

ADS DE CHIMIE

THÈME : LES LIQUIDES IONIQUES

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion », p 42 à 44, l'Actualité Chimique n°290, novembre 2014.

Article n°2 : « Réactions de synthèse organique en liquides ioniques », p 1 à 14, Techniques de l'ingénieur, 10 novembre 2008.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les liquides ioniques » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion

Léa Chancelier, Catherine C. Santini, Alpha-Oumar Diallo, Guy Marlair et Thibaut Gutel

Résumé Les batteries lithium-ion dominent le marché des appareils nomades, mais sont susceptibles de poser des problèmes de sécurité à cause de la présence de l'électrolyte, constitué de carbonates inflammables et volatils. Pour sécuriser ces batteries, des liquides ioniques (LI) sont étudiés comme électrolytes. Ce sont des sels présentant une grande stabilité thermique et réputés non inflammables. Mais peu de données sont disponibles sur leur comportement en situations abusives (surchauffe, feu, surcharge...). Cet article présente la comparaison des stabilités thermiques d'électrolytes à base de deux LI et de carbonates. Ces LI se révèlent stables jusqu'à 300 °C et très peu combustibles. Cependant, la formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est à prendre en compte selon les applications visées. Ces premiers résultats permettent de soutenir que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

Mots-clés Lithium-ion, batterie, électrolyte, sécurité, liquide ionique, stabilité thermique.

Abstract **Ionic liquids: innovating electrolytes for safer lithium-ion batteries**

Lithium-ion batteries are dominating nomad devices market, thus their safety must more than ever be carefully studied. Accordingly, replacing actual electrolytes (flammable and volatile carbonate mixtures) by hardly flammable and nonvolatile ionic liquids (IL) could be safer. However, little examination of the stability of ionic liquids under abuse conditions (fire, shortcut, overcharge...) was reported. This work investigates thermal stability of electrolytes based on carbonates and two IL. These IL are stable up to 300°C and are weakly combustible. However combustion tests revealed the emission of toxic or flammable species, requiring specific attention depending on the application. Based on this work, these IL-based electrolytes can be considered safer than carbonates and contribute to safety improvement in batteries.

Keywords Lithium-ion, battery, electrolyte, safety, ionic liquid, thermal stability.

Le stockage de l'énergie est au cœur des enjeux de notre société, notamment avec l'essor des énergies renouvelables et des véhicules électriques. Du fait de leurs performances, les batteries de technologie lithium-ion sont actuellement les plus utilisées, notamment pour les appareils nomades (63 % du marché mondial). Si leur dangerosité reste limitée pour des appareils de petite taille, elles peuvent poser

des problèmes de sécurité pour des applications telles que les véhicules électriques. Ces accumulateurs doivent en effet pouvoir résister à des situations de surchauffe, surcharge, sur-décharge ou choc.

Les batteries lithium-ion stockent de l'électricité par insertions-désinsertions successives des ions lithium dans chaque matériau d'électrode (figure 1) [1]. L'électrode positive est

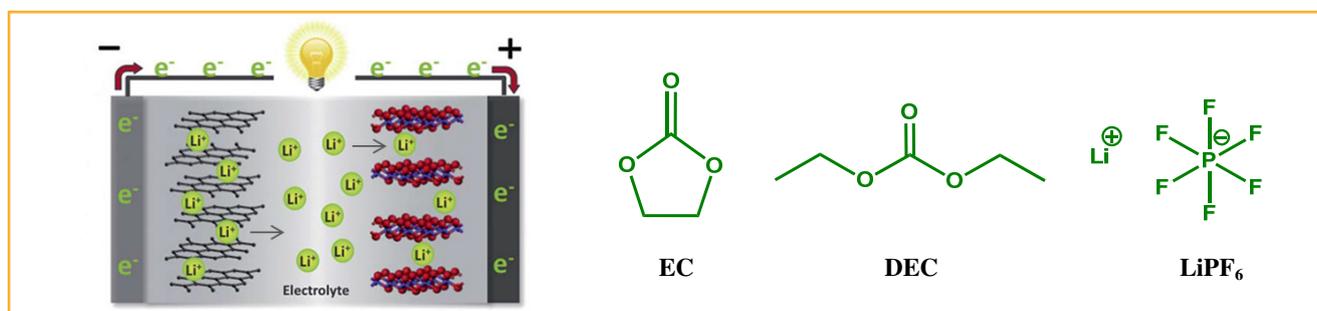


Figure 1 - À gauche : schéma d'une batterie en décharge ; à droite : carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diéthyle (DEC) et hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6). L'électrolyte utilisé ici, noté $[\text{EC}:\text{DEC}][\text{LiPF}_6]$, est un mélange équi-volumique de DEC et EC contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiPF_6 .

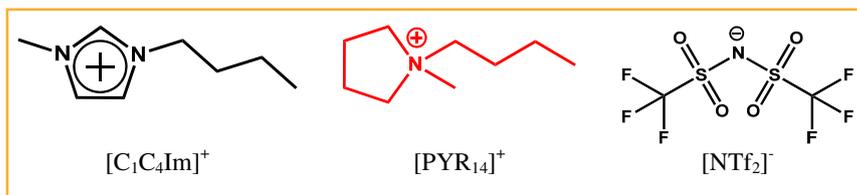


Figure 2 - Les cations 1-butyl-3-méthylimidazolium $[C_1C_4Im]^+$, 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium $[PYR_{14}]^+$, et l'anion $[NTf_2]^-$. Les électrolytes, contenant $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de sel de lithium $LiNTf_2$, sont notés $[cation][Li][NTf_2]$.

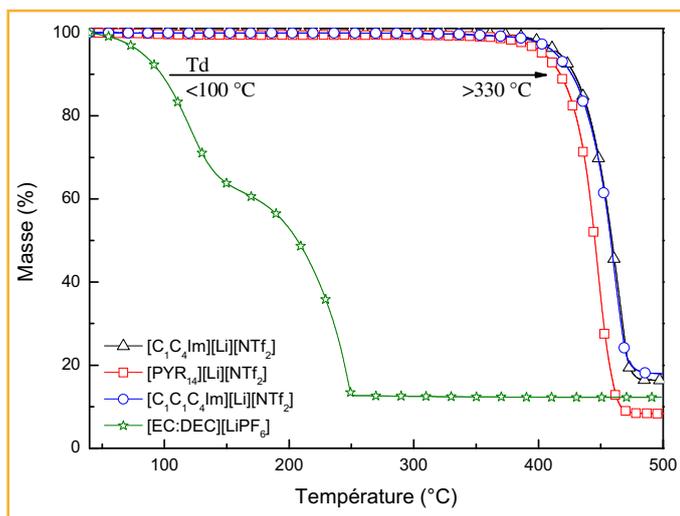


Figure 3 - Profils de stabilité thermique établis par ATG entre 30 et 500 °C pour $[EC:DEC][LiPF_6]$ (Td : 50 °C), $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$ (Td : 357 °C) et $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$ (Td : 339 °C).

Échantillons de 10 mg ; vitesse de chauffe de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous argon ; creusets en aluminium scellés.

généralement un oxyde métallique utilisant des métaux de transition tels que le cobalt, le fer, le nickel ou le manganèse. L'électrode négative est la plupart du temps du graphite. Ces deux électrodes sont séparées par un isolant électronique, imbibé d'une solution conductrice ionique appelée électrolyte. Pendant l'utilisation (décharge), les ions Li^+ s'insèrent dans l'électrode positive, générant un flux d'électrons dans le circuit extérieur, qui alimente l'appareil connecté. Lors de la recharge, un courant est imposé pour forcer la migration des ions lithium vers l'électrode négative. L'alternance de charges et décharges est appelée cyclage électrochimique.

L'électrolyte est constitué de mélanges de carbonates (figure 1), qui solubilisent bien le sel de lithium et fournissent de bonnes performances électrochimiques. Cependant ces liquides volatils et inflammables peuvent mener à des problèmes de sécurité (incendie, explosion...). Pour les remplacer, certains sels fondus appelés liquides ioniques (LI) (sels fréquemment liquides à température ambiante) sont des candidats potentiels, pouvant présenter de bonnes performances [2-5]. Ils sont composés d'un cation souvent issu d'une amine et d'un anion généralement fluoré, et présentent une bonne conductivité ionique. Les LI sont liquides sur une large gamme de température [6], jusqu'à leur décomposition (et non leur ébullition), qui se produit généralement à une température élevée. De plus, ils possèdent une pression de vapeur saturante négligeable, ce qui leur confère une faible inflammabilité [7] et les rend plus sécuritaires.

Cet aspect de sûreté des LI est un argument souvent avancé [8], mais peu soutenu par des expériences probantes. Les travaux menés dans le cadre de ces recherches visent à

comprendre leur comportement lorsqu'ils sont soumis à des conditions dites abusives, telles qu'un échauffement de la batterie, un feu, une surcharge, un choc, etc.

Stabilité thermique des électrolytes

Parmi les plus utilisés, les cations imidazolium et pyrrolidinium combinés à l'anion fluoré bis(trifluorométhanesulfonyl) imide $[NTf_2]^-$ ont été sélectionnés (figure 2). Ces LI, dont la synthèse et la purification sont maîtrisées, présentent une haute stabilité thermique et des propriétés physico-chimiques adaptées à leur utilisation en batteries (viscosité, conductivité).

La détermination de la température de décomposition (Td) par analyse thermogravimétrique (ATG) est couramment utilisée pour déterminer la stabilité thermique des LI. Il s'agit de suivre la décomposition de l'échantillon (révélée par une perte de masse) pendant une montée en température dans des conditions contrôlées (atmosphère, rampe de chauffe). Suivant les paramètres expérimentaux utilisés, les valeurs de Td pour un même produit varient de plus de 100 °C. Une analyse critique des données de la littérature nous a menés à définir une procédure normalisée, permettant d'obtenir des résultats reproductibles et comparables. Ces électrolytes ont des températures de décomposition supérieures de 200 °C à celle des carbonates (figure 3).

Néanmoins, l'ATG ne permet pas d'identifier les produits de décomposition. Les deux électrolytes $[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$ et $[PYR_{14}][Li][NTf_2]$ ont été traités sous vide deux heures à 350 °C et analysés. Pour les deux solutions, des hydrocarbures gazeux inflammables (butènes) issus de l'élimination des chaînes alkyles cationiques ont été identifiés par spectrométrie de masse, résonance magnétique nucléaire et chromatographie en phase gazeuse (figure 4). La décomposition de l'anion, contenant du fluor et du soufre, a mené à la formation d'espèces toxiques telles que de l'acide fluorhydrique et le dioxyde de soufre [9].

Comportement en combustion des électrolytes

Le comportement au feu de ces électrolytes a été également testé. Les chaleurs de combustion et les délais

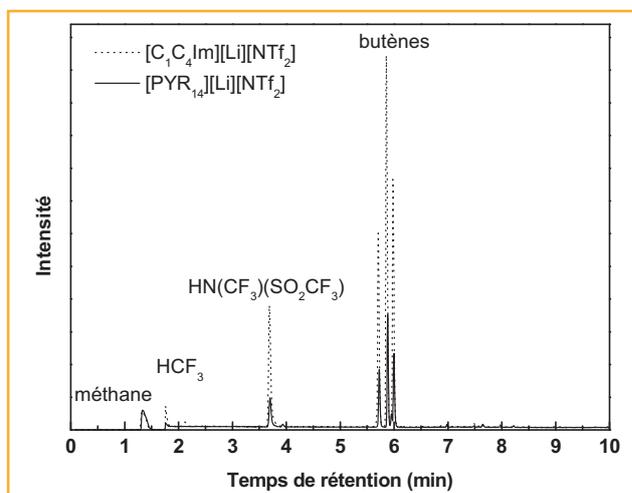


Figure 4 - Analyse par chromatographie des constituants de la phase gaz issue de la décomposition thermique des électrolytes.

Tableau - Comportement au feu des différents électrolytes.

	$[C_1C_4Im][Li][NTf_2]$	$[PYR_{14}][Li][NTf_2]$	$[EC:DEC][LiPF_6]$ [10]
Délai d'inflammation (min)	5	5,5	0,5
Chaleur de combustion ($MJ \cdot kg^{-1}$)	7,7	8,2	15,2

d'inflammation de chaque électrolyte ont été déterminés par calorimétrie incendie (norme ISO 12 136), confirmant que ces LI ont une faible inflammabilité, en particulier celui basé sur l'imidazolium. Le délai d'inflammation est d'environ cinq minutes pour les électrolytes basés sur les LI, alors qu'il est de trente secondes pour les carbonates (voir *tableau*). Une fois leur combustion amorcée, les électrolytes à base de LI dégagent presque deux fois moins de chaleur (~ 8 vs $14 MJ \cdot kg^{-1}$). À titre de comparaison, la chaleur de combustion du bois est de $15 MJ \cdot kg^{-1}$.

Conclusion

Les électrolytes formés par dissolution de $1 mol \cdot L^{-1}$ de $LiNTf_2$ au sein de $[C_1C_4Im][NTf_2]$ et $[PYR_{14}][NTf_2]$ présentent une grande stabilité thermique comparés aux carbonates $[EC:DEC][LiPF_6]$, avec des températures de décomposition supérieures à $300^\circ C$. Les produits dérivés de l'imidazolium sont les plus stables comparés aux dérivés du pyrrolidinium. Ces deux LI sont des espèces très peu combustibles, avec un délai d'inflammation supérieur à cinq minutes (augmenté d'un facteur 10 par rapport aux électrolytes classiques). La formation de gaz toxiques ou inflammables lors de la combustion est néanmoins à prendre en compte selon les applications visées. La recherche d'anion moins toxique, sans fluor, doit notamment être menée. Ces premiers résultats démontrent que les liquides ioniques constituent une voie prometteuse pour améliorer la sécurité des batteries.

Les auteurs remercient le docteur Sophie Mailley (CEA) et le professeur Christophe Len (ESCOM) pour leur contribution à ce travail.

Références

- [1] Tarascon J.M., Vers des accumulateurs plus performants, *L'Act. Chim.*, **2002**, 251, p. 130.
- [2] Lewandowski A. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries: An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, **2009**, 194, p. 601.
- [3] Armand M. *et al.*, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, p. 621.
- [4] MacFarlane D.R. *et al.*, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, p. 232.
- [5] Balducci A. *et al.*, Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project), *J. Power Sources*, **2011**, 196, p. 9719.
- [6] Ohno H., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquid*, 2nd Ed., Wiley, **2011**.
- [7] Diallo A.O. *et al.*, Revisiting physico-chemical hazards of ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **2012**, 97, p. 228.
- [8] Galinski M. *et al.*, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, p. 5567.
- [9] Chancelier L. *et al.*, Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, p. 1967.
- [10] Eshetu G.G. *et al.*, Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the $LiPF_6$ and $LiFSI$ salts, *J. Power Sources*, **2014**, 269, p. 804.



L. Chancelier

Léa Chancelier (*auteur correspondant*) est docteure au CNRS-C2P2¹ et au CEA-LITEN².

Catherine C. Santini est directrice de recherche émérite au CNRS-C2P2¹.

Alpha-Oumar Diallo est docteur à l'INERIS³ et à l'ESCOM⁴.

Guy Marlair est ingénieur, HDR et référent technique à l'INERIS³.

Thibaut Gutel est ingénieur-docteur au CEA-LITEN².

¹ UMR 5265 CNRS, C2P2, Bât. 308F, CPE Lyon, 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne.

² CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble.

³ INERIS, BP 2, F-60550 Verneuil-en-Halatte.

⁴ UTC-ESCOM, EA 4297, BP 20529, F-60205 Compiègne.

Courriels : lea.chancelier@univ-lyon1.fr ; catherine.santini@univ-lyon1.fr ; cridiou@gmail.fr ; guy.marlair@ineris.fr ; thibaut.gutel@cea.fr

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels
- ...

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

la gratuité de
vos ouvrages

un studio de
design intégré

maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage.

edif
les éditions d'ile de france

edif 102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr

Réactions de synthèse organique en liquides ioniques

Conseillers éditoriaux pour cet article :

Max MALACRIA

Jean-Philippe GODDARD

et **Cyril OLLIVIER**

UPMC, université de Paris VI, Laboratoire de Chimie organique (UMR CNRS 7611), Institut de chimie moléculaire (FR 2769).

par **Jean-Christophe PLAQUEVENT**

Directeur de recherche au CNRS

Yves GÉNISSON

Chargé de recherche au CNRS

et **Frédéric GUILLEN**

Maître de conférences

*CNRS-UMR 5068, Laboratoire de synthèse et physico-chimie de molécules d'intérêt biologique (LSPCMIB)
Université Paul-Sabatier (Toulouse)*

1. Liquides ioniques et chimie verte	K 1 230 - 2
1.1 Définitions. Nomenclature	— 3
1.2 Positionnement des réactions en liquides ioniques dans le contexte de la chimie verte.....	— 3
2. Propriétés des liquides ioniques et premières applications	— 4
2.1 Structure et propriétés physico-chimiques des liquides ioniques.....	— 4
2.2 Découverte, premiers champs d'application	— 4
2.3 Limites de l'usage des liquides ioniques en synthèse.....	— 4
3. Réactivité en milieu ionique	— 5
3.1 Principes généraux	— 5
3.2 Réactions de synthèse non catalysées.....	— 5
3.3 Réactions catalysées.....	— 7
3.4 Autres modes d'activation	— 11
3.5 Polymérisation en liquide ionique.....	— 12
4. Procédés spécifiques à la synthèse en milieu ionique	— 12
5. Applications et perspectives industrielles	— 13
5.1 Procédé DIFASOL (IFP)	— 13
5.2 Procédé BASIL (BASF)	— 13
6. Conclusion. Prospective	— 14
Pour en savoir plus	Doc. K 1 230

Aujourd'hui, l'un des objectifs majeurs de la chimie organique de synthèse réside en la recherche, la découverte et l'exploitation de **méthodes respectueuses de l'environnement**. En effet, le développement durable s'impose comme un enjeu crucial, dont l'importance a été récemment symbolisée par l'attribution du prix Nobel de la paix en 2007. Aux défis gigantesques répondent de multiples approches. L'objectif est d'atteindre un développement qui soit à la fois socialement équitable, écologiquement durable et économiquement viable selon la règle des 3 « E » (équité, environnement, économie, interprétation francophone des 3 « P » : people, planet, profit). Contribuer à cette démarche devient

essentiel, notamment dans le secteur de la chimie. Les attentes sont pressantes de la part du grand public, des organismes réglementaires et de tous les secteurs industriels où la chimie trouve ses applications. La chimie a aussi un rôle à jouer dans le cadre de **problèmes environnementaux** comme le réchauffement de la planète associé aux émissions de gaz à effet de serre. Cette nouvelle chimie doit viser la **prévention**. Elle doit concevoir et mettre en œuvre des procédés propres et sûrs, moins coûteux en matières premières, en énergie, et limitant la production de déchets et d'effluents. Le traitement et l'élimination de ces derniers doivent donc être pris en considération dès les phases précoces de recherche de nouveaux procédés. La mise au point d'une chimie « verte » n'a pas pour but d'éliminer les déchets, mais plutôt d'éviter d'en produire ! Cette évolution est déjà engagée : méthodes de synthèse plus efficaces, activation, catalyse, optimisation et intensification de procédés, techniques de traitement performantes, autant de pistes actuellement défrichées par les chimistes.

La grande majorité des réactions de synthèse en chimie fine est réalisée dans des solvants organiques. Cependant, comme rappelé ci-dessus, la question de l'environnement suscite une profonde inquiétude dans le monde de la recherche industrielle et académique. L'un des aspects prioritaires vers lequel convergent nombre d'approches consiste à **remplacer** ou même à supprimer **les solvants organiques**, membres de la famille des COV (composés organiques volatils) responsables de la dégradation de la couche d'ozone, et participant ainsi au réchauffement climatique. Dans le domaine de la synthèse, les solvants organiques sont très souvent indispensables pour la réalisation des réactions, en permettant la mise en contact effectif des molécules réactives, en ajustant la viscosité du système réactionnel, ou en assurant un rôle de « tampon thermique », indispensable dans le cas de réactions exothermiques. Par contre, cette commodité se traduit par des inconvénients désormais inacceptables dans notre société : toxicité, souvent inflammabilité, émission de COV, etc. Si ces solvants ne disparaîtront pas complètement, il est vrai que les concepts de chimie verte nous conduisent à repenser systématiquement leur utilisation. Certains ont proposé de développer des réactions sans solvant. D'autres ont envisagé l'utilisation de nouveaux milieux comme les microémulsions, les fluides supercritiques, les phases fluorées et les **liquides ioniques**. Parmi ces propositions, ces derniers se révèlent particulièrement prometteurs. Plusieurs de leurs caractéristiques répondent aux critères recherchés, comme leur tension de vapeur quasi nulle qui interdit leur évaporation (et donc toute pollution atmosphérique) et facilite leur recyclage. La plupart d'entre eux semblent peu toxiques et sont ininflammables. Leur utilisation stimule l'imagination des chercheurs, tant pour ces propriétés appropriées à la chimie écoresponsable que pour les défis scientifiques nouveaux qu'ils suscitent : modulables à l'infini, leurs propriétés physico-chimiques peuvent être finement ajustées en fonction de leur structure. Pour la première fois, le chimiste dispose de la possibilité **d'assortir un solvant à une réaction** en définissant, **a priori**, ses caractéristiques (température de fusion, viscosité, miscibilité avec d'autres solvants, fenêtre électrochimique, polarité, etc.).

L'ambition de cet article est d'amener le lecteur à disposer des informations modernes sur les atouts (et éventuelles limitations) des liquides ioniques en synthèse organique. Nous ne viserons pas ici l'exhaustivité d'une revue bibliographique, mais plutôt une analyse pertinente et « critique » de ce nouveau champ de la chimie, en nous appuyant sur des publications-clés, c'est-à-dire celles décrivant la démonstration des concepts majeurs et des avancées réelles dans le domaine concerné.

1. Liquides ioniques et chimie verte

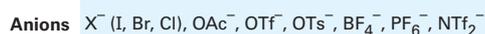
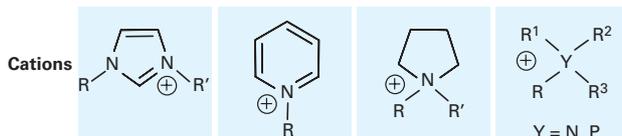
Les aspects relatifs à la synthèse des liquides ioniques ont été traités antérieurement dans cette base documentaire, ainsi que les principales données physico-chimiques [1] [2]. Nous ne rappellerons ici que les concepts essentiels sur ce dernier point, le lecteur

étant invité à compléter les informations par la lecture des deux références mentionnées, ainsi que l'ouvrage récemment réédité faisant le point sur l'ensemble des procédés et applications mettant en jeu les liquides ioniques [3] [4]. La prestigieuse collection des « ACS Symposium Series » s'est récemment enrichie d'un volume consacré à la thématique précise traitée dans cet article [5], où le lecteur trouvera une vingtaine de chapitres rédigés par des spécialistes du domaine.

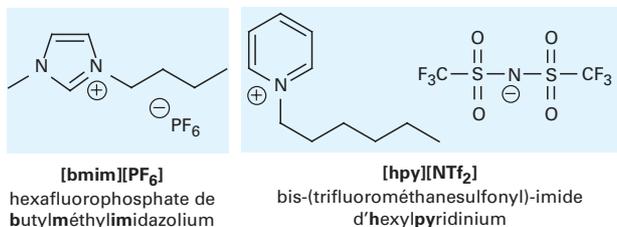
1.1 Définitions. Nomenclature

Les liquides ioniques sont des **sels liquides** à température ambiante ou, par extension, dont la température de fusion est inférieure à 100 °C. Ils constituent une famille à part entière, différente de celle des sels fondus classiques qui sont visqueux et corrosifs et dont le point de fusion est beaucoup plus élevé.

Les liquides ioniques sont en général constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Les cations les plus fréquemment rencontrés sont les *N,N*-dialkylimidazoliums, les pyridiniums, les *N,N*-dialkylammoniums et les alkylphosphoniums dont quelques exemples sont donnés ci-dessous :



Une nomenclature encore triviale a été adoptée dans la plupart des publications. Les ions sont notés entre crochets, le cation étant indiqué en premier. Le cation imidazolium est symbolisé par **im**, le pyridinium par **py**, l'ammonium par **N** et le phosphonium par **P**. Les chaînes aliphatiques portées par le cation sont symbolisées par la première lettre du résidu alkyle (**m** pour méthyl-, **e** pour éthyl-, **b** pour butyl-, **h** pour hexyl-) et sont notées à gauche du cation, et par ordre alphabétique. L'anion est indiqué par sa formule chimique (Cl, I, PF_6^- ...) ou par son abréviation (NTf_2^- , OTs^- ...) :



1.2 Positionnement des réactions en liquides ioniques dans le contexte de la chimie verte

Cet aspect fait assurément débat depuis le renouveau des liquides ioniques observé ces quinze dernières années. L'aspect « vert » des liquides ioniques est en général associé à leur tension de vapeur quasi nulle, ce qui leur interdit toute évaporation dans l'atmosphère. De plus, la plupart d'entre eux sont ininflammables. Ces propriétés, associées à la possibilité de recyclages, ont conduit les chimistes à les considérer comme bien plus **respectueux de l'environnement** que les solvants moléculaires organiques, lesquels sont réputés pour leurs toxicité, inflammabilité ou nocivité pour la couche d'ozone. Cela doit être contrebalancé par de réels défauts comme leur synthèse à partir de substances plus ou moins toxiques et dangereuses, l'usage de solvants organiques lors des processus de purification, ainsi qu'une stabilité parfois insuffisante libérant divers agents polluants. Plutôt que réellement verts, les atouts rappelés ci-dessus devraient les faire qualifier de « bénins ». Cependant, T. Welton, dans un éditorial récent publié dans *Green Chemistry* [6], commente l'apport des liquides ioniques pour chacun des célèbres douze principes de la chimie verte, et conclut favorablement pour chaque point. Les principaux avantages sont résumés dans le paragraphe suivant.

1.2.1 Atouts des liquides ioniques pour le développement de procédés verts

De nombreux travaux décrivent de façon convaincante les avantages rappelés ci-dessous. La démonstration de ces atouts est spécialement spectaculaire si l'on considère que l'examen des liquides ioniques en tant que solvants pour la synthèse reste récent.

- Diminution des rejets par leurs propriétés catalytiques, l'accroissement des sélectivités et des rendements, l'immobilisation et le recyclage de catalyseurs appropriés, et l'usage de solutions nettement plus concentrées qu'en milieu organique.
- Procédés plus sûrs et plus propres grâce à l'ininflammabilité, la non-volatilité et la faible toxicité des liquides ioniques.
- Évolution de la synthèse de nouveaux liquides ioniques à partir de ressources renouvelables (cf. paragraphe suivant) et développement de systèmes biodégradables.
- Amélioration de l'économie d'atomes par des méthodes limitant l'usage des protections et déprotections (notamment pour les biomolécules).

Au-delà de cette liste favorable au développement de l'usage des liquides ioniques pour des procédés verts en synthèse, il faut souligner que ces nouveaux solvants offrent l'accès à des procédés améliorés, novateurs ou même conceptuellement inaccessibles à partir de la chimie en solvants moléculaires.

1.2.2 Conception et synthèse de liquides ioniques à partir de procédés verts et ressources biorenouvelables

Cette question, restée longtemps anecdotique, devient cruciale en raison de l'importance croissante des liquides ioniques en synthèse. Pour pouvoir réellement les considérer comme des solvants verts, il devient indispensable de prendre en compte l'analyse de leur cycle de vie complet depuis leur synthèse jusqu'à leur élimination. Les anions halogénures (à l'exception des chlorures) ou tétrafluoroborates ne sont guère acceptables pour l'environnement en cas d'usage à grande échelle. De même, synthétiser et purifier les liquides ioniques en faisant intervenir de grandes quantités de solvants organiques qu'ils sont censés remplacer ne peut que décrédibiliser leur potentiel « vert ». Les voies ouvertes récemment pour pallier ces inconvénients sont de diverses natures, et les synthèses par activation micro-ondes [7] ou à l'aide du dioxyde de carbone supercritique [8] sont appelées à se généraliser.

Une autre approche consiste en la construction des liquides ioniques à partir de ressources renouvelables. Plusieurs anions acceptables sur le plan biologique, comme les chlorures, lactates et acétates, ont déjà souvent été utilisés. Plus récemment, les saccharinates [9], acésulfamates [9] et anions dérivés d'acides aminés [10] ont été appariés avec divers cations. Handy a pour sa part réalisé la synthèse de cations imidazoliums dérivés du fructose [11]. Ces approches sont d'un intérêt croissant comme en témoigne l'apparition dans plusieurs catalogues spécialisés commerciaux de liquides ioniques construits à partir d'entités répertoriées comme non toxiques.

Le dernier point concernant cet aspect réside en l'étude de la dégradation (notamment par voie biologique) des liquides ioniques. Par exemple, en partant du constat que les liquides ioniques présentent des analogies de structure avec nombre de surfactants, les connaissances enregistrées pour ceux-ci ont été mises à profit dans le contexte des liquides ioniques. Ainsi, il a été prouvé que l'anion octylsulfate est particulièrement sujet à la biodégradation [12].

2. Propriétés des liquides ioniques et premières applications

2.1 Structure et propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques présentent des propriétés physico-chimiques passionnantes. Par essence, les liquides ioniques sont des sels, donc des composés polaires. Ils dissolvent de nombreux composés organiques et inorganiques et stabilisent aisément des solutés chargés ou polaires. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la nature et de la taille des deux ions. Ainsi, les liquides ioniques à anions chlorure, bromure ou trifluoroacétate sont miscibles avec l'eau (hydrophiles) alors que, lorsque l'anion est un hexafluorophosphate ou un bis-(trifluorométhanesulfonyl)-imide NTf_2^- , la solubilité dans l'eau est très limitée (hydrophobes). Ainsi, l'hydrophilie des liquides ioniques peut être modulée en fonction de l'application souhaitée, de même que d'autres propriétés (point de fusion, acido-basicité, densité, viscosité, polarité...) [13]. Leur faible tension de vapeur évite leur inhalation et les rend pratiquement ininflammables.

Exemple : la tension de vapeur du $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$ est de $1,22 \times 10^{-2}$ Pa à 185 °C, à comparer avec $39,9 \times 10^2$ Pa à 130 °C pour le butyldiglyme.

Ils sont stables sur une grande plage de température, parfois jusqu'à plus de 400 °C. Contrairement aux solvants organiques, ils permettent d'effectuer des réactions à haute température sans avoir à augmenter la pression.

Les bas points de fusion des liquides ioniques sont en général attribués à plusieurs facteurs : dissymétrie des chaînes substituant le cation lorsqu'il s'agit d'un imidazolium, « désordre » conformationnel des deux entités ioniques (par exemple, formes cis et trans des anions NTf_2^-), potentialité de polymorphisme à l'état solide qui défavorise la cristallisation.

L'organisation des liquides ioniques est supérieure à celle de l'eau, pourtant l'un des liquides les plus structurés. Ainsi, l'agencement des cations imidazoliums en phase liquide rappelle celui observé dans une phase cristalline. Dans les sels fondus classiques, cations et anions sont dissociés alors que, dans les liquides ioniques, ils restent liés par de fortes interactions. Pour les cations imidazoliums, la longueur des chaînes alkyles sur l'atome d'azote et la nature de l'anion associé au cation sont déterminantes. Ainsi, des chaînes latérales très longues confèrent aux sels d'imidazoliums un caractère de cristaux liquides [14]. La structuration intime des liquides ioniques n'est donc pas isotrope, ce qui a des implications lors de leur emploi comme solvants. L'introduction d'autres molécules et macromolécules s'effectue avec rupture de la structuration du solvant ionique et, dans certains cas, peut produire des nanostructures avec des régions polaires et non polaires où des composés d'inclusion de type clathrates peuvent être formés.

2.2 Découverte, premiers champs d'application

Les grandes étapes de la genèse des liquides ioniques modernes sont parfaitement résumées dans les premiers chapitres des ouvrages cités en références [3] et [4]. Nous ne développerons donc pas davantage ces aspects historiques.

Les liquides ioniques ont tout d'abord été utilisés en électrochimie organique comme électrolytes au début du XX^e siècle, et en tant que milieux pour les procédés d'extraction liquide-liquide. Leur développement comme nouveaux solvants en synthèse organique n'a par contre réellement émergé qu'au milieu des années 1990. Par exemple, ils ont été étudiés dans des réactions de

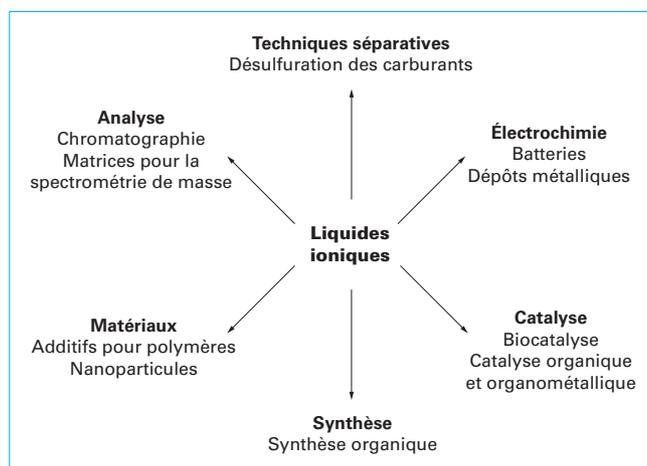


Figure 1 – Principaux champs d'application des liquides ioniques en chimie

cycloaddition de type Diels-Alder, d'acylation de Friedel-Crafts, d'hydrogénation et d'oxydation ou dans des réactions de couplages pallado-catalysés (cf. paragraphes suivants). La vitesse de réaction, la sélectivité et les rendements sont souvent améliorés. Au-delà des aspects concernant la synthèse organique, les liquides ioniques couvrent un vaste champ d'application en chimie dont les principaux domaines sont résumés dans la figure 1.

2.3 Limites de l'usage des liquides ioniques en synthèse

Les réticences encore rencontrées, notamment dans le milieu industriel, reposent aujourd'hui sur des facteurs autant rationnels que subjectifs.

Dans la première catégorie se placent les questions de prix, de qualité et de pureté, de traitement et de toxicité éventuelle. Également, il ne peut être nié que de nombreux articles décrivent de façon insuffisante les propriétés physico-chimiques des nouveaux liquides ioniques synthétisés, jetant un doute sur le sérieux de la thématique en général. Le chimiste confronté à l'alternative « ionique » d'un procédé est rapidement conduit à se poser la question du réel progrès attendu, le rapport « bénéfice/surcoût » n'étant pas évident en toute circonstance. Outre l'investissement plus élevé que celui des solvants moléculaires organiques habituels, il s'interroge spontanément sur la nécessité de réexaminer l'ensemble du procédé en raison des propriétés spécifiques des liquides ioniques, comme leur viscosité par exemple. En revanche, les sociétés spécialisées dans la commercialisation des solvants ioniques sont à même de proposer des produits de qualité contrôlée et reproductible ayant des spécifications claires ; on peut donc raisonnablement considérer comme résolus les problèmes de pureté et qualité des liquides ioniques commerciaux.

Sur un plan plus subjectif, le chimiste débutant dans le domaine risque d'être pris de « vertige » devant l'abondance des structures qui lui sont proposées dans les catalogues, et bien davantage encore dans la littérature ! Par quelle entrée aborder le problème ? Par quel liquide ionique doit-il remplacer le traditionnel solvant halogéné utilisé depuis toujours dans son procédé ? Autrement dit, l'une des forces essentielles des liquides ioniques comme solvants alternatifs, c'est-à-dire la multiplicité des structures envisageables, qui s'exprime par des propriétés physico-chimiques modulables à l'infini, se retourne souvent contre leur emploi ! La définition d'un *modus operandi*, fut-il empirique, serait d'un grand secours pour lever cette forme de réticence. En fait, le choix d'un liquide ionique

approprié repose sur une série de critères à définir selon la réaction concernée : paramètres physiques (viscosité, densité, point de fusion), stabilité thermique, propriétés catalytiques ou non, rapport prix/performances, recyclables ou biodégradables ? Si l'on ne dispose d'aucune information préalable, l'on pourra procéder par tâtonnement en testant des couples de liquides ioniques à propriétés opposées (hydrophile/hydrophobe, chaotropique/kosmotropique, halogéné/non halogéné, visqueux/fluide, acide/neutre, etc.) pour affiner graduellement les propriétés requises.

Le véritable verrou, autant technique que psychologique, reste encore aujourd'hui le manque de compréhension théorique et fondamentale des propriétés des liquides ioniques. La recherche de connaissances sur les interactions entre ions constitutifs des solvants ioniques, entre solvant et soluté, ainsi que sur les influences particulières sur les processus réactionnels, est l'enjeu de la prochaine évolution de cette chimie.

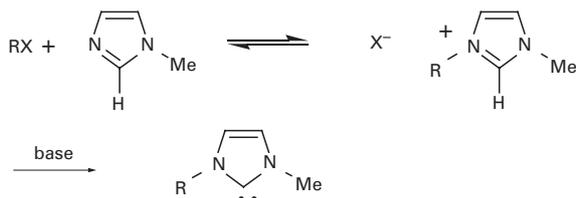
3. Réactivité en milieu ionique

3.1 Principes généraux

3.1.1 Impact du milieu ionique et « innocence » des cations et anions

De façon intuitive, il est aisé de prévoir que la plupart des cours réactionnels sont affectés, parfois de façon spectaculaire, par le transfert d'un solvant moléculaire à un milieu ionique. Classiquement, la réactivité chimique en solution est dépendante des interactions du solvant avec les substrats, les intermédiaires et les états de transition. Dans le cas des solvants classiques, le facteur primordial est généralement la **polarité**. Pour les solvants ioniques, celle-ci est élevée, et elle est de plus accompagnée d'autres effets comme la présence massive d'entités ioniques (qui peuvent interagir et parfois stabiliser les états de transition chargés), le développement aisé de liaisons hydrogène et des propriétés physico-chimiques inhabituelles en termes de densité et de viscosité. Ces considérations sont développées dans le paragraphe suivant.

Au-delà de l'impact lié aux propriétés physiques des milieux ioniques, il va de soi que les entités présentes dans le liquide ionique peuvent également être impliquées dans des processus réactionnels. En d'autres termes, les cations et anions ne sont pas toujours « innocents », et participent à des processus parfois indésirables. Ainsi, les anions halogénures sont réputés pour leurs capacités réductrices et nucléophiles incompatibles avec certains substrats et catalyseurs. Les tétrafluoroborates et hexafluorophosphates évoluent à température élevée vers la libération de fluorures. Les cations présentent également une réactivité intrinsèque qui doit être prise en compte en fonction des conditions de l'expérience. Ainsi, les cations imidazoliums sont sensibles à la désalkylation face à un nucléophile (qui peut, au-delà d'une certaine température, être simplement l'anion associé) et à la déprotonation générant des carbènes en milieu basique fort selon les processus :

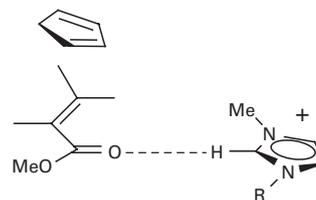


Ces derniers peuvent alors évoluer par réaction avec les substrats et/ou produits de la réaction, et même par dismutation irréversible.

3.1.2 Influence sur la vitesse et l'orientation (chimio, régio, diastéréo, énantiosélectivités)

Outre une polarité élevée, les liquides ioniques présentent d'autres propriétés pouvant intervenir dans les processus réactionnels : ils sont caractérisés par de hautes densités et viscosités, des forces de cohésion élevées et une structuration forte. La viscosité se traduit généralement par une diminution nette des processus de diffusion et, souvent, par un ralentissement des vitesses de réaction. Il n'est pas inhabituel, pour retrouver la vitesse observée en milieu moléculaire, de devoir effectuer la même réaction à des concentrations et des températures plus importantes. Les forces de cohésion intrinsèques ont pour conséquence de nécessiter une énergie plus importante pour permettre l'insertion d'un soluté et, plus encore, pour permettre la présence de plusieurs partenaires réactionnels sur un même site. Enfin, les interactions fortes développées entre les ions du liquide ionique conduisent à des agencements tridimensionnels polymériques liés par liaisons hydrogène [15] ou par des forces coulombiques [16], créant un environnement bien différent de ce qui est connu en milieu moléculaire, et qui peut induire une augmentation de l'entropie d'activation pour la formation des complexes activés.

Ces aspects physico-chimiques sont complétés par de nombreuses interactions avec les solutés, lesquelles peuvent participer au cours réactionnel. Par exemple, il est notoire que les cycloadditions de Diels-Alder sont considérablement plus rapides en solvant ionique (cf. § 3.2.4). Plusieurs explications ont été avancées, comme un effet solvophobique pouvant développer une pression et une concentration ponctuelles au sein d'une cavité dans le solvant [17]. Plus récemment, il a été montré que cet effet serait la conséquence d'une interaction hydrogène apte à améliorer vitesse et sélectivité [18] selon :



De façon remarquable, la chimiosélectivité même d'une réaction est parfois affectée par la nature du solvant employé. Ainsi, Earle et Seddon ont démontré que la réaction du toluène et de l'acide nitrique conduit à trois composés différents lorsqu'elle est menée dans trois liquides ioniques différents [19] (cf. § 3.2.1).

Le rôle spectaculaire, rappelé ci-dessus, des liquides ioniques sur l'orientation d'une réaction (chimio, diastéréosélectivités) a récemment initié un nouveau champ de recherche dans le domaine de l'induction asymétrique et de la reconnaissance chirale. En effet, ces propriétés, associées à leur forte structuration, suggèrent que les liquides ioniques chiraux employés comme solvants de réaction pourraient induire des énantiosélectivités significatives. La recherche de solvants chiraux n'est pas nouvelle, mais le relatif insuccès des essais menés en milieux chiraux moléculaires avait suscité un vif pessimisme concernant cette approche. Le haut degré d'ordre des liquides ioniques et leur influence nette sur la réactivité et l'orientation des réactions réaniment cette idée d'une synthèse asymétrique promue exclusivement par la pression stéréochimique du milieu [20] [21]. Ce concept a été rapidement validé par une série de succès provenant de plusieurs laboratoires internationaux.

3.2 Réactions de synthèse non catalysées

Les liquides ioniques ont été utilisés avec succès dans un grand nombre de réactions organiques. La mise au point en 1992 [22] des premiers liquides ioniques stables à l'eau et à l'air et permettant de s'affranchir de la réactivité intrinsèque des chloroaluminates a

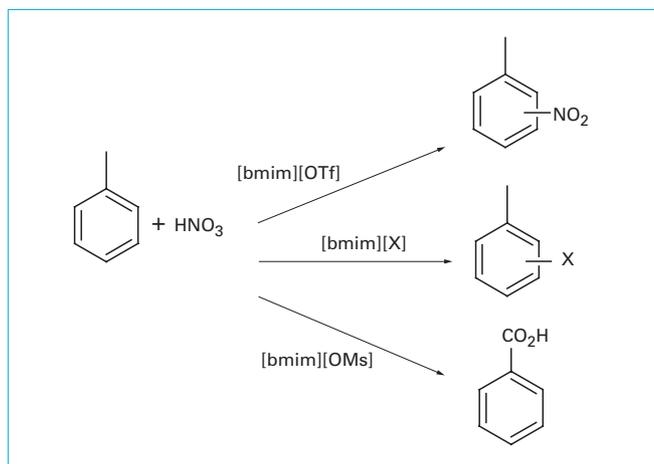


Figure 2 – Influence du liquide ionique sur la chimiosélectivité d'une réaction

permis de développer une chimie riche et variée. Plusieurs réactions se sont montrées particulièrement intéressantes en liquides ioniques, soit par leurs performances synthétiques, soit par un cours réactionnel différent de celui observé dans les solvants moléculaires. Si les réactions impliquant un état de transition chargé susceptible d'être fortement stabilisé par le milieu ionique sont particulièrement bien représentées, des réactions passant par un état de transition non chargé se sont également révélées très performantes.

3.2.1 Substitutions et additions électrophiles

Les premières réactions de synthèse organique étudiées dans des liquides ioniques tiraient parti du caractère acide de Lewis des chloroaluminates d'imidazoliums, liquides ioniques obtenus par addition en proportion variable de trichlorure d'aluminium à un chlorure d'imidazolium. Par convention, on indique la proportion de chlorure d'aluminium par sa fraction molaire X : si $X > 0,5$, le chlorure d'aluminium est en excès et le liquide ionique possède un fort caractère acide de Lewis. Malgré leur très grande sensibilité à l'eau et leur importante réactivité, ceux-ci se sont révélés efficaces dans des réactions d'alkylations et d'acylations de Friedel-Crafts, ainsi que dans des réactions d'additions électrophiles.

Dans le cas de la réaction d'alkylation de Friedel-Crafts, la forte stabilisation des carbocations induite par le milieu ionique entraîne toutefois un réarrangement systématique des chaînes alkyles greffées conduisant majoritairement aux produits les plus substitués [23], en plus des habituelles substitutions multiples observées dans cette réaction. Néanmoins, lorsque aucun réarrangement n'est possible, comme dans la réaction du benzène avec l'éthylène, les chloroaluminates ou chlorogallates d'imidazoliums donnent d'excellents résultats [24] [25].

Outre les liquides ioniques acides de Lewis, des liquides ioniques présentant une acidité au sens de Brønsted peuvent être employés. L'acidité peut être portée par le monoanion d'un polyacide (par exemple, hydrogénosulfate ou dihydrogénophosphate), mais il est toutefois nécessaire d'utiliser un acide de Brønsted supplémentaire pour promouvoir la réaction [26]. Elle peut aussi être portée par le cation, par exemple en employant un dérivé de dialkylimidazolium portant une fonction acide sur une des chaînes alkyles [27].

Les chloroaluminates d'imidazoliums peuvent également être utilisés dans la réaction d'acylation de Friedel-Crafts. La sélectivité en faveur de la position 1 observée dans l'acylation du naphthalène est cohérente avec la réaction d'un ion acylium libre [28].

La réaction d'un aromatique avec l'acide nitrique à l'air conduit à différents produits selon la nature du liquide ionique employé (figure 2) : le produit de nitration en présence d'un triflate d'imidazolium, mais le produit d'halogénéation en présence d'un halogénure d'imidazolium [19] (via l'oxydation par le nitrate de l'ion halogénure en ion hypohalogéneux). L'utilisation d'un liquide ionique comportant un anion nitrate et d'acide halohydrrique permet d'ailleurs la même réaction d'halogénéation [29]. On peut également noter que, en présence d'un mésylate d'imidazolium, le produit observé est un produit d'oxydation plutôt que de substitution électrophile.

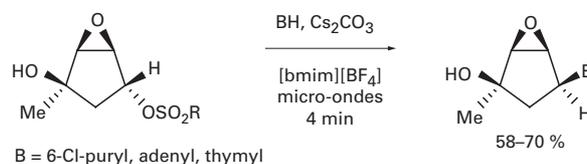
3.2.2 Substitutions nucléophiles

Les liquides ioniques, solvants polaires, sont également bien adaptés aux réactions de substitutions nucléophiles.

Une étude cinétique de la réaction de substitution nucléophile du tosylate de méthyle par un halogénure dans le triéthylhexylborate de triéthylhexylammonium a montré que la vitesse de réaction dans le liquide ionique était intermédiaire entre celles observées dans le méthanol et le DMF [30]. L'alkylation du naphthol ou de l'indole s'effectue dans [bmim][PF₆] avec une vitesse de réaction similaire à celle observée dans les solvants dipolaires aprotiques comme le DMF ou le DMSO [31].

La nucléophilie des ions halogénures dans les liquides ioniques est globalement plus faible que dans les solvants moléculaires, comme on peut s'y attendre pour des nucléophiles chargés. L'ordre de réactivité des différents halogénures (Cl⁻, Br⁻, I⁻) dépend à la fois de la nature de l'anion et du cation du liquide ionique [32] [33]. En ce qui concerne l'influence du cation, la possibilité ou non de créer des liaisons hydrogène avec le nucléophile semble prépondérante, mais l'influence de la nature de l'anion est moins évidente. Les amines, nucléophiles neutres, sont quant à elles globalement plus nucléophiles dans les liquides ioniques que dans les solvants moléculaires [34]. Toutefois, comme dans le cas des halogénures, la nature du liquide ionique (anion et cation) influe notablement sur la réactivité relative des amines.

L'utilisation de [bmim][BF₄] à la place d'un solvant moléculaire, couplé avec les micro-ondes, a permis d'augmenter considérablement le rendement de la synthèse de carbanucléosides (58-70 %, contre un maximum de 17 % dans le DMF avec des conditions optimisées) [35] selon la réaction :



3.2.3 Réactions d'addition conjuguée

De nombreuses réactions d'addition conjuguée ont été réalisées dans des liquides ioniques, avec divers nucléophiles (amines, alcools, thiols, composés à méthylène activé) et oléfines conjuguées (énones, nitroalcènes, acrylates).

Des liquides ioniques aux propriétés très différentes ont été employés dans ces réactions. Des chlorures d'ammonium ou d'imidazolium, souvent solides à température ambiante, ont été employés en quantité sous-stœchiométrique pour donner un milieu réactionnel liquide en présence des différents réactifs [36] [37]. Les liquides ioniques à température ambiante, munis d'anions non complexants tels que BF₄⁻, PF₆⁻ ou Ntf₂⁻, peuvent également être employés comme solvants : dans la plupart des cas, aucun catalyseur additionnel n'est requis et la réaction s'effectue beaucoup plus rapidement que dans des solvants moléculaires [38].

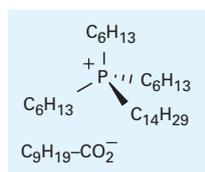
3.2.4 Réaction de Diels-Alder

Les liquides ioniques sont des solvants particulièrement efficaces dans la réaction de Diels-Alder. Les chloroaluminates d'imidazolium ou de pyridinium, qui jouent à la fois le rôle de solvant et d'acide de Lewis, permettent d'obtenir une très grande activité et d'excellentes sélectivités [39] [40]. Les liquides ioniques neutres peuvent également être utilisés sans catalyseurs : différents sels d'imidazolium comportant des anions non acides tels que TfO⁻, BF₄⁻, PF₆⁻ ou des carboxylates ont ainsi été utilisés avec succès [17] [41]. En règle générale, les sélectivités endo/exo observées sont supérieures à celles obtenues dans les solvants moléculaires, y compris l'eau. La nature du liquide ionique (cation et anion) influe sur la sélectivité de la réaction : un cation donneur de liaison hydrogène et un anion faiblement accepteur de liaison hydrogène permettent d'obtenir les sélectivités endo/exo les plus élevées [18]. Des réactions d'hétéro-Diels-Alder peuvent également être effectuées en liquide ionique : par exemple, la réaction « multicomposés » impliquant une aniline, un aldéhyde aromatique et le dihydrofurane ou dihydropyrane et permettant d'obtenir les adduits tricycliques d'aza-Diels-Alder s'effectue en quelques heures à température ambiante et sans addition de catalyseur dans [bmim][BF₄], alors qu'aucune réaction n'est observée dans des solvants moléculaires polaires tels que le DMF ou la NMP [42].

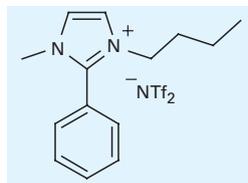
3.2.5 Utilisation d'organomagnésiens

Peu de réactions impliquant des bases très fortes ou des réactifs fortement nucléophiles ont été menées dans les liquides ioniques. En effet, la plupart des liquides ioniques réagissent avec les bases fortes (cf. § 3.1.1) ou bien avec des nucléophiles pour donner des produits de substitution. Toutefois, les sels de phosphonium comme le décanoate de tétradécyl-(trihexyl)phosphonium [43] sont particulièrement tolérants vis-à-vis des organomagnésiens, permettant d'effectuer des réactions d'addition sur des aldéhydes, de préparer des réactifs de Wittig ou des diaminocarbènes.

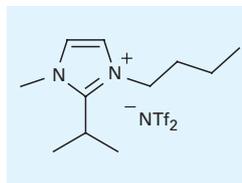
L'utilisation du bis-(trifluorométhanesulfonyl)-imide de 1-butyl-3-méthyl-2-isopropylimidazolium [44] ou de 1-butyl-3-méthyl-2-phénylimidazolium [45], résistants à la déprotonation par les bases fortes et de formule :



Décanoate de tétradécyl-(trihexyl) phosphonium



Triflimide de 1-butyl-3-méthyl-2-phénylimidazolium



Triflimide de 1-butyl-3-méthyl-2-isopropylimidazolium

permet aussi de réaliser l'addition d'un organomagnésien sur un dérivé carbonyle à température ambiante, sans dégradation notable du liquide ionique qui peut être recyclé (au moins dix fois pour le premier). Toutefois, il faut noter que l'usage d'organolithiens avec ces trois liquides ioniques conduit à leur dégradation immédiate.

3.3 Réactions catalysées

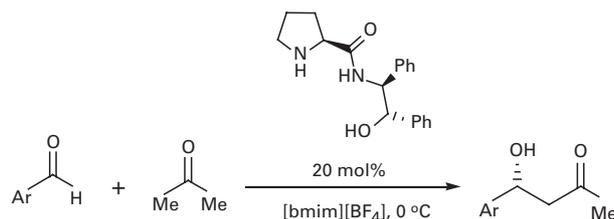
La puissance des méthodes catalytiques modernes a rapidement conduit à l'étude de ces procédés en milieu ionique. L'une des ambitions majeures de ces travaux consiste en la stabilisation, la diminution de la charge catalytique et le recyclage des catalyseurs souvent coûteux et parfois néfastes à l'environnement. Nous distinguerons ci-dessous l'organocatalyse et la catalyse organométallique.

3.3.1 Organocatalyse

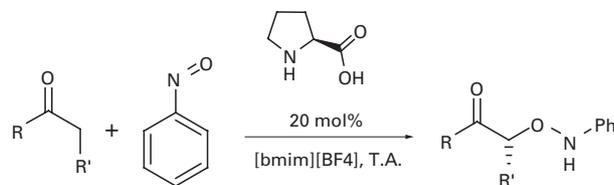
L'utilisation des liquides ioniques en organocatalyse relève de deux démarches distinctes. D'une façon assez classique, la première emploie les liquides ioniques comme milieu réactionnel afin d'immobiliser, de recycler et éventuellement d'optimiser l'efficacité d'un organocatalyseur connu. La seconde approche, se situant presque en marge de cet article, concerne la conception d'organocatalyseurs basés sur une structure de type liquide ionique et utilisés soit en solvant moléculaire classique, soit sans solvant.

Bien que de nombreuses réactions organocatalysées se soient avérées compatibles avec les milieux ioniques, l'impact de ces derniers dans ce domaine reste à l'heure actuelle moins marqué que pour la catalyse par les métaux de transition. De façon intéressante, la charge catalytique relativement élevée caractéristique de cette chimie (typiquement 20-30 mol%) a pu être substantiellement diminuée dans certains exemples.

La faisabilité de l'aldolisation directe catalysée par la proline avec l'acétone en présence de différents liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium comme cosolvant a par exemple été montrée par Loh *et coll.* [46]. Une certaine influence du liquide ionique sur la suppression de la réaction concurrente d'élimination ou l'augmentation de l'excès énantiomérique par rapport au DMSO (diméthylsulfoxyde) a été relevée. Un protocole d'aldolisation asymétrique basé sur l'utilisation d'une L-prolinamide dans le [bmim][BF₄] à 0 °C pendant 24h a, quant à lui, été décrit par Jiang *et coll.* [47] comme étant d'une efficacité bien supérieure à la transformation conduite dans l'acétone pure comme solvant :



Ce même liquide ionique s'est également montré particulièrement adapté à la réaction d' α -aminoxydation catalysée par la proline, conduisant à des transformations plus performantes que celles observées dans CHCl₃ [48] selon :



Les produits de réaction ont ainsi été isolés avec de très bons rendements et d'excellents excès énantiomériques après quelques heures de réaction à température ambiante (T.A.). De plus, la quantité de catalyseur a pu être diminuée de 20 à 5 mol% sans affecter notablement le rendement ni l'énantiosélectivité. Enfin, une immobilisation de la proline permet jusqu'à 4 recyclages de la phase ionique sans altération de l'efficacité de la transformation.

La seconde approche découle de l'observation que le solvant ionique joue parfois un rôle de promoteur dans les réactions conduites en son sein. De façon intéressante, les réactions en milieu ionique étant réalisées à des concentrations beaucoup plus élevées qu'à l'ordinaire, les notions de solvant ionique dit « à tâche spécifique » (c'est-à-dire porteur d'une fonctionnalité conçue pour une application précise) et d'organocatalyseur finissent par se confondre. Ainsi, le [bmim][OH] introduit par Ranu comme milieu réactionnel et catalyseur pour l'addition de Michael est en fait utilisé en quantité sous-stœchiométrique [49]. D'autres liquides ioniques possédant un anion acide ([hmim][HSO₄]) [50], ou un cation acide (HO-(CH₂)₂-NH₃⁺-HCO₂⁻) peuvent également être employés.

Cette démarche concerne d'une manière plus générale la réactivité de la partie cationique du liquide ionique. Des exemples historiques sont les tétrafluoroborates de 3-butylméthylthiazolium comme promoteurs de la réaction de condensation benzoïne [51]. Depuis, le caractère « non innocent » du cation 1,3-dialkylimidazolium, dont le carbène formé par déprotonation de la position 2 peut également être intercepté par des espèces électrophiles telles que des aldéhydes, a été établi par Aggarwal [52] et mis à profit dans la réaction de condensation benzoïne en conditions douces [53].

Dans un autre registre, la participation des sels d'imidazolium en tant que catalyseurs de transfert de phases au cours de réactions en condition biphasique eau/RTIL (*Room Temperature Ionic Liquid*) a été mise en évidence par Afonso [54].

3.3.2 Catalyse organométallique

Pourquoi vouloir réaliser la catalyse par les métaux de transition en milieu liquide ionique ? D'une part, ces solvants sont, par nature, adaptés à ce type de réaction, ce qui n'exclut pas certaines limites. Nous verrons comment et pourquoi au travers de quelques propriétés-clés des liquides ioniques. En second lieu, ces milieux offrent des opportunités inédites de stabilisation, d'activation, d'immobilisation et de recyclage du catalyseur métallique. Ces concepts seront illustrés par quelques applications marquantes dans le domaine.

Plusieurs propriétés caractéristiques des liquides ioniques en font des milieux particulièrement adaptés à la catalyse homogène.

Premièrement, leur nature **non volatile** permet, outre un bénéfice environnemental évident, de réduire la dangerosité de certains procédés tels que les oxydations avec de l'air ou de l'oxygène.

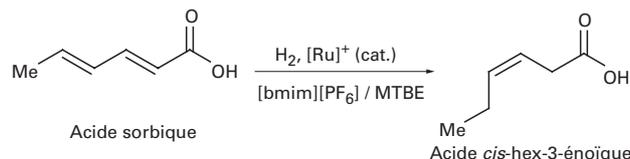
Deuxièmement, de nombreux **complexes** de métaux de transition se **dissolvent facilement** en milieu ionique. Notons que, en raison des transferts de masse restreints dans ces solvants visqueux, la solubilisation d'un complexe cristallin peut se révéler assez lente. Ce processus peut être accéléré à l'aide des ultrasons ou grâce à l'adjonction temporaire d'un cosolvant volatil. La catalyse par les métaux de transition en milieu ionique a subi un essor important avec l'utilisation des sels à anion tétrafluoroborate puis hexafluorophosphate. Par opposition à la première génération de liquides ioniques incorporant un anion de type chloroaluminate ou chlorostannate, ces entités font en effet preuve d'une stabilité largement accrue à l'hydrolyse et d'une grande tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels. Il faut toutefois avoir à l'esprit que les anions BF₄⁻ et PF₆⁻ conservent une certaine tendance à l'hydrolyse. Celle-ci peut être observée en milieu humide après quelques heures d'un chauffage modéré. La libération résultante d'HF peut fausser l'interprétation de certains résultats, notamment du fait de l'empoisonnement du catalyseur par l'anion fluorure fortement coordonnant. Ainsi ces liquides ioniques sont plus particulièrement recommandés pour les réactions en conditions strictement anhydres. L'anion bis-(trifluorométhanesulfonyl)-imide NTF₂⁻ présente quant à lui plusieurs avantages (stabilité à l'hydrolyse et thermique, viscosité réduite, préparation sous une forme exempte de trace d'halogène facilitée par la miscibilité réduite avec l'eau) qui doivent être tempérés par son coût de fabrication et les problèmes

liés à sa destruction. La stabilité à long terme du liquide ionique, et donc son caractère recyclable, est également cruciale dans la perspective de développer un procédé. La dégradation thermique de ces solvants est bien sûr influencée par la présence du catalyseur métallique ainsi que des réactifs et des impuretés. La présence d'acide de Brønsted accélère, par exemple, les réactions d'hydrolyse des anions. Les cations azotés en général et 1,3-dialkylimidazolium en particulier sont quant à eux à éviter en présence d'entités basiques et/ou nucléophiles (cf. § 3.2.5). On leur préférera les cations tétraalkylphosphoniums plus résistants.

Troisièmement, la majorité des liquides ioniques présente la particularité d'associer un fort pouvoir de solvation envers les complexes métalliques polaires (une forte polarité) à un caractère très **faiblement coordonnant** (une faible nucléophilie). Cette combinaison unique les rend particulièrement appropriés à l'emploi de catalyseurs électrophiles. Elle les différencie par ailleurs nettement des solvants polaires habituellement employés en catalyse homogène qui sont susceptibles d'entrer directement en compétition avec le substrat de la réaction pour la coordination au centre catalytique. Ainsi un très large spectre de réactions catalysées par des métaux de transition a été transposé efficacement en milieu ionique, allant des réductions (essentiellement hydrogénation d'oléfines) aux oxydations (oxydation d'alcools, époxydation et dihydroxylation d'oléfines) en passant par l'hydroformylation, la dimérisation, l'oligomérisation et les métathèses d'oléfines ainsi que les couplages croisés.

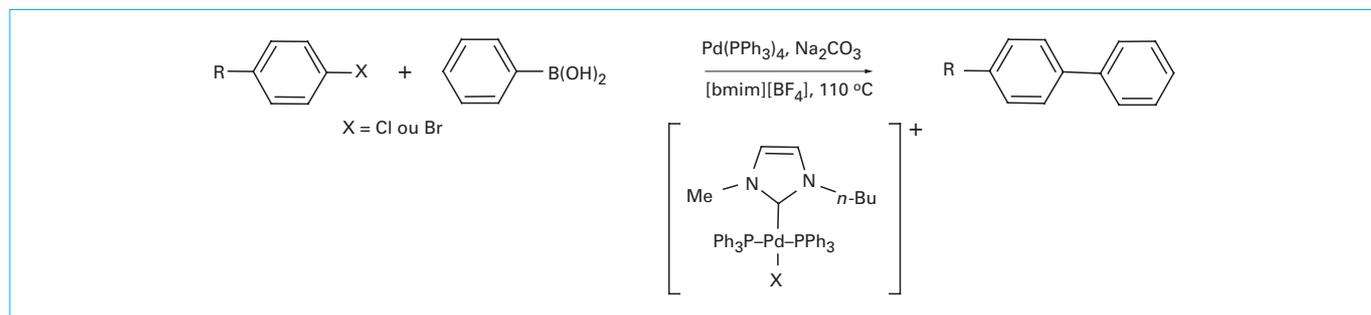
Citons par exemple les réactions d'hydrogénation catalytique. En dépit de la solubilité très réduite de l'hydrogène dans les liquides ioniques et du transfert de masse limité dû à la viscosité prononcée de ces milieux, la faisabilité des réactions d'hydrogénation catalytique en solvant ionique a été largement démontrée. Par exemple, Dyson *et coll.* ont réalisé la réduction du styrène en éthylbenzène en condition homogène (p(H₂) 50,7 bar, 100 °C, 4h) après dissolution du cluster d'osmium [H₃Os₄(CO)₁₂]⁻ (C 5 × 10⁻⁴ M) dans différents liquides ioniques [55]. L'activité la plus importante a été observée au sein de l'[ompy][BF₄] avec un TOF (*turnover frequency*) de 718 mol · mol⁻¹ · h⁻¹. (contre 587 dans [bmim][BF₄] et [bmim][NTf₂] et 522 dans [bmim][PF₆]). Des transferts de matière plus efficaces liés à l'obtention d'un système monophasique et la viscosité réduite de ce sel de pyridinium ont été avancés pour expliquer cet effet.

De manière générale, l'activité et la sélectivité de catalyseurs connus ont été reproduites assez fidèlement au sein de liquides ioniques, indiquant une interaction assez faible de ces milieux avec le complexe catalytique. Ainsi Drießen-Hölscher *et coll.* ont pu transposer en solvant ionique l'hydrogénation régiosélective de l'acide sorbique en acide *cis*-hex-3-énoïque [56] :



Par comparaison avec la transformation optimisée dans un solvant polaire tel que le glycol, une activité trois fois meilleure, pour une sélectivité comparable, a été observée avec un système biphasique [bmim][PF₆]/MTBE. Ce résultat a été attribué à la suppression de la désactivation partielle par le solvant en milieu ionique. Nous verrons cependant que le liquide ionique n'a pas toujours un comportement aussi « innocent » vis-à-vis du complexe métallique dissous en son sein.

Il en va de même avec l'énantiosélectivité des transformations faisant intervenir des ligands chiraux qui sont généralement très bien reproduites en milieu ionique. À titre d'exemple, Afonso *et coll.* ont transposé la réaction de dihydroxylation d'oléfines à l'osmium de Sharpless dans un mélange [bmim][PF₆]/H₂O avec les


Figure 3 – Couplage de Suzuki en milieu ionique

ligands (DHQD)₂PHAL (hydroquinidine-1,4-phthalazinediyl diether) et (DHQD)₂PYR (hydroquinidine-2,5-diphényl-4,6-pyridinediyl diether) et l'oxyde de *N*-méthylmorpholine comme réoxydant [57]. Les rendements et les excès énantiomériques des diols obtenus après extraction à l'Et₂O sont comparables ou supérieurs à ceux obtenus lors de la réaction conduite dans le mélange butanol/H₂O.

Les liquides ioniques offrent également des opportunités inédites d'utilisation des catalyseurs à base de métaux de transition. En effet, ces milieux interagissent d'une manière unique avec les catalyseurs métalliques conduisant ainsi, dans le cas le plus favorable, à leur stabilisation, voire à leur activation, mais parfois au contraire à une perte d'activité. Ils peuvent également parfois influencer sur la sélectivité d'une transformation.

Une des propriétés marquantes des liquides ioniques est de constituer un milieu unique pour la synthèse, la stabilisation et l'immobilisation des **nanoparticules métalliques**. De manière classique, les nanoparticules catalytiques, préparées à partir d'un sel métallique, d'un agent réducteur et d'un stabilisateur, sont supportées sur des oxydes, du charbon ou des zéolites, ce qui n'est pas nécessaire en milieu ionique. Des nanoparticules de métaux de transition générées en milieux ioniques ont été utilisées principalement dans des réactions de couplage de Heck au Pd ou d'hydrogénation catalytique au Pd, Pt, Ru ou Ir. À titre d'exemple, la réduction de RuO₂ par H₂ au sein de différents solvants ioniques à cation 1-butyl-3-méthylimidazolium a été étudiée par Dupont *et coll.* [58]. Des nanoparticules de taille très régulière (2,0 à 2,5 nm) ont été générées qui, dispersées dans le liquide ionique, se sont avérées être moins sujettes à l'oxydation qu'à l'état isolé. Dans le [bmim][PF₆], un système catalytique très stable a été obtenu pour l'hydrogénation du 1-hexène avec des TON (*turnover number*) de 110 000 (basé sur la quantité total de Ru) ou 320 000 (basé sur les atomes de Ru en surface) après 17 cycles d'utilisation.

Dans le cas des sels de 1,3-dialkylimidazolium incorporant un anion faiblement coordinant, le cation peut agir en tant que précurseur de ligand de type imidazolylidène. Cela intervient principalement soit par addition oxydante du cation imidazolium soit par coordination au centre métallique du carbène formé par déprotonation du cation imidazolium. De façon intéressante, ce type d'interaction, souvent invoquée pour expliquer l'augmentation de performance d'un système catalytique, a parfois aussi été avancé pour expliquer la désactivation d'un catalyseur métallique. Welton *et coll.* ont étudié le couplage croisé de Suzuki dans le [bmim][BF₄] avec Pd(PPh₃)₄ comme catalyseur (figure 3) [59].

Les meilleurs résultats ont été obtenus en préchauffant l'halogénure d'aryle à 110 °C dans le liquide ionique en présence du complexe de Pd, la réaction étant induite par addition de l'acide boronique et de la base inorganique. Plusieurs avantages par rapport aux conditions habituelles de la réaction de Suzuki ont été observés : la réaction a présenté une activité sensiblement accrue dans le liquide ionique (TOF = 455 h⁻¹ contre 5 h⁻¹ en conditions traditionnelles) et la formation du sous-produit d'homocouplage a été supprimée. Les auteurs interprètent l'activité accrue de leur

catalyseur au Pd dans cette réaction par l'intervention d'un complexe mixte phosphine/imidazolylidène.

En revanche, Basset *et coll.* ont attribué l'échec de la télomérisation du butadiène et du méthanol dans des liquides ioniques de type 1,3-dialkylimidazolium à la formation d'un complexe Pd-imidazolylidène trop stable [60]. L'introduction d'un résidu méthyle en C-2 du noyau imidazole est généralement suggérée pour éviter ce type de réaction liée à l'acidité du proton en cette position. Il faut toutefois noter que l'arrachement d'un proton du méthyle conduisant à la formation d'une espèce vinylimidazolidène, elle-même ligand potentiel, est aussi possible. Par ailleurs, la formation de carbène en C-4 et C-5 a été également observée.

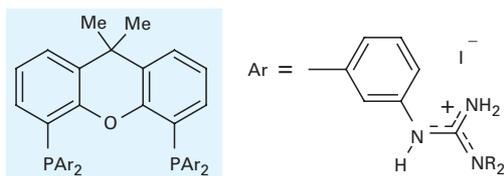
Dans les cas de figure les plus intéressants, le milieu ionique est capable d'influer de façon déterminante sur le cours d'une réaction. Mentionnons l'exemple de l'arylation de Heck avec les oléfines acycliques riches en électrons comme les éthers d'énols. L'obtention prépondérante du produit branché par rapport au produit linéaire repose en général sur l'utilisation d'un sel d'argent ou de thallium comme additif halophile ou encore d'un substrat de type triflate d'aryle avec un ligand bidentate. Xiao a montré que l'emploi d'un liquide ionique comme solvant assure une excellente régiosélectivité en faveur du produit d'arylation branché de façon simple à partir de bromure ou d'iodure d'aryles [61]. Le solvant ionique permet donc dans ce cas de s'affranchir de l'usage d'un suppresseur d'ions halogénures, en général toxique et coûteux.

L'affinité remarquable des milieux ioniques pour les catalyseurs à base de métaux de transition offre, quant à elle, de nouvelles opportunités pour la catalyse biphasique. L'utilisation d'un système biphasique liquide-liquide est en effet une stratégie efficace pour conjuguer les avantages de la catalyse homogène et de la catalyse hétérogène. Plusieurs arguments plaident ici en faveur de ce type d'approche. Tout d'abord, ce champ d'application est parfaitement adapté aux liquides ioniques dont les propriétés physico-chimiques, telles que la miscibilité avec d'autres solvants, sont ajustables presque à volonté. Ensuite, le complexe catalytique dissous au sein du liquide ionique peut de cette manière être facilement recyclé. De plus, ce type de système biphasique liquide-liquide est aussi une excellente façon de réutiliser un liquide ionique pouvant être assez onéreux.

Dans cet état d'esprit, Seddon a étudié l'utilisation de liquides ioniques hydrophobes. Ainsi, différents couplages de Heck ont été conduits dans le système triphasique [bmim][PF₆]/eau/hexane [62]. Alors que le catalyseur [bmim]₂[PdCl₄] reste dans la phase ionique, le produit est extrait dans la phase organique et la phase aqueuse assure le lavage des sels inorganiques formés en cours de réaction.

L'immobilisation du catalyseur dans la phase ionique est souvent renforcée par l'utilisation de ligands conçus pour leur caractère dit « ionophile ». Cette approche a été appliquée à la réaction d'hydroformylation. Ainsi, des ligands bidentates à squelette xanthène, connus pour leurs performances en termes de régiosélectivité, ont

pu être efficacement immobilisés au sein de [bmim][PF₆] grâce à l'introduction au sein de leurs structures d'entités guanidinium [63] telles que :



La réaction d'hydroformylation du 1-octène catalysée par le Rh a été testée avec ce système et après dix cycles consécutifs le TON global atteint 3500 mol⁻¹ d'octène converties/mol de catalyseur au Rh. La perte du métal dans la phase organique a été estimée inférieure à 0,07 %. De plus, la sélectivité en faveur du produit linéaire par rapport au produit branché, connue pour ce type de ligand, a été parfaitement préservée en milieu ionique.

Le greffage d'un motif ionique sur le catalyseur permet également de le stabiliser. Cela a, par exemple, été démontré dans le cas de la réaction de métathèse cyclisante d'oléfinés où la décomposition rapide des catalyseurs à base de carbène de ruthénium limite fortement leur caractère recyclable. Mauduit *et coll.* ont décrit un catalyseur de type Hoveyda modifié par un motif imidazolium qui a permis d'observer d'excellentes performances dans la réaction testée (conversion complète en 45 min à 60 °C, suppression totale de la métathèse croisée) [64]. De plus, après extraction du produit au toluène, la solution ionique de catalyseur a été recyclée neuf fois, avec une conversion encore supérieure à 95 % au dixième cycle. Le catalyseur ainsi solubilisé dans le [bmim][PF₆] a enfin pu être stocké pendant plusieurs mois sans la moindre perte d'activité.

En définitive, dans ces processus de recyclage, la solution ionique de catalyseur métallique peut être considérée comme une entité unique. À cet égard, ce type d'approche est mieux décrit comme étant un nouveau mode de catalyse hétérogène basée sur l'utilisation d'un support liquide non volatil, ce qui représente un concept fondamentalement différent à la fois de la catalyse homogène en solvant organique usuel et de la catalyse hétérogène conventionnelle.

3.3.3 Biotransformations

De même que pour les solvants organiques traditionnels, il y a trois grandes façons d'utiliser les liquides ioniques en biocatalyse.

La première est de les employer comme **solvant pur**, par exemple [bmim][PF₆] ou [bmim][NTf₂]. De façon surprenante, nombre d'enzymes ainsi que les cellules entières restent actives au sein de liquides ioniques. Cela peut paraître en contradiction avec la forte polarité de ces milieux. Par exemple, [bmim][PF₆] ou [emim][NTf₂] ont des polarités équivalentes à celles de l'éthanol ou du *N*-méthylformamide. On s'attendrait donc plutôt à ce qu'ils désactivent les protéines en altérant leur structure tertiaire *via* des interactions de type liaisons hydrogène. En réalité, c'est le contraire. Il a notamment été démontré, dans le cas de l'enzyme α -chymotrypsine au sein de [emim][NTf₂], que le milieu ionique apportait une stabilisation unique de la structure tridimensionnelle de la protéine [65]. Des interactions électrostatiques stabilisantes ont également été invoquées pour interpréter la stabilité de lipases jusqu'à 30 fois supérieures au sein de [bmim][PF₆] que dans l'hexane [66]. Il faut noter cependant que les protéines ne sont pas solubles dans la plupart des liquides ioniques et qu'elles y sont utilisées, soit en suspension sous leur forme native, soit sous forme supportée. Dans ce cas, la viscosité importante du milieu ionique peut accentuer les problèmes liés aux transports de masse limités. Une réponse à ce problème tire élégamment parti du caractère modulable de la structure des liquides ioniques : ainsi Fujita a conçu une famille de liquides ioniques biocompatibles [67]. À titre

d'exemple, une solution à 3 mM thermiquement stable de cytochrome C dans le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium dihydrogène phosphate a été préparée.

Un intérêt notable des liquides ioniques dans l'utilisation de micro-organismes est qu'ils préservent l'intégrité des membranes cellulaires, par opposition aux solvants lipophiles.

Lorsque le liquide ionique est utilisé comme solvant unique pour une réaction enzymatique, un paramètre extrêmement important est le contrôle exact de la quantité résiduelle d'eau, indispensable au maintien de l'activité catalytique. Toutefois, cette eau résiduelle risque toujours d'hydrolyser le liquide ionique, et l'instabilité de [bmim][PF₆] est à prendre en compte dans ce contexte. L'attention doit aussi être attirée sur l'influence des impuretés contenues dans les liquides ioniques, parfois préparés au sein même du laboratoire de recherche. Cela peut induire des baisses d'activité par le biais de variations importantes de *pH* ou d'inhibitions enzymatiques. Des lavages ou des purifications supplémentaires des lots de liquides ioniques sont parfois à préconiser.

Un exemple marquant d'utilisation à l'échelle préparative d'une réaction enzymatique dans un liquide ionique est la synthèse du dipeptide Z-aspartame par action de la protéase thermolysine au sein de [bmim][PF₆] [68]. Erbdinger a ainsi montré que les vitesses réactionnelles étaient comparables à celles observées dans un solvant traditionnel tel que l'acétate d'éthyle mais que la stabilité de l'enzyme était fortement augmentée. Le liquide ionique a été recyclé plusieurs fois après extraction du substrat n'ayant pas réagi et précipitation du produit de la réaction.

Un autre avantage d'utiliser un milieu ionique par rapport à un environnement aqueux traditionnel est qu'il permet d'amplifier les performances de l'enzyme. Ainsi des énantiométries supérieures ont, par exemple, été enregistrées par Kragl lors de la résolution cinétique du 1-phényléthanol [69]. La réaction de transestérification de ce dernier avec l'acétate de vinyle catalysée par différents lipases s'est avérée en effet plus performante dans [bmim][NTf₂] que dans le MTBE. Cette tendance des lipases à donner de meilleurs excès énantiomériques en milieu ionique qu'en solvant moléculaire usuel est assez générale.

La seconde manière d'employer les liquides ioniques en biocatalyse est de les utiliser en tant que **cosolvants** dans un système monophasique aqueux. Les dérivés miscibles à l'eau tels que [bmim][BF₄] ou [mmim][MeSO₄] seront alors utilisés. De façon intéressante, ce type de système permet d'augmenter la solubilité en milieu aqueux de certains substrats lipophiles. Ainsi l'enzyme formate déshydrogénase, utilisée pour la réduction stéréosélective de cétones prochirales, s'est avérée être stable et active dans un mélange de solution tampon contenant 40 % en volume de [mmim][MeSO₄], où la solubilité de l'acétophénone est 10 fois plus élevée que dans l'eau.

Dans le cas de conditions biphasiques avec des liquides ioniques non miscibles à l'eau, la phase ionique peut servir de réservoir à substrat et/ou pour l'extraction *in situ* du produit de la réaction. Cela est particulièrement favorable lorsque l'activité de l'enzyme est limitée thermodynamiquement par une trop forte concentration en produit. Une étude de Kragl met judicieusement à profit ce type de conditions [70]. L'alcool déshydrogénase de *Lactobacillus brevis* a été utilisée avec succès dans un système biphasique [bmim][NTf₂]/solution tampon pour la réduction énantiométrique de la 2-octanone. Cette réaction requiert la participation du cofacteur NADPH qui est régénéré *in situ* *via* l'oxydation du cosubstrat 2-propanol en acétone. Le partage des différents couples substrat/produit et cosubstrat/coproduit est d'une grande importance pour l'avancement de la réaction. L'utilisation de [bmim][NTf₂] à la place du solvant traditionnel MTBE permet une bien meilleure séparation. Ainsi, le 2-propanol est en contact permanent avec le cofacteur au sein de la phase aqueuse alors que l'acétone en est continuellement extraite par le liquide ionique, ce qui favorise thermodynamiquement la régénération du NADPH. Par ailleurs, cela permet de minimiser le contact entre l'alcool déshydrogénase et l'acétone, connue pour inhiber cette enzyme.

3.4 Autres modes d'activation

Les propriétés uniques des liquides ioniques les rendent tout particulièrement intéressants en conjonction avec d'autres modes d'activation que le chauffage traditionnel.

3.4.1 Électrosynthèse organique

Constitués uniquement d'ions, potentiellement anhydres et solvants de nombreuses molécules organiques, les liquides ioniques représentent une classe attractive d'électrolytes [71]. Leur stabilité électrochimique est particulièrement intéressante, avec une fenêtre de 2 à 6 V (couramment située entre -2 et +2,5 V, selon la nature des ions qui les composent). Leur conductivité reste néanmoins assez faible, entre 0,1 et 18 mS/cm, soit bien en dessous des valeurs obtenues avec la plupart des électrolytes aqueux (> 100 mS/cm) et du même ordre de grandeur que celles des sels de lithium en solution organique (6 à 17 mS/cm). Il faut noter que la conductivité d'un liquide ionique pur est inférieure à celle d'une solution de ce liquide ionique dans un solvant organique.

Exemple : la conductivité spécifique de [emim][BF₄] pur est de 14 mS/cm, alors que celle d'une solution de [emim][BF₄] dans l'acétonitrile (2M) est de 47 mS/cm.

Cela peut s'expliquer à la fois par l'importante viscosité des liquides ioniques (de 25 à plus de 600 cP pour les liquides ioniques, contre 1 ou moins pour l'eau et la plupart des solvants organiques) ainsi que pour la formation d'agrégats globalement neutres dans les liquides ioniques purs (alors que les ions sont solvatés, et donc séparés, en solution suffisamment diluée), deux facteurs qui tendent à diminuer la conductivité.

Les liquides ioniques ont donc été largement utilisés en électrochimie analytique [72], pour la synthèse de matériaux inorganiques et l'électrodéposition [73], comme électrolytes pour des batteries ou des cellules photovoltaïques [74], ainsi qu'en électrosynthèse organique.

L'électroréduction de complexes de Ni(II) dans le [bmim][NTf₂] permet d'effectuer les réactions d'homocouplage de dérivés halogénés, sans réduction de ceux-ci : après extraction des produits de la réaction, le milieu ionique et le catalyseur sont recyclés [75]. La réduction de l'acétophénone dans plusieurs liquides ioniques conduit exclusivement au produit de couplage pinacolique (2,3-diphénylbutane-2,3-diol) sans formation de 1-phényléthanol : la diastéréosélectivité est meilleure dans les liquides ioniques à cations ammoniums plutôt que dans les imidazoliums. La réaction passe par le couplage de deux radicaux anions [76].

L'oxydation d'alcool catalysée par le TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy) a également été effectuée avec d'excellents rendements à condition que l'aldéhyde obtenu ne soit pas énoïlisable [77].

La réduction de CO₂ dissous dans [bmim][BF₄] s'effectue à un potentiel plus faiblement négatif que dans des solvants moléculaires avec du bromure de tétrabutylammonium comme électrolyte (-1,71 V relativement à Ag/AgI avec une électrode de cuivre, contre -2,19 V dans CH₃CN, -2,30 V dans le DMF et -2,28 dans le DMSO), ce qui est probablement dû à de fortes interactions entre le radical anion CO₂⁻ et le cation [bmim]⁺ [78]. Le traitement de ce radical anion par un alcool, puis par un halogénure d'alkyle, permet d'obtenir les carbamates correspondants.

3.4.2 Micro-ondes et liquides ioniques

Les liquides ioniques absorbent très efficacement les micro-ondes, ce qui entraîne une élévation de température extrêmement rapide du milieu [79]. Cette propriété a d'ailleurs été utilisée pour améliorer l'efficacité du chauffage par micro-ondes de solvants moléculaires, par simple addition d'une petite quantité de liquide

ionique qui peut être facilement recyclé en fin de réaction [80]. Un solvant apolaire tel que l'hexane additionné de quelques pourcent de [bmim][PF₆] (avec lequel il n'est pas miscible) peut ainsi atteindre la température de 279 °C en 20 s d'irradiation, contre un maximum de 46 °C après 120 s d'irradiation en l'absence de liquide ionique.

Les liquides ioniques peuvent être utilisés comme solvant dans des réactions sous micro-ondes [81] : on peut, par exemple, citer l'alkylation d'alcools ou d'amines [82], la réaction de Diels-Alder [83], le réarrangement de Claisen [84], ou diverses réactions catalysées par des métaux de transition comme les réactions de Heck [85] ou les couplages de Suzuki [86], parmi de nombreuses autres.

Des liquides ioniques à tâche spécifique ont également été utilisés en conjonction avec un chauffage par micro-ondes, en particulier des liquides ioniques fonctionnalisés comme support dans une réaction de condensation de Knoevenagel [87] ou dans la formation de 2-thioxotétrahydropyrimidin-4-(1H)-ones (avec clivage concomitant du support) [88].

Au-delà de la synthèse organique, l'usage combiné des liquides ioniques et des micro-ondes s'est également répandu pour la synthèse de matériaux inorganiques ou polymères. Enfin, il n'est pas inutile de mentionner que de nombreux liquides ioniques ont été eux-mêmes synthétisés sous activation micro-onde, que ce soit à l'étape de quaternarisation et/ou de métathèse.

3.4.3 Activation par les ultrasons

Les ultrasons provoquent dans les liquides un phénomène de cavitation, c'est-à-dire la formation, la croissance et l'effondrement de microbulles, dont l'implosion est suffisamment violente pour générer localement des températures de plusieurs milliers de kelvins, des pressions de plusieurs centaines de bars, et une vitesse de refroidissement de plus de 10¹⁰ K · s⁻¹, ce qui peut donc conduire à l'activation de réactions organiques [89]. La formation de vapeur de solvant dans les bulles de cavitation réduit la vitesse d'effondrement de celles-ci, et donc les températures et pressions atteintes. Les liquides ioniques, dont la stabilité thermique est importante et la tension de vapeur quasi nulle, sont donc des alternatives intéressantes aux solvants organiques volatils pour des applications en sonochimie, même si leur densité et leur viscosité élevées peuvent rendre le phénomène de cavitation plus difficile à produire.

La température atteinte lors de la cavitation dans [emim][EtOSO₃] pur a été évaluée à 3 500 K, soit du même ordre de grandeur que celle atteinte dans des solvants organiques (3 000 à 5 000 K) [90]. Il a également été montré que les liquides ioniques à base de cations imidazoliums subissaient une dégradation partielle dans les conditions de sonication à 135 °C [91] : même en l'absence de vapeur de liquide ionique au sein des bulles de cavitation, la température du liquide environnant peut atteindre localement une température d'environ 2 000 K, soit bien au-dessus de la température de dégradation de n'importe quel liquide ionique. Néanmoins plusieurs réactions sous ultrasons se sont révélées plus efficaces dans les liquides ioniques que dans les solvants moléculaires : on peut par exemple citer l'halogénéation d'alcools par les halogénures de *tert*-butyle, qui a lieu lentement dans un liquide ionique sans sonication ou dans les solvants moléculaires sous ultrasons, mais qui s'effectue rapidement par sonication dans un liquide ionique [92].

3.4.4 Photochimie

Peu d'exemples d'utilisation des liquides ioniques en synthèse organique photochimique sont répertoriés à ce jour. Le cation imidazolium présente une absorption au-delà de 300 nm, ainsi qu'une fluorescence non usuelle dont la longueur d'onde dépend fortement de la fréquence d'excitation [93], ce qui limite son utilisation en photochimie. Toutefois il a été montré que [bmim][PF₆] permettait d'augmenter la durée de vie des radicaux cations et des états excités

triplets, ce qui, en conjonction avec la viscosité importante du milieu qui ralentit la diffusion, permet de faciliter l'étude de processus photochimiques contrôlés par la diffusion [94]. Il est néanmoins possible d'utiliser les liquides ioniques à base d'imidazoliums sous irradiation à des longueurs d'ondes supérieures à 350 nm, par exemple pour l'isomérisation photochimique de β -ionol en présence de photosensibilisateurs solubles dans les liquides ioniques : après réaction, le mélange solvant/photosensibilisateur peut être recyclé et réutilisé [95].

En favorisant le passage par des intermédiaires ioniques et en limitant leur diffusion, les liquides ioniques permettent aussi la photoréduction de benzophénones en benzhydrols en présence d'amines, alors que, dans les solvants moléculaires on obtient principalement les pinacols par couplage des radicaux cétyls [96].

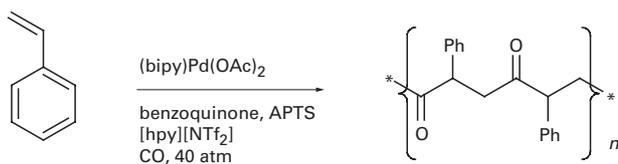
3.5 Polymérisation en liquide ionique

La chimie des polymères est un domaine crucial dans notre société, et l'évaluation des liquides ioniques comme solvants pour les réactions de polymérisation est devenu un champ de recherche d'intérêt croissant. Il n'est pas surprenant que chaque grand type de polymérisation ait déjà été testé avec succès, même si encore peu d'exemples sont décrits. Cependant, de nombreux avantages sont déjà recensés.

Par exemple, l'application des liquides ioniques à base de chloroaluminates (III) jouant un double rôle de solvant et catalyseur en polymérisation cationique produit non seulement des polymères plus purs que les procédés classiques, mais permet la récupération et le recyclage du système solvant/catalyseur [97]. Ici, c'est l'acidité de Lewis du solvant/catalyseur qui est recherchée.

Bien entendu, le grand domaine de la polymérisation radicalaire est le plus étudié dans les milieux ioniques. Dans ce cas, les liquides ioniques utilisés sont neutres. On doit alors tenir compte de la viscosité élevée du milieu. La polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle promue par l'AIBN dans [bmim][PF₆] conduit à des polymères de haute masse moléculaire qui, ajoutés au liquide ionique visqueux, bloquent l'agitation et l'avancée de la réaction [98]. Ce problème peut être contourné lorsque, comme souvent, le polymère se révèle insoluble en milieu ionique ou si l'on réalise l'expérience en système biphasique.

Les liquides ioniques étant spécialement propices à la chimie organométallique (cf. § 3.3.2, par exemple), où ils jouent le rôle soit d'un simple solvant, soit celui du catalyseur ou du cocatalyseur, il est logique de voir apparaître plusieurs essais de polymérisation de type Ziegler et Natta, par exemple en milieu ionique acide comme les chloroaluminates (III). Ainsi, Carlin *et coll.* [99] dissolvent TiCl₄ et EtAlCl₂ dans [emim][Cl]-AlCl₃ et font buller l'éthylène pendant plusieurs minutes. Bien que moyennement efficace, la polymérisation a bien lieu. La polymérisation à l'aide de métaux de transition a conduit à de remarquables résultats. Par exemple, les polycétones formées par copolymérisation alternée du styrène et du monoxyde de carbone sous catalyse au palladium est une méthode puissante et très étudiée. Seddon *et coll.* [100] ont utilisé plusieurs liquides ioniques et ont pu montrer que l'activité du catalyseur dépendait de la nature de l'anion, avec les meilleurs résultats pour NTf₂⁻ selon la réaction :



Contrairement à ce qui est observé dans le méthanol, certains liquides ioniques comme [hpy][NTf₂] inhibent la dégradation du palladium et évitent toute fuite du métal (*leaching*), ce qui permet recyclage et réutilisation sans perte d'activité.

Les études récentes examinent également des exemples de polymérisation par métathèse, de polymérisation « vivante » et de polymérisation électrochimique avec des performances convaincantes. Un cas spécialement prometteur émerge pour les réactions promues par les carbènes. En effet, il est notoire que les dialkylimidazoliums sont les précurseurs des diaminocarbènes (NHC, pour *N*-Heterocyclic Carbenes), lesquels peuvent jouer le rôle de catalyseurs nucléophiles (cf. § 3.1.1). Il a été montré [101] que des liquides ioniques utilisés à la fois comme solvants et précurseurs des NHC dans un système biphasique de polymérisation de lactides et lactones étaient spécialement performants, notamment le système [emim][BF₄]/THF. La réaction est initiée par une petite quantité de *tert*-butylate de potassium afin d'induire la déprotonation de l'imidazolium qui génère le NHC. Cette entité « neutre » diffuse alors lentement en phase organique où se déroule la réaction. La terminaison est effectuée par protonation des entités NHC par un sel d'ammonium protique (figure 4).

L'observation commune à toutes ces méthodes est la précipitation des produits polymériques, qui induit la terminaison du processus de polymérisation. L'avantage, outre une purification simplifiée, réside en une polydispersité mieux contrôlée que d'ordinaire, souvent accompagnée de masses moléculaires inférieures. Les experts prédisent que l'adaptation de liquides ioniques dédiés à ces réactions devrait permettre l'accès à des polymères de dimension parfaitement contrôlée.

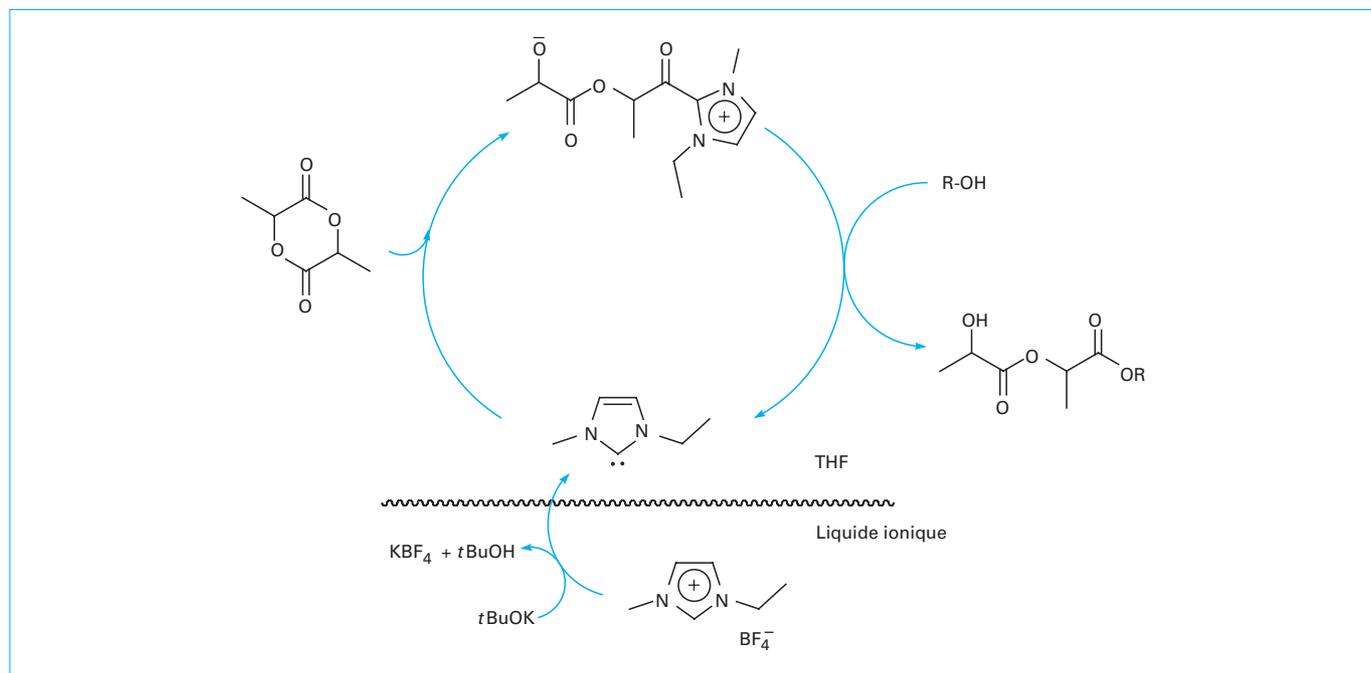
4. Procédés spécifiques à la synthèse en milieu ionique

La chimie en solvants ioniques impose une modification des « réflexes » de l'expérimentateur et se révèle, à ce titre, stimulante pour l'exploration de nouveaux procédés.

Par exemple, le simple fait que le solvant ne soit plus une espèce volatile interdit son habituelle évaporation en fin d'expérience. La récupération des produits de réaction doit donc être abordée différemment. La méthode la plus élégante et simple, lorsqu'elle est rendue possible par une faible température d'ébullition du produit ainsi qu'une stabilité thermique raisonnable, consiste en l'inversion du processus, c'est-à-dire la distillation du produit lui-même. R. Grée *et coll.* ont, par exemple, récemment décrit la synthèse de composés mono- et gem-difluorés par fluoruration au DAST (diéthylaminosulfurtrifluorure) d'alcools et cétones en milieu [omim][PF₆]. La distillation permet de récupérer avec de bons rendements le produit, alors que le liquide ionique est lavé à l'eau (pour éliminer les résidus provenant du réactif de fluoruration) puis séché sous vide avant recyclage [102].

Bien entendu, nombre de produits de réaction ne sont pas distillables, et leur séparation doit relever soit d'une extraction à l'aide d'un solvant usuel, éventuellement au moyen d'un extracteur liquide-liquide qui minimise le volume de solvant moléculaire utilisé [103] [104], soit idéalement à l'aide d'un autre solvant vert comme le dioxyde de carbone supercritique [105]. Dans les deux cas, la récupération du solvant ionique est également réalisable.

On pourra également tirer parti de l'immiscibilité du liquide ionique utilisé avec les solvants moléculaires pour extraire le produit de la réaction. Par exemple, à l'issue d'une synthèse en liquide ionique hydrophile (à anion tétrafluoroborate ou halogénure), le milieu sera saturé en eau de façon à « démixer » le produit qui pourra alors être séparé ou extrait avec un solvant organique. De même, si une synthèse conduit à un produit soluble en milieu aqueux, il sera pertinent d'en réaliser la synthèse en liquide ionique hydrophobe (à anion hexafluorophosphate ou bis-(trifluorométhanesulfonyl)-imide) et de simplement l'extraire à l'eau.


Figure 4 – Polymérisation de lactide en système biphasique

Finalement, les phénomènes de cristallisation en milieu ionique sont encore peu connus. Néanmoins, cet aspect passionne une communauté de scientifiques qui prédit nombre d'avancées théoriques et pratiques. Une revue récente recense et commente les premiers exemples de cristallisation dans ces solvants [106]. Très récemment, il a été montré que l'ajout d'un antisolvant vert comme le dioxyde de carbone supercritique induisait d'intéressantes cristallisations de composés organiques [107].

5. Applications et perspectives industrielles

Plusieurs applications dans lesquelles le liquide ionique joue un rôle essentiel en tant que solvant ou auxiliaire d'une synthèse organique connaissent à ce jour une approche ou même un développement industriel (tableau 1), soit à l'échelle pilote, soit à un stade commercial. Nous résumerons deux d'entre elles : le procédé BASIL, exploité par BASF, et le procédé DIFASOL, développé par l'IFP.

5.1 Procédé DIFASOL (IFP)

Un procédé utilisant un liquide ionique comme solvant a été développé par l'IFP à l'échelle pilote, sous le nom de procédé DIFASOL. Il s'agit d'une variante du procédé DIMERSOL, utilisé industriellement pour la dimérisation des alcènes. Ce procédé est réalisé en absence de solvant, avec pour catalyseur un complexe cationique de nickel. La séparation des produits et du catalyseur reste néanmoins un problème majeur qui conduit à des coûts et à un impact environnemental importants. Dans le procédé DIFASOL, le butène est dimérisé selon un procédé continu biphasique (phase organique/liquide ionique), avec des conversions en oléfines élevées et une excellente sélectivité en faveur du dimère. À la fin de la réaction, les produits, insolubles en milieu ionique, forment une

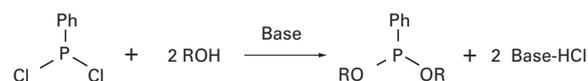
Tableau 1 – Quelques développements industriels des liquides ioniques

Groupe industriel	Procédé	Rôle du liquide ionique
BASF	BASIL	Auxiliaire
BASF	Chloration	Solvant
IFP	Dimérisation d'oléfines (DIFASOL)	Solvant
Degussa	Hydrosilylation	Solvant
Arkema	Fluoration	Solvant

deuxième phase moins dense qui est facilement séparée. Le complexe de nickel reste dans le liquide ionique, ce qui permet à la fois une extraction simple du produit pur et un recyclage facilité du système catalyseur/liquide ionique. De plus, l'activité du catalyseur est augmentée. Le procédé DIFASOL peut être adapté aux installations existantes.

5.2 Procédé BASIL (BASF)

En 2002, BASF a présenté la première production commerciale utilisant un liquide ionique. Ce procédé multitonnes est appelé BASIL (*Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids*). La réaction étudiée est la substitution nucléophile d'une chlorophosphine par un alcool :



En conditions usuelles, HCl libéré était piégé en ajoutant une base comme la triéthylamine et les sels solides résultants étaient filtrés. Dans le procédé BASIL, le méthylimidazole (mim) est utilisé comme base et conduit à la formation du chlorure de 1-méthylimidazolium [Hmim][Cl], qui fond à 75 °C. Au-dessus de cette température, le sel est un liquide ionique incolore et dense, non miscible avec le milieu réactionnel. Il est séparé par simple décantation, ce qui, à grande échelle, est plus simple et moins coûteux que la filtration d'un précipité. Le méthylimidazole est ensuite régénéré et recyclé. Le rendement en alkoxyphénylphosphine est amélioré, passant de 8 kg/m³/h avec la triéthylamine à 690 000 kg/m³/h avec le méthylimidazole, soit une productivité augmentée d'un facteur de plus de 80 000 ! Le procédé BASIL a été installé en production régulière pour la synthèse des alkoxyphénylphosphines dès 2002.

6. Conclusion. Prospective

En quelques années, les liquides ioniques sont passés de curiosités de laboratoire au rôle de solvants à part entière, leur utilisation s'étendant de l'électrochimie à la synthèse organique. Leur tension de vapeur est quasi nulle et la grande diversité d'anions et de cations disponibles permet le contrôle de leurs propriétés (miscibilité, acido-basicité, pouvoir solubilisant, hydrophilie, polarité, pouvoir coordinant) d'où la notion nouvelle de solvant « *sur mesure* ». Ces composés, simples à préparer, sont pour la plupart aisément recyclables. Les liquides ioniques se présentent donc comme d'excellents candidats pour le remplacement des solvants

organiques usuels. La plupart des grandes réactions de la synthèse organique et de la catalyse ont été réexaminées avec succès dans ces milieux. Au-delà du concept de solvant néotérique vert, les liquides ioniques présentent d'autres avantages tels qu'un accroissement des chimio, régio et stéréosélectivités, une extraction facilitée des produits organiques, une meilleure stabilité des enzymes et un recyclage des catalyseurs organométalliques immobilisés en milieu ionique.

Nota : le terme « solvant néotérique » s'applique pour définir les nouveaux types de solvants, mais aussi les composés anciens ayant de nouvelles applications en tant que solvants (autre exemple que les liquides ioniques : CO₂ supercritique).

Outre leur attrait dans le contexte de la chimie « verte », leurs propriétés spécifiques ouvrent la voie à des procédés et des méthodes inexplorés. Par exemple, la modulation infinie de leur structure permet la construction d'entités chirales, et l'examen d'un transfert d'asymétrie par la seule influence stéréochimique du solvant est étudié dans plusieurs laboratoires. La chimie des biomolécules, notamment polymériques, sera également bouleversée par ces nouveaux solvants aptes à dissoudre ces entités et à permettre la conception de procédés innovants. Une communauté scientifique se développe autour de cette thématique, avec des consortiums impliquant des partenaires industriels, notamment en Grande-Bretagne ou en Allemagne ; les rencontres et congrès spécifiques se multiplient, et les publications dans le domaine foisonnent. Des catalogues entiers sont dédiés à ces solvants par plusieurs fournisseurs de produits chimiques. Il semble désormais certain que les années proches verront cet essor se poursuivre, et la communauté scientifique prédit une forte évolution de la chimie de synthèse vers des procédés écocompatibles, où les liquides ioniques tiendront une place réelle.

Classification Périodique

légende

masse atomique en g.mol^{-1} (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																														
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																														
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																														
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																														
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																														
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																														
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																			
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																			

(H Bépa, chimie PCSI)