	Fe(NO) ₂ Cl	BF ₄ ⁻	[7]

NBD : norbornadiène ; acac : acétylacétonate.

Bien que les hydrocarbures, et en particulier les oléfines, y soient très peu solubles, les vitesses de réaction y sont plus élevées qu'en solvant organique ; ces milieux exercent donc un « effet de solvant » remarquable. Les complexes moléculaires sont progressivement élués par la phase organique, alors que les complexes cationiques restent quantitativement dans la phase ionique qui peut alors être réutilisée un très grand nombre de fois.

Cas des liquides non-coordinants

Les anions non-coordinants sont susceptibles de solubiliser les complexes cationiques sans solvation. Nous avons particulièrement étudié la dimérisation des oléfines (éthylène, propylène, butène) au moyen des complexes cationiques du nickel décrits par Wilke et Bogdanovic [8]



complexes qui ne sont solubles et actifs qu'en solvant hydrocarboné halogéné comme le chlorobenzène, et insolubles dans les hydrocarbures aliphatiques. Ces complexes, dissous dans un chloroaluminate de dialkylimidazolium « acide » (contenant des anions polynucléaires) y sont très actifs, et la productivité ultime (nombre de moles d'oléfines que peut transformer chaque atome de nickel avant désactivation) est plus de dix fois supérieure à celle qui est observée en phase homogène hydrocarbonée (procédé Dimersol). Le complexe peut être généré *in situ* à partir d'un sel de nickel et de chloroalkylaluminium [9].

On pouvait craindre que l'acidité potentielle du milieu ne conduise, par compétition, à une décooordination de la phosphine du nickel. Mais l'acidité du chlorure d'aluminium peut être tamponnée à l'aide d'hydrocarbures aromatiques, préservant ainsi l'effet phosphine antérieurement décrit [8].

La métathèse des oléfines catalysée par les complexes phénoxo du tungstène a pu être également conduite en catalyse biphasique dans ce milieu.

Par ailleurs les organochloroaluminates à base de chlorure d'aluminium sont solvants du proton et des ions carbenium. Le chlorhydrate d'imidazolium y est un superacide $H_0 = -18$, et il est possible, par exemple, d'y caractériser, à température ambiante, par RMN du ^{13}C , l'ion triphénylméthyl. C'est pourquoi on peut y effectuer différentes réactions de catalyse acide, et en particulier l'alkylation, par l'isobutane, d'oléfines telles que l'éthylène et les *n*-butènes, pour conduire à des carburants de bon indice d'octane [10].

Conclusion

Les liquides ioniques organiques/inorganiques présentent un spectre de propriétés physiques et chimiques très étendu. Ils sont susceptibles de dissocier les paires d'ions, mais contrairement aux solvants organiques, ils peuvent être non-solvatants et non-coordinants. Ils exercent un *effet solvant* sur les réactions, c'est-à-dire qu'ils modifient vitesses et sélectivités. Ils peuvent aussi être utilisés en tant que solvants pour des synthèses organiques classiques, Diels-Alder, ène synthèse, par exemple.

Références

- [1] Cornils B., Kuntz E., *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, p. 177.
- [2] Hussey H.C., *Advances in Molten Salts Chemistry*, édité par G. Mamantov, vol. 4, Elsevier, **1983**, p. 185.
- [3] Chauvin Y., Olivier H., *CHEMTECH*, Septembre **1995**, p. 26.
- [4] Parshall G.W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, p. 8716.
- [5] Knifton J.F. *Hydrocarbon Processing*, **1984**, janvier.
- [6] Jenck J., Kalck P., Duprat S., De Weerd H., *J. Mol. Catal.*, **1993**, 80, p. L9.
- [7] Chauvin Y., Musmann L., Olivier H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 107, p. 2941.
- [8] Wilke G., Bogdanovic B., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1966**, 5, p. 151.
- [9] Chauvin Y., Einloft S., Olivier H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 34, p. 1149.
- [10] Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H., *J. Mol. Catal.*, **1994**, 92, p. 155.

Ce texte, et la recherche qui le sous-tend, ont été élaborés à l'Institut Français du Pétrole en association avec Hélène Olivier.

Chimie de coordination interfaciale

Christine Lepetit* chargé de recherche, Michel Che* professeur

L'identification du site actif et la détermination des actes élémentaires sont deux des buts de l'approche microscopique ou moléculaire de la catalyse. La chimie de coordination interfaciale, comme la chimie organométallique de surface, participe de cette recherche.

La chimie de coordination interfaciale est en effet une branche de la chimie inorganique qui traite du comportement

commun des cations et de leurs ligands quand ceux-ci appartiennent à un solide ou à une interface solide-fluide ou solide-solide.

Les auteurs donnent les développements actuels à partir de quelques exemples et montrent leur importance dans des domaines comme la préparation des catalyseurs, l'adsorption sélective des ions et la catalyse.

Nous n'avons pu éditer le texte pour des raisons techniques. Nos lecteurs le trouveront dans un des prochains numéros de *L'Actualité Chimique*.

* Laboratoire de réactivité de surface,
Université P. et M. Curie, Paris.
Tél. : 01.44.27.55.19. Fax : 01.44.27.60.33.