

La catalyse biphasique

Hélène Olivier-Bourbigou

Summary

Two-phase catalysis

With the opportunity of quickly and easily separating the homogeneous catalyst from the reaction products, biphasic catalysis offers an improvement and a « green » approach of homogeneous catalysis. Already industrially proven for aqueous systems, the biphasic concept could be extended to other feedstocks and processes thanks to the development of alternative solvents and by means of specially designed ligands to immobilize the organometallic active complex. For this application, ionic liquids represent a unique class of solvents which can be considered as replacements of polar organic solvents. They complete, in a very attractive manner, the use of environmentally friendly, water, supercritical fluids or perfluorinated solvents.

Mots-clés

Organométalliques, solvant, fluides supercritiques, liquides ioniques, organofluorés.

Key-words

Organometallics, solvent, supercritical fluids, ionic liquids, perfluorinated solvents.

En général, on subdivise la catalyse en trois grandes catégories : hétérogène (minérale), homogène (organométallique, de coordination ou moléculaire) et enzymatique. Dans un procédé de catalyse homogène continu, les réactifs et le catalyseur rentrent simultanément, en solution, dans un réacteur agité. Les produits, le catalyseur et éventuellement le solvant, en sortent en formant **une seule phase liquide**. Les avantages de cette technologie ne sont plus à démontrer. L'un d'entre eux, particulièrement apprécié des utilisateurs, est sa grande souplesse de fonctionnement. Par exemple, il est possible d'ajuster l'appoint de catalyseur au débit de charge afin de garder une conversion constante des réactifs. Ainsi, les désactivations accidentelles, causées par un empoisonnement dû aux impuretés contenues dans les charges industrielles, ne touchent que la partie du catalyseur présente au moment précis dans le réacteur, et sont donc rapidement surmontées.

Cependant, la catalyse organométallique pose un problème majeur : celui de la séparation du catalyseur (et éventuellement du solvant) des produits issus de la réaction. Dans la pratique, on a recours à une des trois techniques : destruction et rejet simple du catalyseur, décomposition et recyclage après réactivation, ou recyclage sous sa forme active. Les produits sont séparés soit par distillation, soit par extraction chimique ; mais même s'il est recyclé sous sa forme active, le catalyseur souffre et les coûts de traitements

sont souvent élevés. C'est la raison pour laquelle on a recherché à **immobiliser** le catalyseur organométallique, soit par greffage sur un support (minéral ou organique), soit par dissolution dans un milieu, peu ou pas miscible avec les produits de la réaction. C'est cette dernière approche que l'on appelle **catalyse biphasique** liquide-liquide.

La catalyse biphasique : une optimisation de la catalyse homogène

Cette technologie combine les avantages d'une catalyse homogène (unicité des centres actifs, souplesse de fonctionnement...) avec une séparation facile des produits (par simple décantation), et un recyclage quantitatif du catalyseur sous sa forme active et ce, à moindre coût (schéma 1). Pour des raisons économiques et environnementales, les procédés de catalyse homogène évitent généralement l'utilisation d'un solvant, bien que celui-ci puisse jouer un rôle bénéfique sur la vitesse de réaction ou même sur les sélectivités diverses (chimio-, régio- ou énantio-). La catalyse biphasique permet de résoudre deux problèmes simultanément : celui de la séparation et du recyclage du catalyseur et celui de l'utilisation d'un solvant. Cependant, il n'y a que peu de solvants organiques qui remplissent les conditions physiques et chimiques requises pour une telle application.

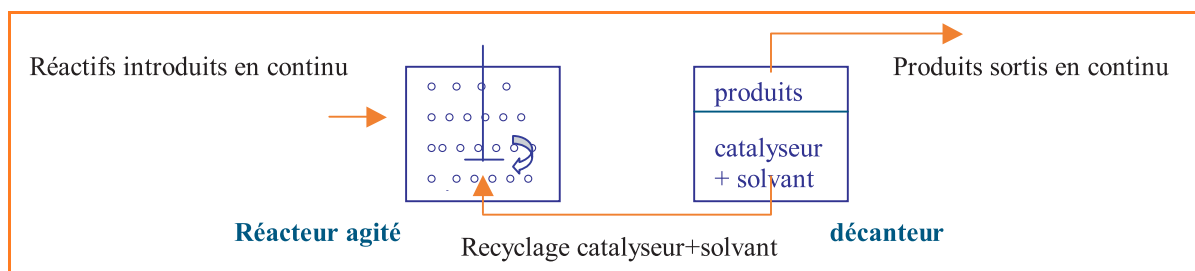


Schéma 1 - Une représentation schématique de la catalyse biphasique. Les réactifs rentrent en continu dans un réacteur parfaitement agité. La phase polaire dans laquelle est dissous le catalyseur est introduite au début de la réaction. Le catalyseur opère dans cette phase (ou à son interface si la solubilité des réactifs dans la phase polaire est très faible). Les produits de la réaction, très peu miscibles, sont séparés à la sortie du réacteur dans un décanteur. Le catalyseur et le solvant sont recyclés au réacteur et réutilisés.

Tableau I - Quelques exemples de réalisations industrielles en milieu biphasique aqueux.

^aTPPTS : sel de sodium de la triphénylphosphine trisulfonée (ligand conçu par E. Kuntz, solubilité dans l'eau : 1,1 Kg/L) ; ^bTPPMS : sel de sodium de la triphénylphosphine monosulfonée.

Réaction	Catalyseur	Société	Réf.
Hydroformylation du propène en butyraldéhyde	Rh/TPPTS ^a	Ruhrchemie-RP (1984)	[4]
Télomérisation du butadiène en octadiène	Pd/TPPMS ^b	Kuraray (1991)	[5]
Couplage C-C pour la fabrication de précurseur de la vitamine E	Ru/TPPTS	RP (1988)	[6]
Couplage C-C de Suzuki, fabrication du cyano-2-méthyl-4'-biphényl	Pd/TPPTS	Hoescht/Clariant (1994)	[7]
Hydrogénation d'aldéhydes insaturés en alcools insaturés	Ru/TPPTS	RP	[6]

métal-halogène de certains complexes. De plus, la solubilité de nombreux réactifs organiques dans l'eau est limitée, ce qui conduit à des problèmes de transfert de masse et à des vitesses de réactions souvent faibles. L'addition de co-solvants organiques ou d'agents tensio-actifs est alors nécessaire. En conséquence, le développement du concept de catalyse biphasique ne pourra se faire que par celui de solvants alternatifs.

Le choix du solvant en catalyse biphasique liquide-liquide [1]

Le choix du solvant est, en effet, particulièrement critique : il doit dissoudre les complexes, sans solvater trop énergétiquement le métal. Par ailleurs, il doit être peu miscible avec les produits de la réaction pour faciliter leur récupération.

Les solvants organiques

La catalyse biphasique a été mise en œuvre industriellement pour la première fois par Shell pour l'oligomérisation de l'éthylène en oléfines alpha linéaires (procédé Shop : Shell higher olefin process). Le solvant utilisé est le butanediol dans lequel les oléfines produites sont peu solubles et forment une deuxième phase. Le catalyseur, un complexe organométallique du nickel, est formé *in situ* par réduction d'un sel de nickel (II) en présence d'un ligand chélate de type (C₆H₅)₂PCH₂COOH. Ce ligand permet d'immobiliser le nickel dans le milieu polaire et de contrôler la sélectivité de la réaction [2]. Cette première application démontre la faisabilité du concept de catalyse biphasique, mais ne répond pas à la nécessité de diminuer l'usage des solvants organiques volatils.

L'eau [3]

C'est grâce à l'utilisation de l'eau comme deuxième phase que la catalyse biphasique a réellement reçu sa consécration industrielle. Une des applications les plus spectaculaires est l'hydroformylation du propène en butyraldéhyde catalysée par les complexes du rhodium (procédé industrialisé par Ruhrchemie-Rhône-Poulenc [4]). Grâce à ses nombreux avantages, solvant non toxique, non inflammable, peu onéreux, l'eau a été appliquée à d'autres procédés industriels, essentiellement dans le domaine de la chimie fine. Quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*. Dans tous ces exemples, les complexes organométalliques, qui n'ont en général aucune affinité pour l'eau, sont rendus hydrophiles grâce à la mise en œuvre de ligands tels que le sel de sodium de la tri-phénylphosphine trisulfonée (TPPTS). Cependant, malgré tous ces avantages, l'utilisation de l'eau possède des limitations et n'est pas généralisable. Par exemple, c'est un solvant protique, coordinant, qui peut réagir avec une liaison métal-carbone ou entraîner la protolyse d'une liaison

Les solvants organofluorés (alcane, amines tertiaires ou éthers) [8]

L'idée de base était d'exploiter leur grande inertie chimique, leur faible toxicité et volatilité, pour les utiliser comme solvants des complexes organométalliques appliqués à la catalyse. A température ambiante, ces composés perfluorés, très peu polaires, de densité élevée, sont caractérisés par une très grande miscibilité avec les gaz et une très faible miscibilité avec les solvants organiques conventionnels (particulièrement les composés polaires) et avec l'eau. On se trouve alors dans les conditions d'un système biphasique si les produits, plus polaires que les réactifs, forment une deuxième phase (cette approche est souvent désignée par l'appellation « **fluorous biphasic system** » (ou **FBS**)). Comme dans le cas de l'eau, le catalyseur organométallique doit être rendu soluble et immobilisé dans la phase fluorée par l'intermédiaire de ligands spécialement conçus, le plus souvent des ligands phosphorés avec des substituants alkyles perfluorés. Cependant, quand on élève la température, la phase fluorée, qui contient le catalyseur, peut ne former qu'une seule phase avec les réactifs organiques, créant ainsi des conditions « idéales » pour la catalyse (pas de problèmes diffusionnels de transfert de masse). La séparation et le recyclage du catalyseur peuvent être réalisés en refroidissant à nouveau (*schéma 2*). Ces milieux ont été utilisés, à l'échelle du laboratoire, pour de nombreuses réactions. Ils sont particulièrement adaptés pour convertir des réactifs peu polaires en produits de

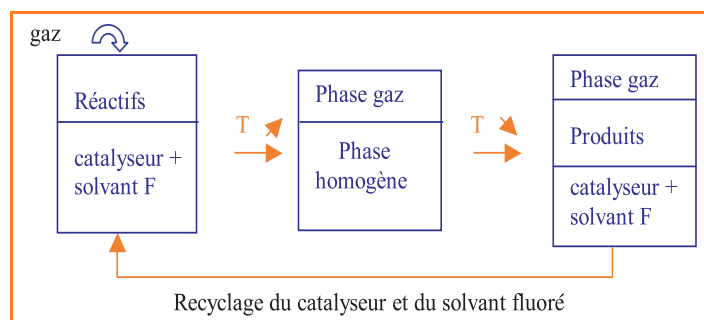


Schéma 2 - Une représentation schématique de la catalyse dans les milieux perfluorés. La réaction se fait en phase homogène. La séparation du catalyseur et du solvant est réglée par la température.

plus forte polarité. A titre d'exemple, on peut citer l'hydroformylation du décène-1 catalysée par un complexe précurseur du rhodium immobilisé dans une phase perfluorométhylcyclohexane grâce à un excès de phosphine $P[(CH_2CH_2(CF_2)_5CF_3)_3]$ [8]. Par ailleurs, la bonne solubilité de l'oxygène dans les alcanes perfluorés et leur grande stabilité vis-à-vis de l'oxydation, en font des solvants de choix pour réaliser les réactions d'oxydation d'oléfines.

Cependant, jusqu'à présent, leur application n'a pas été étendue à l'échelle industrielle, sans doute en raison de leur coût trop élevé et de la nécessité de concevoir des ligands dont la synthèse peut être sophistiquée. Une autre limitation vient de l'empoisonnement possible des produits par des traces de fluor.

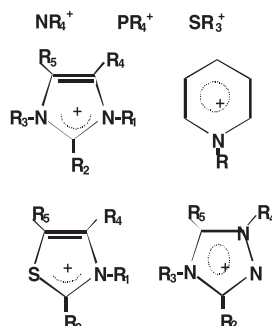
Les fluides en phase supercritique [9]

Le dioxyde de carbone en phase supercritique est de plus en plus souvent mis en œuvre pour la catalyse. Il joue le rôle non seulement de solvant du catalyseur, mais aussi de solvant d'extraction et, dans certains cas, de purification des produits formés. Parce qu'il est non toxique, non inflammable et recyclable, il peut contribuer à diminuer l'utilisation des solvants organiques. Il est d'ailleurs mis en œuvre dans l'industrie alimentaire pour l'extraction de la caféine du café commercial. Ce gaz devient supercritique quand sa température et sa pression sont supérieures respectivement à 31,1 °C et 73,8 bar. Il possède alors des propriétés intermédiaires à celles d'un gaz et d'un liquide. Comme les gaz, sa viscosité est très faible et il peut former une **phase unique** avec les gaz sur une large plage de composition, ce qui évite les problèmes de diffusion gaz/liquide souvent rencontrés. Sa densité peut varier de façon considérable en modifiant légèrement la pression et la température dans la zone supercritique. Ainsi, en ajustant sa densité, il est possible de contrôler, dans certaines limites, ses propriétés de solvants telles que sa constante diélectrique ou son « pouvoir solvant ». Par exemple, dans le cas de la métathèse de diènes fonctionnalisés catalysée par les complexes du ruthénium, la réaction peut être orientée vers les produits de fermeture de cycle pour une densité supérieure à 0,65 g.mL⁻¹. Le CO₂ simule alors des conditions « de forte dilution » favorables à la formation de composés macrocycliques par réaction intramoléculaire. La formation d'oligomères par réactions intermoléculaires est obtenue pour des densités inférieures. Grâce à ces propriétés extractives modulables (par variation de T et P), les produits de la réaction peuvent être séparés dans une deuxième phase, sans être contaminés par le solvant. De la même façon que les solvants précédents, le catalyseur est immobilisé dans le milieu grâce à des ligands, le plus souvent portant des chaînes hydrophobes perfluorées. Outre la métathèse, il a été utilisé comme solvant pour de nombreuses autres réactions catalysées par les métaux de transition : oxydation (par l'oxygène ou les peroxydes), couplage C-C, hydroformylation, hydrogénation et polymérisation. Cependant, sa polarité reste très faible et ce milieu est peu adapté particulièrement pour la catalyse par les complexes actifs sous une forme ionique.

Tableau II - Les principales familles de milieux ioniques.

• Cations:

– organique (exemples)



• Anions:

– halogénures

– $CF_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $C_7H_7SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, NO_3^- , $CuCl_2^-$

– PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-

– $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ et mélanges non stoechiométriques

– BR_4^-

Ainsi, bien que ces solvants permettent d'étendre la catalyse biphasique aqueuse à d'autres réactions et/ou substrats, leur utilisation nécessite la mise en œuvre de ligands souvent onéreux et n'est pas généralisable. C'est la raison pour laquelle les milieux ioniques non aqueux présentent un intérêt comme nouvelle classe de solvants.

Les milieux ioniques non aqueux ou sels fondus

Ces milieux ne sont pas nouveaux [10]. Composés de cations et d'anions, ils ont été développés, depuis un certain nombre d'années, par les électrochimistes américains. Ils recherchaient des électrolytes, soit pour les batteries d'accumulateurs en remplacement des solutions aqueuses (fenêtre électrochimique large, bas points de fusion et grande mobilité ionique), soit pour le dépôt de métaux et d'alliages. Par ailleurs, ce sont de bons solvants des sels de métaux de transition. Mais leur propriété sans doute la plus intéressante est leur grande versatilité. Compte tenu du grand nombre de combinaisons permises entre anions et cations, il semble possible de pouvoir construire le solvant en fonction de la réaction à étudier.

Que sont les liquides ioniques ?

Les sels minéraux (exp. NaCl) ont des températures de fusion élevées, ce qui n'est pas compatible avec les complexes organométalliques. Les principales familles de sels liquides (*tableau II*) à température ambiante actuellement connues sont formées essentiellement de cations organiques, souvent volumineux, qui sont en partie l'élément déterminant du bas point de fusion des sels. Les cations les plus classiquement utilisés sont les ammonium, imidazolium, phosphonium ou sulfonium. Le cation dialkyl-1,3-imidazolium (*figure 1*) est actuellement le plus étudié car il est très stable thermiquement et difficile à réduire. En ajustant la longueur des substituants alkyles (R_1 et R_2), il est possible de contrôler le caractère hydrophobe, le point de fusion, ainsi que la miscibilité du sel avec les composés organiques. La plupart de ces sels sont très peu miscibles avec les hydrocarbures aliphatiques et partiellement miscibles avec les hydrocarbures aromatiques. Par ailleurs, ils ont une tension de vapeur très faible. L'anion est le plus souvent responsable des propriétés chimiques du liquide ionique. Une des propriétés importantes pour la catalyse est le pouvoir

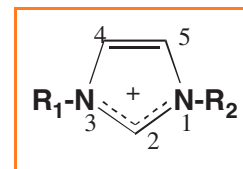


Figure 1 - Cation dialkyl-1,3-imidazolium.

coordinant du solvant vis-à-vis d'un centre métallique. Les milieux ioniques peuvent être très coordinants s'ils contiennent par exemple des anions halogénures. Mais s'ils contiennent des anions tétrafluoroborates, hexafluorophosphates, trifluorométhanesulfonates ou bis-triflylamidures ($N(CF_3SO_2)_2^-$), ils peuvent alors être considérés comme peu coordinants pour une large gamme de métaux de transition. Certains acides de Lewis (comme $AlCl_3$) ont la propriété de s'associer avec leur anion monomère ($AlCl_4^-$) pour former des anions di- ou trinocléaires ($Al_2Cl_7^-$ ou $Al_3Cl_{10}^-$). En présence de bases (même très faibles), ces anions polynucléaires se dissocient très facilement en acide libre. Ces sels peuvent donc être considérés **comme potentiellement acides** au sens de Lewis et non coordinants. Ces liquides ioniques, qui possèdent un spectre de propriétés physiques et chimiques très large, peuvent être dissociants mais peu coordinants. Ils constituent une nouvelle catégorie de solvants sans équivalents parmi les solvants organiques classiques. Ce sont donc de bons candidats comme solvants de catalyse organique.

Leurs applications [11]

Pour la catalyse, le problème à résoudre est de rendre soluble le complexe organométallique dans ces milieux. On peut avoir recours à un complexe de caractère ionique (anionique ou cationique). A condition que le complexe reste ionique sous sa forme active, il pourra rester immobilisé dans le sel sans avoir recours à un ligand spécial. Une autre possibilité consiste à avoir recours, comme pour la catalyse dans l'eau, à un coordinat possédant un groupement polaire ou ionique. Quelques exemples illustrant ce que l'on peut faire dans ces milieux sont donnés dans le *tableau III*.

Les sels possédant des anions coordinants (Cl^- , $SnCl_3^-$, Br^-) ont été utilisés pour stabiliser des complexes ou des intermédiaires anioniques (hydrure de platine pour l'hydrogénation des oléfines [12] ou les complexes du palladium pour la réaction de Heck [13]). Les anions faiblement coordinants, tels que BF_4^- , PF_6^- ou SbF_6^- , peuvent stabiliser les espèces cationiques (telles que l'hydrure cationique du Rh actif pour l'hydrogénation des oléfines ou dioléfines), ou des espèces moléculaires (telles que les complexes du rhodium actifs pour l'hydroformylation des oléfines) [14]. Les complexes cationiques restent

quantitativement dans la phase ionique alors que les complexes moléculaires sont progressivement élués. L'addition de ligands portant des fonctions ioniques, tels que la TPPMS, est alors indispensable pour les retenir dans la phase liquide ionique. Cependant, un avantage considérable par rapport à l'eau est que la solubilité des oléfines à longues chaînes (hexène-1, octène-1, décène-1), dans le sel $BMI^+BF_4^-$ par exemple, est au moins 100 fois supérieure à celle dans l'eau. Les vitesses de réaction sont en général relativement élevées et quelquefois même comparables à celles obtenues dans les solvants organiques, ce qui traduit un effet de solvant. Par ailleurs, le liquide ionique peut aussi jouer le rôle de ligand. En effet, le cation imidazolium peut être facilement déprotoné (*figure 2*), en présence d'une base, et conduire au carbène dont les propriétés σ -donneur sont comparables à celles des phosphines basiques [13]. C'est ce qui a permis de stabiliser le palladium dans la réaction de Heck par exemple.

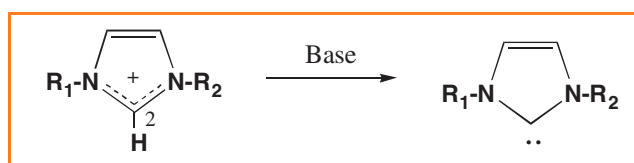


Figure 2 - Formation du carbène par déprotonation du cation dialkyl-1,3-imidazolium.

Les sels chloroaluminates

Il y a quelques années, l'IFP a développé le procédé Dimersol [15] de dimérisation des oléfines légères (propène et/ou butènes). La réaction est réalisée en phase liquide homogène, sans solvant. Elle est catalysée par un complexe organométallique cationique du nickel, formé *in situ*, du type $[HNi(oléfine)]^+AlR_nCl_{4-n}^-$. A la sortie du réacteur, le catalyseur, en solution dans les produits, est neutralisé et séparé des produits par un traitement à la soude caustique. Ceci conduit à la formation continue de rejets qu'il est nécessaire de diminuer. C'est la raison pour laquelle nous avons transposé le système catalytique dans les chloroaluminates acides qui étaient susceptibles de solubiliser les complexes cationiques sans trop les

Tableau III - Exemples de catalyse dans les milieux ioniques.

NBD : norbornadiène, BMI⁺ : butyl-1 méthyl-3 imidazolium, acac : acétylacétonate.

Réaction	Complexes précurseurs	Type de milieu ionique	Réf.
• Hydrogénation	HPt(SnCl ₃) ₄ ³⁻	NBu ₄ ⁺ SnCl ₃ ⁻	[12]
- Dioléfines-oléfines	Rh(PPh ₃) ₂ (NBD) ⁺ PF ₆ ⁻	BMI ⁺ PF ₆ ⁻ , BMI ⁺ SbF ₆ ⁻	[14]
- Hydrocarbures aromatiques	Cluster du Ru	BMI ⁺ BF ₄ ⁻	[11]
• Hydroformylation	RuO ₂ , H ₂ O/ligand	PBu ₄ ⁺ Br ⁻	
- Héxène-1	Rh(CO) ₂ acac/TPPMS	BMI ⁺ BF ₄ ⁻	[14]
• Couplage C-C : Réaction de Heck	PdX ₂	BMI ⁺ Cl ⁻ ; BMI ⁺ BF ₄ ⁻ BMI ⁺ Br ⁻	[13]
• Oligomérisation/Dimérisation - butène/propène → octènes/hexènes	NiX ₂ + Et _x AlCl _{3-x}	BMI ⁺ Al ₂ Cl ₇ ⁻	[16]
• Réaction de catalyse acide : - Alkylation éthylène ou butène avec isobutane	Sans métal de transition	BMI ⁺ Al ₂ Cl ₇ ⁻	[17]

solvater [16a]. Ainsi, dissous dans un chloroaluminate de dialkylimidazolium « acide », le sel précurseur de nickel(II) forme en présence d'un agent alkylant (un chloroalkylaluminium), un complexe cationique très actif, soluble et stable. Les dimères oléfiniques produits sont très peu miscibles dans le liquide ionique et peuvent être séparés par simple décantation. Le catalyseur et le liquide ionique sont recyclés au réacteur et réutilisés. Comparée au procédé homogène, la mise en œuvre en milieu biphasique permet de diminuer de façon considérable la consommation en nickel (dû à sa meilleure utilisation : il reste dans le réacteur jusqu'à ce qu'il ne soit plus actif). Ceci contribue également à diminuer les rejets et à améliorer l'économie globale du procédé [16b]. La sélectivité en dimères est également améliorée : les dimères, moins solubles dans les sels chloroaluminates que le monomère, créent dès leur formation une deuxième phase et donnent moins de réactions consécutives génératrices d'oligomères. A la sélectivité « chimique » de la réaction vient donc s'ajouter une sélectivité « physique ». Sur un plan pratique et économique, la technologie biphasique a l'avantage de nécessiter un volume réactionnel nettement plus faible. Le procédé biphasique, appelé Difasol, est maintenant proposé à la commercialisation.

Par ailleurs, les organochloroaluminates acides sont de bons solvants des protons et des ions carbénium. En contrôlant la quantité de chlorure d'aluminium (acide) par rapport à celle du chlorure de dialkylimidazolium (base), il est possible d'ajuster l'acidité du milieu. C'est pourquoi on peut y effectuer différentes réactions de catalyse acide avec de très bonnes sélectivités et avec l'avantage de pouvoir recycler et réutiliser le solvant qui est aussi le catalyseur acide. C'est le cas de l'alkylation de l'éthylène ou du butène par l'isobutane qui conduit à des paraffines branchées utilisables comme additifs pour augmenter l'indice d'octane des carburants [17].

Conclusion

La catalyse biphasique, dont les applications ne cessent de se multiplier, est une optimisation de la catalyse homogène. Grâce à la séparation facile du catalyseur et à sa meilleure utilisation, elle peut contribuer à diminuer les rejets et donc à rendre les procédés plus propres et plus économiques. Le choix du solvant et l'immobilisation du complexe organométallique, qui nécessite souvent la conception de ligands nouveaux spécialement adaptés au solvant, restent

cependant critiques. Outre les solvants perfluorés et les fluides à l'état supercritique, les liquides ioniques organiques/inorganiques apparaissent comme une nouvelle classe de solvants, complémentaires, aux propriétés très modulables. Ils peuvent exercer un « effet de solvant », en modifiant les sélectivités et les vitesses de réactions.

Références

- [1] P. Knochel, *Modern Solvents in Organic Synthesis*, *Topics in Current Chemistry*, vol. 206, Springer, Berlin, 1999.
- [2] a) Freitas E.R., Gum C.R., *Chem. Ing. Progress.*, 1979, p. 79 ; b) Keim W., *Chem. Ing. Tech.*, 1984, 56, p. 850 ; c) Vogt D., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, 2000, p. 245.
- [3] a) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), Wiley-VCH, Weinheim, 1998 ; b) Papadogianakis G., Sheldon R., *New J. Chem.*, 1996, 20, p. 175 ; c) Cornils B., *J. Mol. Catal.*, 1999, 143, p. 1.
- [4] a) Cornils B., Kuntz E., *J. Organomet. Chem.*, 1995, 502, p. 177 ; b) Cornils B., *Organic Process Research and Development*, 1998, 2, p. 121.
- [5] Yoshimura N., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, 2000, p. 351.
- [6] Mercier C., Chabardes P., *Pure Appl. Chem.*, 1994, 66, 7, p. 1509.
- [7] Haber S., réf. [3a], p. 440.
- [8] Horvath I.T., *Acc. Chem. Res.*, 1998, 31, p. 641 ; Betzemeier B., Knochel P., réf. [1], p. 61.
- [9] Leitner W., réf. [1], p. 107.
- [10] Osteryoung R.A., *Molten salts Chemistry*, G. Mamantov, R. Marassi (éds), D. Reidel Publishing Company, Boston, 1987, p. 329.
- [11] Olivier H., réf. [3a], p. 555 ; Welton T., *Chem. Rev.*, 1999, 99, p. 2071.
- [12] Parshall G.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, p. 8716.
- [13] Xu L., Chen W., Xiao J., *Organometallics*, 2000, 19, p. 1123.
- [14] Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, p. 2698.
- [15] Chauvin Y., Olivier H., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W.A. Herrmann (éds), VCH, Weinheim, 2000, p. 258.
- [16] a) Chauvin Y., Einloft S., Olivier H., *Ind. Eng. Chem.*, 1995, 34, p. 1149 ; b) Olivier-Bourbigou H., Chodorge J.A., Travers P., *Petroleum Technology Quarterly*, autumn 1999, p. 141.
- [17] Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H., *J. Mol. Catal.*, 1994, 92, p. 155.



Hélène Olivier-Bourbigou

est ingénieur de recherche à l'Institut Français du Pétrole*.

* 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex.

Tél. : 01 47 52 67 79. Fax : 01 47 52 60 55.

E-mail : helene.olivier-bourbigou@ifp.fr