

## 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 décoordination 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  $^{13}\text{C}$ , 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.