

Acide triflique et dérivés : applications en catalyse

Les avancées scientifiques et techniques de la catalyse permettent d'optimiser les procédés chimiques de façon significative. Outre une compétitivité commerciale accrue par une efficacité globale améliorée, elles génèrent le développement de nouvelles transformations catalytiques avec des procédés plus sûrs et plus propres, en phase avec la politique de développement durable.

L'apport du fluor dans les produits organiques à visées agrochimiques, pharmaceutiques, techniques (électroluminescence, cristaux liquides etc.) est en plein développement et permet des innovations majeures. Ceci provient des propriétés particulières des atomes de fluor, à l'origine notamment d'une électronégativité amplifiée, d'une lipophilicité accrue et d'une stabilité généralement supérieure par rapport aux homologues non fluorés. L'acide trifluorométhanesulfonique, plus connu sous le nom d'acide triflique, appartient à cette classe de molécules fluorées qui sont des outils modernes pour développer les nouveaux procédés organiques. Bien que l'acide triflique soit connu depuis des décennies, son utilisation est d'abord restée confidentielle en raison d'une production limitée ; mais depuis quelques années, il connaît une croissance remarquable à travers divers champs d'applications dont le principal est la catalyse pour la chimie organique. Cette fiche présente brièvement les propriétés physico-chimiques de l'acide triflique ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, *figure 1*), ses modes d'obtention industriels, ainsi que diverses applications catalytiques de l'acide triflique et de certains de ses dérivés.

Caractéristiques chimiques

Parmi tous les produits chimiques commerciaux disponibles à l'échelle industrielle, l'acide triflique est certainement le plus acide. Il fait partie des « superacides » généralement définis comme plus forts que l'acide sulfurique 100 %. L'acide triflique est significativement plus fort que l'acide trifluoroacétique, les acides sulfoniques ou encore l'acide perchlorique. Son acidité a été mesurée à $\text{H}_0 = -14$ (échelle de Hammett) ! Cette caractéristique est due à sa structure chimique particulière qui est aussi à l'origine d'une extrême stabilité tant du point de vue thermique que chimique (notamment par rapport aux processus d'oxydoréduction). On peut aussi noter que ce n'est pas un composé oxydant et qu'il est ininflammable. En dehors de son aspect corrosif évident, qui exige un maniement adapté et des matériaux résistants tels que l'inox, le verre ou le PTFE, l'acide triflique ne présente pas de danger particulier. En effet, les données toxicologiques acquises montrent qu'il n'est pas mutagène, non sensibilisant et de toxicité aiguë faible. De plus, il n'a montré aucune toxicité sur les organismes et micro-organismes aquatiques testés, et n'a pas de potentiel de bioaccumulation.

C'est un liquide limpide, avec une gravité spécifique d'environ 1,7 kg/L (à 20 °C) et une densité de vapeur élevée (5,2 contre 1 pour l'air). Il est miscible en toutes proportions avec l'eau et soluble dans la plupart des solvants organiques.

Productions industrielles

La première synthèse de l'acide triflique remonte à 1954 [1]. Depuis, il a suscité un engouement certain. Beaucoup d'efforts ont été dévolus à sa production industrielle, et

aujourd'hui, deux procédés totalement différents sont utilisés pour sa fabrication (*figure 2a*).

Le premier est basé sur un procédé électrochimique. Le produit est obtenu par électrofluoruration du chlorure de méthanesulfonyle dans l'acide fluorhydrique anhydre liquide [2]. La réaction est réalisée dans une cellule d'électrochimie spécifique comportant une anode à base de nickel, consommée au cours de la réaction et devant donc être remplacée régulièrement. Le mélange gazeux complexe obtenu pendant l'électrofluoruration requiert des conditions de sécurité drastiques et empêche l'extrapolation à grande échelle d'une telle installation.

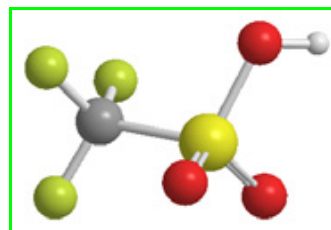


Figure 1.

La seconde méthode est basée sur un procédé récent, entièrement par voie chimique. La synthèse part d'un composé fluoré déjà produit à l'échelle industrielle, l'acide trifluoroacétique. La réaction clé est une trifluorométhylation nucléophile sur le dioxyde de soufre [3]. Ce procédé présente entre autres l'avantage de ne pas générer de gaz dangereux, ni de coproduire de HF.

Applications en catalyse

L'acide triflique est largement utilisé pour des applications catalytiques dans la synthèse de produits chimiques de spécialité, autant en synthèse organique que pour certaines polymérisations. En raison de sa force acide remarquable et de sa stabilité, son usage devient de plus en plus fréquent dans les nouveaux procédés. De plus, il remplace maintenant

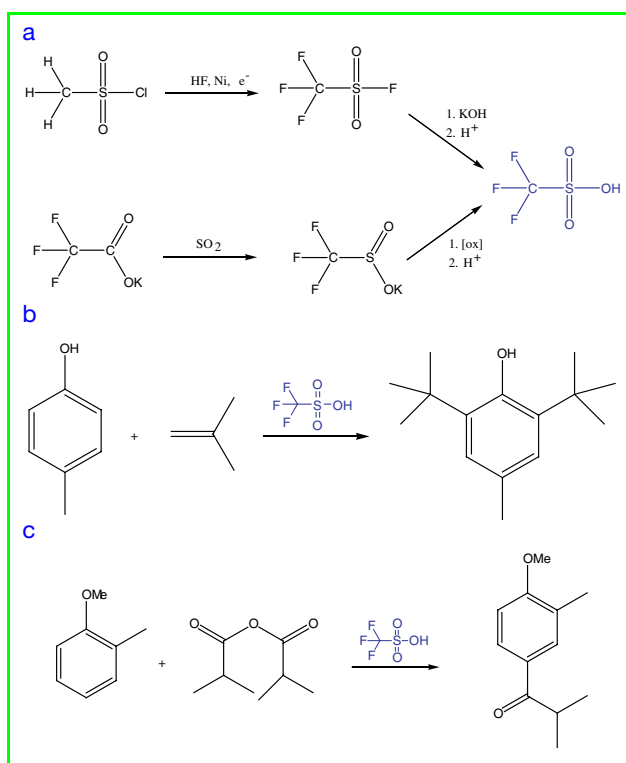


Figure 2 - a) procédés industriels de fabrication de l'acide triflique ; b) exemple d'application de l'acide triflique pour l'alkylation de phénols ; c) acylation de Friedel-Crafts par catalyse à l'acide triflique.

certaines systèmes catalytiques existants (par exemple à base de BF_3 ou d'acides sulfoniques).

Son usage peut être envisagé pour beaucoup de réactions différentes. Plusieurs réactions industrielles ou en développement sont illustrées ci-après.

Synthèse organique

L'alkylation de phénols est une réaction majeure pour la production de lubrifiants et d'antioxydants. Les alkyphénols peuvent être utilisés directement ou comme intermédiaires. Ils sont très généralement fabriqués par réaction entre un phénol et un alcène, en présence d'un catalyseur acide (e.g. oleum, BF_3 , résines sulfoniques). L'acide triflique utilisé pour ce type de réaction permet de travailler à des concentrations en catalyseur beaucoup plus basses et à des températures inférieures [4]. Une productivité volumique améliorée et des simplifications de procédé telles que les conditions de stockage du catalyseur ou les traitements des effluents sont également des avantages intrinsèques à l'utilisation de cet acide.

De nombreuses synthèses d'alkylphénols sont désormais catalysées à l'acide triflique ; à titre d'exemple, on peut citer la synthèse d'un antioxydant connu, le BHT (figure 2b).

Différents types d'alkylation peuvent être catalysés à l'acide triflique. Les alkylations d'aromatiques ou même d'alcanes ont donné lieu à de remarquables développements, notamment dans le domaine de la pétrochimie. Ainsi, l'alkylation d'isobutane avec des butènes en vue de préparer des essences à hauts indices d'octane a été décrite dans de nombreux brevets et publications [5].

L'acylation est également une réaction acidocatalysée qui fonctionne très bien avec l'acide triflique [6]. Des procédés industriels utilisent actuellement ce catalyseur pour faire des arylcétones, notamment en parfumerie (figure 2c). Les avantages sont multiples et communs à d'autres réactions de type Friedel-Crafts : outre l'amélioration des conditions réactionnelles, un avantage notable est la substitution des chlorures métalliques (essentiellement AlCl_3) classiquement utilisés en quantités stœchiométriques pour ce type de réaction, qui sont particulièrement corrosifs et génèrent une quantité importante d'effluents à traiter.

Il n'est pas possible de couvrir ici l'ensemble des réactions pouvant être catalysées par l'acide triflique, citons néanmoins d'autres applications potentiellement intéressantes : estérification, éthérification, isomérisation, éthoxylation, cyclisation, réarrangements cationiques, réactions de type (hétéro-) Diels-Alder, etc.

Polymérisations

Les applications de l'acide triflique ne se cantonnent pas à la synthèse organique, de nombreuses études ayant mis en lumière ses avantages dans le domaine des polymérisations cationiques. Les synthèses de polyéthers [7], de polyols [8] et de silicones [9] peuvent être avantageusement catalysées par l'acide triflique. C'est certainement dans le domaine des silicones qu'il a trouvé le plus d'applications. Il est particulièrement efficace pour la polymérisation de cyclosiloxanes et peut aussi permettre de catalyser des redistributions d'hydrogènesiloxanes.

Les dérivés de l'acide triflique en catalyse

Depuis sa découverte, nombre de dérivés de l'acide triflique ont été synthétisés en tirant avantage des propriétés du groupement triflate.

L'anion triflate, base conjuguée de l'acide triflique, est faiblement coordonnant au même titre que les anions perchlorates, hexafluorophosphates, tétrafluoro- ou tétraphénylborates. Comme ceux-ci, c'est un anion fortement stabilisé, non nucléophile, qui présente en plus l'avantage d'être remarquablement stable chimiquement et thermiquement. Son utilisation pour la synthèse de catalyseurs organométalliques est fréquente.

De tous les dérivés de l'acide triflique, les plus connus sont certainement les triflates métalliques, et notamment les triflates de terres rares. Ce sont des composés homoleptiques, plus ou moins hydratés, qui présentent une acidité de Lewis remarquable [10]. De nombreuses études ont porté sur leur utilisation avec parfois des résultats très prometteurs et des particularités telle la possibilité de travailler en milieu aqueux. Les atomes de terres rares les plus utilisés en catalyse sont l'ytterbium et le lanthane, auxquels doivent être associés au même titre d'autres métaux comme le scandium ou le bismuth [11], qui présentent également des activités intéressantes. Jusqu'à présent, peu de catalyseurs de ce type ont été utilisés à l'échelle industrielle ; néanmoins, leur indéniable potentiel pourrait conduire à de nouvelles applications dans les prochaines années.

Notons que ces propriétés ne sont pas l'apanage des complexes de coordination puisque certains dérivés organiques comme le triflate de triméthylsilyle peuvent également jouer un rôle d'acide de Lewis particulièrement efficace.

Conclusions

L'acide triflique est une molécule extrêmement acide et particulièrement stable qui est de plus en plus utilisée en tant que telle, mais également au travers de ses dérivés. Son utilité a été reconnue dans de nombreux domaines, y compris la synthèse organique, la chimie inorganique, les polymérisations, les électrolytes, les liquides ioniques, etc. Son potentiel comme catalyseur acide se traduit désormais par son utilisation croissante au niveau industriel, parfois en renouvellement d'un système catalytique existant. C'est grâce aux efforts académiques et industriels que l'acide triflique trouve aujourd'hui sa place dans les catalyseurs de choix pour la catalyse acide en milieu homogène. Ce développement n'est certainement pas fini, et la chimie des dérivés de l'acide triflique sera probablement elle aussi à la base de nombreux développements dans un futur proche.

Références

- [1] Haszeldine R.N., Kidd J.M., *J. Chem. Soc.*, **1954**, p. 4228.
- [2] US 2,519,983, **1950** (3M).
- [3] EP 0735023, **1996** (Rhodia).
- [4] US 3,932,537, **1976** (Reichhold) ; EP 0001698, **1981** (Stauffer) ; WO 016402, **1997** (Rhodia) ; US 5,208,390, **1993** (Chevron).
- [5] EP 0714871, **1996** (Haldor Topsoe).
- [6] Effenberger F. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1972**, *11*(4), p. 300 ; brevets **US 5,272,215**, **1993** (West Co) et **WO 014243**, **2002** (Quest).
- [7] WO 8807561, **1988** (DuPont) ; EP 0994135, **2000** (Ticona) ; JP 246857, **2003** (Polyplastics) ; JP145115, **1992** (Asahi) ; WO 0056802, **2000** (Perstorp).
- [8] EP 1142924, **2001** (Air products).
- [9] US 6,294,634, **2001** (Dow Corning) ; WO 0144349, **2001** (Rhodia) ; WO 03002634, **2003** (Dow Corning Toray) ; WO 03080710, **2003** (Rhodia).
- [10] Kobayashi S. *et al.*, *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, p. 2227.
- [11] Le Roux C. *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, p. 2517.

Cette fiche a été préparée par **Jean-Pierre Simonato**, Technical Service & Development Manager, Rhodia Organics, Acid catalysis and fluorinated products, Rhodia Recherches, 85 avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons.

Les fiches catalyse sont soumises au bureau de la division Catalyse et sont coordonnées par **Jean-François Lambert** (lambert@ccr.jussieu.fr).