

Exploration des liquides ioniques comme nouvelle classe de solvants pour les réactions chimiques

Jean-Nicolas Aebischer, Grégory Corminboeuf, Roger Marti^a, et Ennio Vanoli*

Exploration of Room Temperature Ionic Liquids as New Class of Solvents for Chemical Reactions

Abstract: Ionic liquids based on laurylsulfates and tosylates anions were developed and characterized. A Heck reaction (synthesis of *trans*-ethylcinnamate) was optimized in 1-butyl-3-methyl-imidazolium-tosylate ionic liquid. The recycling of the reaction medium, including the catalyst and the ionic liquid, was carefully studied and the following results were obtained: eleven reactions were performed without further catalyst additions, the average yield was 85% with an average reaction time of 10 h.

Keywords: Heck reaction · Ionic liquids development · Recycling

1. Introduction

Le terme 'liquides ioniques' est utilisé pour décrire des sels ioniques dont le point de fusion est inférieur à ~100 °C. Les liquides ioniques sont composés d'ions. La présence d'un cation organique interrompt le réseau cristallin et abaisse le point de fusion (Fig. 1 et Fig. 2). Actuellement, les liquides ioniques les plus intéressants ont un point de fusion proche ou en dessous de la température ambiante. La limite supérieure du domaine liquide est généralement liée à la

température de décomposition du liquide ionique. Les interactions de Coulomb, réduites entre les ions, restreignent la formation de paires d'ions requise pour la vaporisation des sels 'traditionnels'. C'est pour cette raison qu'à partir d'une certaine température, une décomposition a lieu plutôt qu'une vaporisation. Le caractère organique des cations composant les liquides ioniques diminue la stabilité à température élevée. La pyrolyse intervient généralement entre 350–450 °C s'il n'y a pas d'autres voies de décomposition à des températures inférieures.

Les liquides ioniques ont des propriétés remarquables. En raison de leur structure saline, ils ne peuvent pas être évaporés (pas de pression de vapeur mesurable), évitant ainsi toute pollution de l'atmosphère. Le produit final d'une réaction peut être isolé sans perte de catalyseur, puisque celui-ci reste dissout dans le liquide ionique. Pour ces raisons, les liquides ioniques sont considérés comme une alternative de choix à l'utilisation de solvants organiques courants. En plus de leur possible application comme

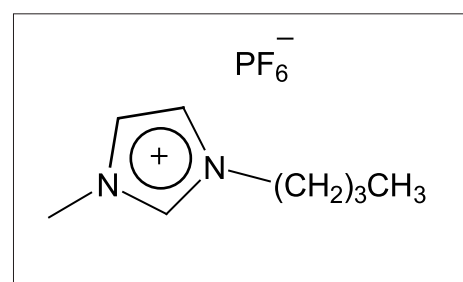


Fig. 1. Hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium

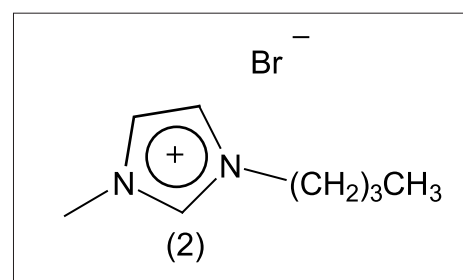


Fig. 2. Bromure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium

*Correspondance: Prof. E. Vanoli
Ecole d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg
Département des technologies industrielles
Filières de chimie
Boulevard de Pérolles 80 - CP32
CH-1705 Fribourg
Tel.: 41 26 429 67 08
Fax: +41 26 429 66 00
E-Mail: ennio.vanoli@eif.ch,
gregory.corminboeuf@eif.ch
^aCarboGen
CH-5001 Aarau

solvant recyclable, les liquides ioniques peuvent accélérer bon nombre de réactions chimiques, tout en augmentant la sélectivité de ces dernières. Différentes réactions dans les liquides ioniques ont déjà fait l'objet d'études comme par exemple la réaction de Heck, de Reformatsky, la réduction d'aldéhydes aromatiques et le couplage Trost-Tsuji [1].

2. Buts du projet

Le fond stratégique de la HES-SO a octroyé à l'école d'ingénieurs et d'architectes de Fribourg un crédit d'une année pour le développement de liquides ioniques. Ce projet a été réalisé en collaboration avec l'entreprise CarboGen AG. Les buts étaient:

- Recherche de nouveaux liquides ioniques avec des anions créant peu de problème du point de vue de la manipulation, de la toxicité et de l'écologie
- Développement de la synthèse des liquides ioniques (optimisation, scale-up, stabilité thermique)
- Développement des réactions intéressantes réalisées avec des liquides ioniques

3. Développement de liquides ioniques

Une étude préalable a démontré que la formation de liquides ioniques fluorés tel que l'hexafluorophosphate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (Fig. 1) pouvait amener à la formation de HF et qu'il était ainsi préférable de rechercher d'autres anions [2].

Dans un premier temps, comme alternative aux anions fluorés, des liquides ioniques ayant des anions alcoolates issus de réactions d'échange d'anions entre le bromure de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (Fig. 2) et l'éthanolate de sodium ont été expérimentés. Malgré différents changements de conditions opératoires, les analyses par résonance magnétique nucléaire démon-

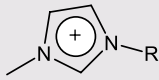
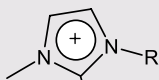
trant qu'il y a une déprotonation au niveau du cation. Cette déprotonation a lieu sur l'hydrogène H-C(2) (Fig. 2). La protection de cette position par un groupe méthyle (bromure de 1,2-diméthyl-3-butyl-imidazolium) conduit également à une déprotonation mais cette fois sur le groupement méthyle avec la formation d'une double liaison (Fig. 3).

Parallèlement à ces essais, des liquides ioniques ayant un cation de structure identique, mais avec un anion laurylsulfate ont été développés (Tableau) ainsi que le tosylate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium (Fig. 4). Les températures de fusion de ces différents liquides ioniques vont de 35 °C à 136 °C. Les températures de décomposition ont été déterminées par analyse thermogravimétrique. Les séries laurylsulfates ont une température de décomposition supérieure à 300 °C et le tosylate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium une température de décomposition de 366 °C. Les synthèses des séries laurylsulfates se déroulent en deux étapes. La première étape consiste à la formation du bromure de 1-alkyl-3-méthyl-imidazolium. Lors de la deuxième, un changement d'anion est effectué en milieu aqueux avec le laurylsulfate de sodium (Schema 1). Le tosylate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium est formé par réaction entre la 1-méthylimidazole et le tosylate de butyle. Cette réaction est exothermique, l'enthalpie de réaction et l'élévation de température en mode adiabatique (ΔT adiabatique) ont été déterminées à l'aide d'un réacteur calorimètre ainsi que par une analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry). Les valeurs respectives obtenues sont: $\Delta_r H = -464.93$ kJ/kg et -440.65 kJ/kg. Le ΔT adiabatique est de 249.86 K.

4. Synthèse dans les liquides ioniques

Le choix de la réaction s'est porté sur la réaction de Heck. Cette réaction a connu un grand développement durant ces dernières

Tableau. Liquides ioniques basés sur l'anion laurylsulfate

Structure	R
	Pr = propyl B = butyl P = pentyl O = octyl
	Pr = propyl B = butyl P = pentyl O = octyl

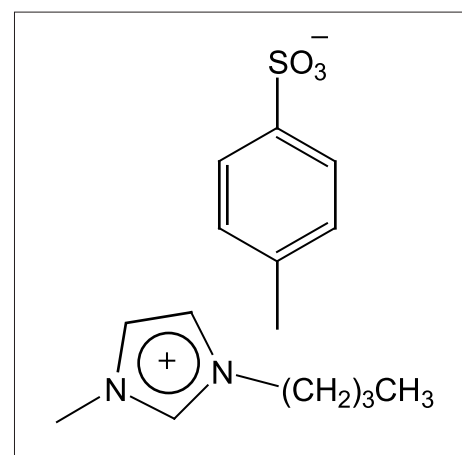


Fig. 4. Tosylate de 1-butyl-3-méthylimidazolium

années, notamment dans la chimie fine, puisqu'elle permet des couplages C-C sélectifs. La synthèse du *trans*-éthylcinnamate par réaction de Heck (Schema 2) nécessite un catalyseur, l'acétate de palladium, relativement coûteux qui n'est pas réutilisable avec les méthodes de synthèses développées jusqu'à présent [3]. L'intérêt de l'utilisation d'un liquide ionique en lieu et place d'un solvant réside dans le recyclage du catalyseur et l'absence de solvants traditionnels.

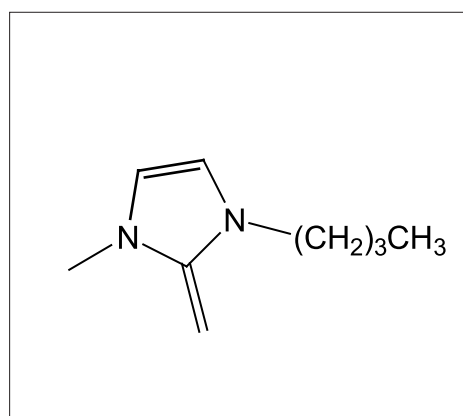
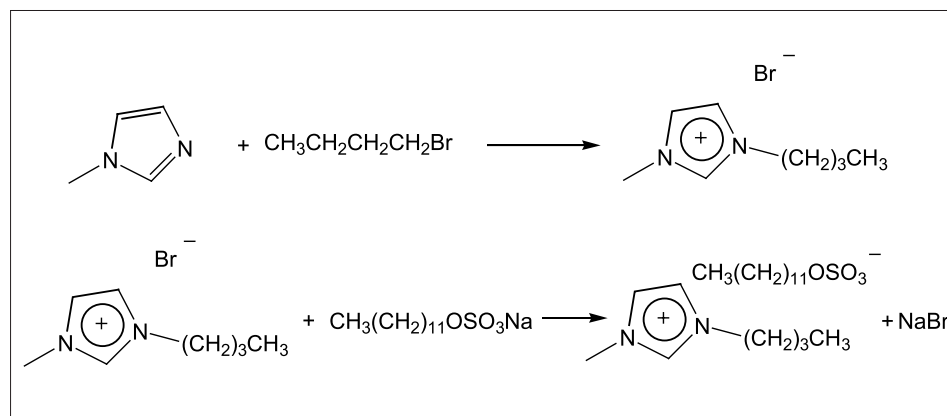


Fig. 3. 3-butyl-1-méthyl-2-méthylène-imidazole



Schema 1. Synthèse des liquides ioniques avec le laurylsulfate de sodium

Afin de choisir le liquide ionique approprié, la réaction a été réalisée dans différents liquides ioniques dans des conditions opératoires identiques. La synthèse effectuée dans le tosylate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium a obtenu le meilleur rendement (~80%). C'est dans ce liquide ionique que la réaction de Heck a été optimisée. L'optimisation de la synthèse du *trans*-éthylcinnamate a permis de:

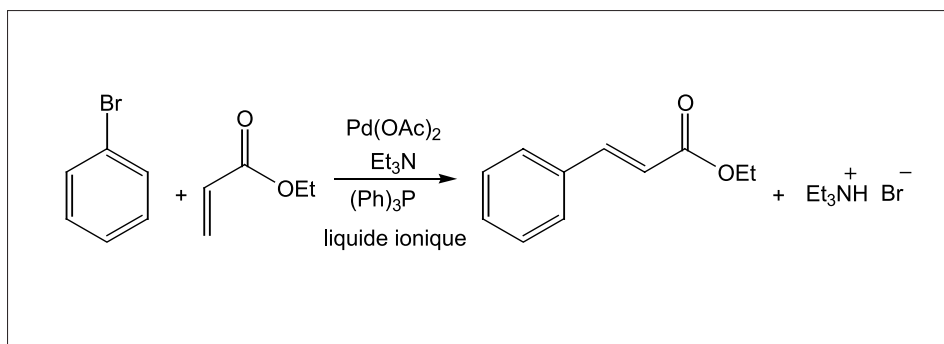
- Diminuer le temps de réaction de ~50 h à moins de 10 h
- Eliminer le sel formé (le bromure de tétraéthylammonium) lors de la réaction
- Tester le recyclage du liquide ionique et du catalyseur

Le nombre de synthèses, sans ajout de catalyseur, du *trans*-éthylcinnamate a été déterminé. Il a ainsi été possible de réaliser un minimum de onze synthèses, avec un rendement moyen de 85% et un temps de réaction de 10 h.

5. Conclusion

Nous remercions le fond stratégique HES-SO ainsi que CarboGen AG pour le crédit qui nous a permis d'explorer quelques-unes des possibilités offertes par les liquides ioniques. Le développement de liquides ioniques et les essais de synthèses dans les liquides ioniques ont été réalisés et correspondent aux buts fixés.

La synthèse des liquides ioniques avec des anions alcoolates n'a pas pu être réalisée. Ces essais ont permis de constater que les cations imidazoliums ne sont pas inertes en milieu basique. Par contre, les liquides



Schema 2. Synthèse du *trans*-éthylcinnamate

ioniques de types laurylsulfates ainsi que le tosylate de 1-butyl-3-méthyl-imidazolium sont facilement réalisables et plus écologiques que ceux, par exemple, à base d'hexafluorophosphate.

Les résultats obtenus avec la réaction de Heck prouvent que l'utilisation des liquides ioniques a des avantages. Notamment lorsqu'une réaction exige l'emploi d'un catalyseur relativement cher. Le temps de réaction de dix heures reste encore élevé et doit absolument être réduit avant de pouvoir effectuer le scale-up.

La réalisation de ce projet a également permis de préparer deux présentations, une sur la description des liquides ioniques et une sur l'utilisation industrielle des liquides ioniques. Ces présentations seront utilisées lors du cours post-grade: 'Traitement et recyclage des déchets in-situ sur le lieu de production'.

Reçu le 19 août, 2004

- [1] a) P. Wasserscheid, T. Welton, 'Ionic Liquids in Synthesis', Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2003**; b) C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou, *The Strem Chemiker* **2003**, XX, 1, 2; c) 'Ionic Liquids: Industrial Applications to Green Chemistry', Ed. R.D. Rogers, K.R. Seddon, ACS, Washington, **2002**.
- [2] B. Dubray, Y. Cornuz, 'Utilisation de liquides ioniques comme milieu réactionnel dans le but d'une application potentielle en chimie industrielle', Travail de semestre, EIA-FR, **2002**.
- [3] C. Amatore, A. Jutand, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 254