



HAL
open science

Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie

Isabelle Billard, Corinne Lagrost

► **To cite this version:**

Isabelle Billard, Corinne Lagrost. Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie. Techniques de l'Ingénieur. Physique Chimie, 2020. hal-03011403

HAL Id: hal-03011403

<https://hal.science/hal-03011403>

Submitted on 18 Nov 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Liquides ioniques, espoirs et raison, de la recherche à l'industrie

Ionic liquids, hopes and rationale, from research to industry

par **Isabelle BILLARD**

Fonction Directrice de Recherches au CNRS, docteure en radiochimie de l'Université Joseph Fourier, Grenoble
Affiliation Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, Grenoble, France

par **Corinne LAGROST**

Fonction Directrice de Recherches au CNRS, docteure en chimie de l'université Paris-Diderot
Affiliation Univ Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226, 35000 Rennes, France

Résumé (~500 - 700 signes) : Résumé du texte - Résumé du texte

Cet article présente une revue actualisée et critique de l'état des connaissances sur les liquides ioniques (LI). Après avoir décrit brièvement l'évolution des méthodes de synthèse, une large part est dédiée aux propriétés des LI, incluant densité, viscosité, plage accessible de température, propriétés électrochimiques, structure des phases liquides mais aussi toxicité. Une attention particulière est portée aux diverses méthodes de prédiction de ces propriétés. Enfin, diverses applications des LI sont présentées, en insistant tout particulièrement sur l'électrodépôt et l'extraction liquide-liquide des métaux.

Abstract (~500 – 700 signs) : Text abstract - Text abstract

A critical review of the current knowledge about ionic liquids (IL) is presented in this article. A brief description of the new synthesis methodologies is provided. Then the paper widely reports on IL's properties including density, viscosity, temperature range, electrochemical properties, liquid structure but also toxicity. A special focus is made concerning the various *in silico* predictive methods dedicated to IL's properties. The review concludes with an overview of different applications involving ILs, especially electrodeposition and liquid-liquid extraction of metals.

Mots-clés (~ 3-4) : liquides ioniques, propriétés, méthodes prédictives, applications

Keywords (~ 3-4) : ionic liquids, properties, predictive methods, applications

Table des matières

1	<i>Présentation des Liquides Ioniques</i>	3
1.1	Origine	3
1.2	Définition et nomenclature	4
1.2.1	Qu'est-ce qu'un LI ? A-t-on abouti à une définition admise par tous ?	4
1.2.2	Notation des liquides ioniques	5
1.2.3	Les différentes catégories de LI	5
2	<i>Synthèse et purification</i>	8
2.1	A-t-on amélioré les techniques de synthèse ?	8
2.1.1	Voie classique	9
2.1.2	Flux continu	11
2.1.3	Sonochimie	11
2.1.4	Microondes	11
2.2	Purification des LI	12
2.3	Recyclage des liquides ioniques	13
3	<i>Principales propriétés physico-chimiques</i>	14
3.1	Banques de données physico-chimiques	14
3.2	Effet des principales impuretés	15
3.3	Domaine de phase liquide, transition vitreuse, fusion, décomposition	15
3.4	Densité	17
3.5	Viscosité	17
3.6	Propriétés électrochimiques	19
3.7	Dangerosité et toxicité des LI	23
3.8	Autres propriétés	25
3.8.1	Indice de réfraction	25
3.8.2	Fusion, vaporisation, ébullition, dégradation	26
3.8.3	Constante diélectrique	26
3.8.4	Polarité	26
3.9	Structure des LI : aspect expérimental	28
4	<i>Modélisation des LI</i>	30
4.1	Les LI sont-ils des « designer solvents » et comment les modéliser ?	30
4.2	Approches empiriques pour la modélisation des propriétés des LI	31
4.3	Relations structures propriétés (QSPR/QSAR)	32
4.3.1	Méthode de contribution de groupes	33
4.3.2	Méthodes QSPR avec des descripteurs	34
4.3.3	Méthodes QSPR : pour qui, pour quoi ?	35
4.4	Modélisation des LI par Dynamique Moléculaire	36
4.4.1	Principe	36
4.4.2	Apports de la DM à la compréhension des LI	38
4.5	Modèle thermodynamique COSMO-RS	39
4.6	Autres modélisations	41
5	<i>LI et solvants moléculaires ; mélanges de LI</i>	41
5.1	LI et solvants moléculaires	41
5.2	Mélanges de LI	44
6	<i>Exemples d'applications</i>	45
6.1	Electrodépôt	45

6.2	Extraction liquide/liquide des métaux	47
6.3	Autres applications	50
6.3.1	Cellulose : extraction, modification et mise en forme	50
6.3.2	Tribologie	51
6.3.3	Chimie analytique	52
6.3.4	Nanomatériaux inorganiques	52
7	Conclusion	53

Introduction

Quinze ans après une revue qui avait présenté les principales propriétés physico-chimiques des liquides ioniques (LI), nouveaux solvants de l'époque, il semblait nécessaire et important de revenir sur ces composés, toujours aussi étonnants et multiformes, mais sans doute moins miraculeux que les chercheurs les avaient imaginés. Nous reprendrons d'abord la définition des LI et ferons un panorama de leur incroyable diversité structurale. Après avoir détaillé les nouvelles méthodes de synthèse, plus propres et plus efficaces, les connaissances nouvelles sur leurs propriétés physico-chimiques (densité, viscosité, domaine de la phase liquide etc.) seront au cœur de cet article de revue, avec quelques aperçus sur l'évolution des idées. Nous ferons également le point sur les aspects de toxicité, volatilité et inflammabilité des liquides ioniques, autrefois largement inconnus et qui leur ont valu le terme de « solvants verts », aujourd'hui contesté. Face à un nombre toujours plus important de LI, des lois empiriques censées décrire leur comportement ont été proposées. Nous discuterons des limites de cette approche, que nous comparerons aux efforts déployés par les techniques de modélisation pour tenter de cerner leur structure en phase liquide et leurs propriétés aux interfaces. Nous résumerons ensuite les propriétés de solubilité et de partage des LI avec les solvants moléculaires traditionnels et les autres LI pour enfin décrire quelques applications des LI. Bien qu'ils peinent à passer du laboratoire à l'industrie, leur usage se répand dans des domaines variés, allant de l'électrodépôt à l'extraction liquide-liquide des métaux en passant par la chimie analytique, la bioraffinerie, la tribologie et la synthèse de nanomatériaux inorganiques.

1 Présentation des Liquides Ioniques

1.1 Origine

On trouvera une excellente présentation historique de la naissance des liquides ioniques, écrite par un des pères de ces nouveaux matériaux, dans [1] ainsi qu'une vision très personnelle d'un des grands noms du domaine dans [2].

Dès 1881, un article mentionnait la synthèse de $[C_1C_2im][Br]$ et $[C_1C_2im][I]$ [3]. Toutefois, le premier composé formellement considéré comme un LI est le nitrate d'éthylammonium, $[EtNH_3][NO_3]$ décrit par P. Walden en 1914 [4]. Cette découverte est néanmoins passée assez inaperçue et ce n'est que vingt ans après qu'un brevet décrit l'utilisation de « sels fondus à base de pyridinium » pour dissoudre la cellulose [5]. Là encore, cela n'a guère attiré l'attention de la communauté scientifique et il a fallu attendre presque trente ans de plus pour que l'on s'intéresse vraiment aux LI.

Dans les années 1960, l'US Air Force initia un projet de recherche visant à améliorer les caractéristiques des batteries thermiques utilisant des électrolytes constitués de chlorures fondus (eutectique LiCl-KCl, température de fusion 355 °C). Ces travaux s'orientèrent rapidement vers les chloroaluminates qui sont des mélanges de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) et de chlorures alcalins possédant une composition eutectique qui offre une faible température de fusion (par exemple : $AlCl_3-NaCl$, 107 °C). Ces milieux apparaissent également intéressants pour leur acidité de Lewis due à la présence en

solution des ions Cl^- , AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , selon les compositions et les acidités [6-8]. Dans un second temps, un autre mélange de chloroaluminates, basé cette fois sur AlCl_3 et un halogénure de 1-alkylpyridinium, fut étudié [9, 10]. Cependant, le cation pyridinium présente l'inconvénient d'être trop facilement réductible, ce qui restreint fortement son champ d'application [10, 11].

Sur cette base, un programme de recherche fut donc lancé à la fin des années 1970 pour obtenir des sels fondus, liquides à température ambiante et composés d'un cation difficile à réduire. C'est en 1982 que Wilkes publia ses résultats sur la synthèse d'un sel fondu constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{Cl}]$) [12] et démontra la faisabilité de la fabrication de batteries à partir de ce type d'électrolyte. Grâce à ces nouveaux électrolytes, les études convergèrent alors vers des chloroaluminates associés à des cations imidazolium et les premières réactions de synthèse organique (réactions de type Friedel et Craft) furent testées avec succès, démontrant l'intérêt de ces milieux en tant que solvant et catalyseur [13-16]. Cependant, les liquides basés sur des chloroaluminates, qu'ils soient composés de cations pyridinium ou de cations imidazolium, sont très sensibles à l'eau et s'hydrolysent. Une étape supplémentaire fut de préparer des liquides ioniques stables à l'air, qui soient simples à préparer, sans précautions particulières et qui ne nécessitent pas le travail en boîte à gants. C'est en 1992 que fut publiée la synthèse de $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{BF}_4]$ (tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium), liquide ionique correspondant à ces conditions [17].

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux liquides ioniques prit son essor. Très rapidement, de nombreux liquides ioniques dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés, en faisant varier les substituants sur le cation et la nature du contre-ion, toutes les combinaisons apparaissant comme possibles. Peu après, bien d'autres cations sont apparus, et plus récemment encore, l'effort s'est porté aussi sur la variabilité de l'anion qui peut être organique, comme nous en verrons quelques exemples dans cette revue. Il est alors devenu clair que l'intérêt de ces composés allait bien au-delà de la fabrication de batteries et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation, des procédés métallurgiques et des matériaux, entre autres domaines.

Ainsi, les liquides ioniques dérivent-ils des sels fondus à haute température classiques par étapes, ce qui conduit nombre d'auteurs à préciser la chronologie de leur apparition en définissant plusieurs générations de LI, même si aucun consensus n'existe sur la question. Une classification courante est composée de quatre générations (à base de chloroaluminate / stables à l'eau et l'air / sans halogènes / biosourcés).

1.2 Définition et nomenclature

1.2.1 Qu'est-ce qu'un LI ? A-t-on abouti à une définition admise par tous ?

Très simplement, les liquides ioniques (LI) sont des mélanges de cations et d'anions, qui ne s'organisent pas fortement entre eux, formant alors des milieux liquides à des températures faibles à modérées. Ils sont généralement constitués d'un cation organique volumineux asymétrique et d'un anion faiblement coordinant. Simultanément à leur essor, l'établissement d'une définition générale décrivant les LI a suscité et suscite toujours de nombreuses discussions. La définition la plus fréquemment rencontrée est que les LI sont un mélange de cations et d'anions dont la température de fusion est inférieure à 100°C . Les LI dits à température ambiante restreignent cette définition à une température de fusion proche de la température ambiante. En réalité, ces définitions, bornées à une température de fusion, apparaissent maintenant restrictives à de nombreux groupes de recherche [18]. D'une

part, il n'est pas toujours facile de déterminer et mesurer le point de fusion. La surfusion des liquides en deçà de leur température de fusion à l'équilibre est un phénomène en effet bien connu. Les mélanges de sels, qui peuvent constituer de parfaits LI, en sont un exemple frappant car le point de fusion du mélange peut être considérablement plus bas que ceux de chaque composé, pris individuellement. D'autre part, même si un LI possède une température de fusion inférieure à 100°C, il peut être engagé dans une application nécessitant des températures élevées. Par exemple, l'électrodépôt de films d'oxydes de manganèse pour former un matériau catalytique très efficace pour l'oxydation de l'eau s'effectue dans [EtNH₃][NO₃] à 120°C [19]. Par conséquent, dans cette définition, restreindre la gamme de température de fusion ne semble pas très utile en pratique. Une récente étude prédictive s'appuyant sur du machine-learning a ainsi classé 2212 liquides ioniques présentant des points de fusion variant entre -96°C et 359°C [20]. Finalement, la seule définition véritablement utile et ne risquant pas de brider l'imagination des chercheurs dans ce domaine est que les LI sont des « liquides uniquement composés d'ions » [18]. Le terme « uniquement » doit être pris, bien évidemment, dans un sens pratique plus qu'absolu car il est très difficile d'obtenir des composés purs à 100 %. Dans la majorité des cas, 95 % est très acceptable, voire 99 % pour des recherches bien spécifiques et sensibles. Enfin, il est clair que cette définition couvre également le domaine des sels fondus. Dans cet article, nous nous intéresserons aux liquides ioniques « évoluant » dans des températures proches de la température ambiante.

1.2.2 Notation des liquides ioniques

Dans cet article, nous avons adopté une notation spécifique pour les liquides ioniques, de la forme [cation][anion], les distinguant des sels classiques notés sous la forme cationanion. Les cations imidazolium sont notés CxCyim, CxCy dénotant les chaînes alkyles formées de x ou y atomes de carbone. Cette notation est utilisée également en nommant en toutes lettres le motif général du cation (i.e. pyrrolidinium, piperidinium, etc). Pxxxx ou Nxxxx correspondent aux cations phosphonium ou ammonium substitués par des chaînes alkyles à x atomes de carbone (les chaînes alkyles sont toutefois généralement différentes, les x ne prenant pas forcément la même valeur). Dans certains cas, x est adossé à une fonction chimique, par exemple xOH pour une chaîne alcool à x atomes de carbone.

1.2.3 Les différentes catégories de LI

1.2.3.1 Les plus courants

Les cations composant les LI sont généralement des cations organiques de type « onium », imidazolium, pyridinium, ammonium, pyrrolidinium, phosphonium, sulfonium, piperidinium, etc. On remarquera que la très grande majorité d'entre eux sont des composés azotés. La Figure 1 représente la structure chimique des plus courants, portant des groupements alkyles, étiquetés ici R₁ ou R₂. Néanmoins, on trouve de nombreux LI portant des groupements R₁ et R₂ de type allyles ou contenant des fonctions éther ou alcool.

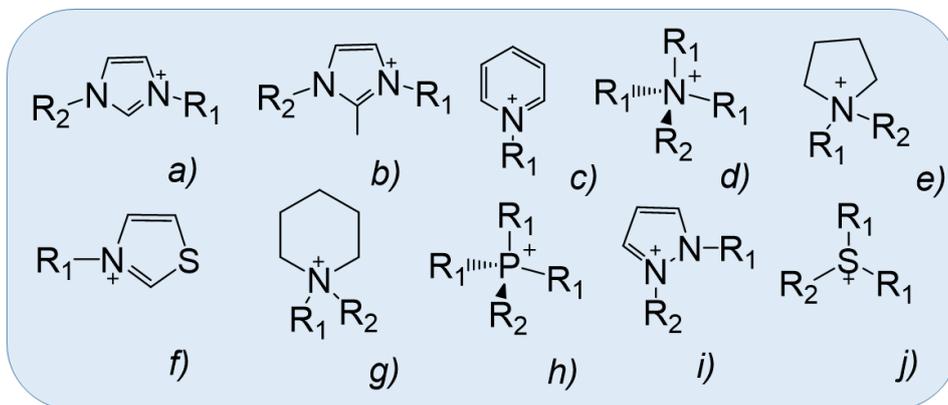


Figure 1 – Cations couramment utilisés pour préparer des LI a) N,N-dialkylimidazolium, b) méthyl-, N,N-dialkylimidazolium, c) N-alkylpyridinium, d) tétraalkylammonium, e) N,N-dialkylpyrrolidinium, f) N-alkylthiazolium, g) N,N-dialkylpipéridinium, h) tétraalkylphosphonium, i) N,N-dialkylpyrazolium, j) trialkylsulfonium.

Les anions associés à ces cations peuvent être soit inorganiques (PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , H_2PO_4^- , etc.), soit organiques (acétate, triflate, bistriflimide, dicyanamide, trifluoroacétate, etc.) (Figure 2). L'association des anions fluorés (PF_6^- , BF_4^-) avec les cations organiques, notamment imidazolium, a formé une gamme de LI très populaires. Il est néanmoins maintenant reconnu que ces anions s'hydrolysent assez facilement lorsque l'on élève la température ou en conditions acides, produisant du HF [21]. Ainsi, même si ces LI sont nettement plus stables que leurs analogues chloroaluminates, d'autres associations cations-anions sont donc aujourd'hui préférées. L'anion bistriflimide (Tf_2N^-) est un des anions les plus largement employés, du fait de sa grande stabilité et de la forte délocalisation de charge (car F est un élément très électronégatif) qui induit des viscosités faibles et des points de fusion bas.

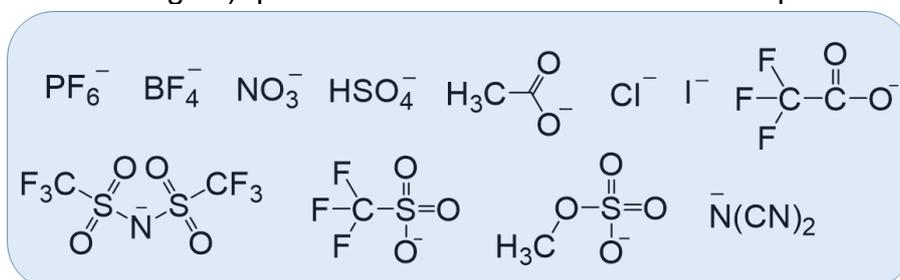


Figure 2 – Anions couramment utilisés pour la préparation des LI. (haut) de gauche à droite : hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, nitrate, hydrogénosulfate, acétate, chlorure, iodure, trifluoroacétate. (bas) de gauche à droite trifluorométhylsulfonylimide ou bistriflimide, trifluorométhylsulfonate ou triflate, méthylsulfate, dicyanamide.

Les liquides ioniques protiques (PIL) forment un sous-ensemble des LI. Ils sont très facilement préparés à partir de l'association d'un acide et d'une base, au sens de Brønsted. Le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ est un représentant de cet ensemble [4]. Ce qui distingue les liquides ioniques protiques des autres liquides ioniques appelés parfois AIL (aprotic ionic liquids) est l'occurrence d'un transfert de proton de l'acide vers la base [22, 23] (Figure 3).



Figure 3 – Formation d'un liquide ionique protique ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$) par transfert de proton.

Cela suppose la présence d'un proton labile sur le cation (donneur de proton) et d'un site accepteur de proton sur la base (anion) [22]. Il y a une très forte corrélation entre l'efficacité du transfert de proton et la différence de pKa des précurseurs base et acide. Par conséquent, il est possible que le transfert de proton ne soit pas complet, ou dit autrement que la stœchiométrie acide/base dans le PIL ne soit pas égale à 1 : 1, suggérant que des espèces moléculaires co-existent dans le PIL [23]. Cela influence particulièrement les propriétés chimiques et thermiques de ces milieux.

Les principaux fournisseurs de produits chimiques (Strem, Sigma-Aldrich/Merck, Interchim) proposent aujourd'hui des liquides ioniques dans leur catalogue, notamment les plus courants [24-26]. En France et en Allemagne, deux PME se sont spécialisées dans la fourniture de liquides ioniques et peuvent par conséquent répondre à des besoins plus particuliers [27, 28].

1.2.3.2 Les LI « fonctionnalisés »

Il est relativement aisé de modifier chimiquement et d'ajouter des fonctions chimiques sur les ions constituant les LI, notamment les cations. De ce fait, de nombreux LI « fonctionnalisés » ont été conçus et synthétisés pour une application ciblée. Nous ne pouvons pas dresser une liste exhaustive de tous les LI fonctionnalisés (ou liquides ioniques à tâche dédiée), compte tenu de la très grande variété des possibles, mais nous allons considérer brièvement quelques exemples, choisis de façon complètement arbitraire.

Un premier exemple est constitué par les liquides ioniques redox, potentiellement intéressants dans des applications électrochimiques telles que les supercondensateurs. Des espèces électroactives (ferrocène, TEMPO, anthraquinone) ont été greffées sur des cations (imidazolium, principalement) [29-31], plus rarement sur les anions (Tf_2N^-) [32], voire éventuellement à la fois sur l'anion et le cation, aboutissant à un système biredox, capable de subir à la fois une oxydation et une réduction électrochimique [33].

Des liquides ioniques chélatants ont aussi été développés pour des applications en extraction des métaux [34]. En règle générale, un groupement chimique pendant, connu pour bien complexer les métaux est ajouté sur le cation. Une classe un peu à part concerne les SIL (acronyme anglais de Solvate Ionic Liquids), originellement développée pour des applications de batteries au lithium (Figure 4) [35]. Ils sont principalement constitués d'un anion tel que ceux présentés dans la Figure 2 associé à un petit cation, Li^+ , séquestré par un solvant de type glyme (triéthylèneglycoldiméthyléther or tétraéthylèneglycoldiméthyléther). Ces liquides ioniques présentent un potentiel intéressant comme milieu réactionnel pour la synthèse organique [35]. Dans ce contexte, on peut également citer l'élaboration de LI chiraux qui sont d'intéressants solvants dans la synthèse de composés chiraux mais également comme phase stationnaire dans les techniques de séparation chromatographiques [36].

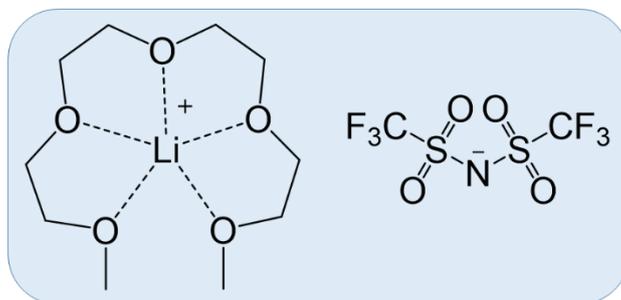


Figure 4 - Exemple de SIL : LI-glyme bistriflimide

Une dernière catégorie remarquable correspond aux liquides magnétiques et/ou

luminescents [37-40]. Ils associent le plus souvent un cation de type imidazolium ou phosphonium avec un anion dérivé d'un complexe magnétique et/ou luminescent (FeCl_4^- , FeBr_4^- , $\text{Dy}(\text{SCN})_6^{3-}$, par exemple) [41-43]. Plus rarement le cation porte un complexe luminescent [44]. Il existe un seul exemple de LI magnétique purement organique [45].

On le voit, ces LI « fonctionnalisés » constituent une classe relativement sophistiquée nécessitant des étapes de synthèses plus coûteuses en temps et en matières premières que les LI « courants ». De plus, dans l'absolu, cette distinction entre LI « courants » et « fonctionnalisés » nous paraît discutable, quand bien même elle est jugée parlante et pratique par ceux qui l'utilisent. En effet, tous les LI, même les plus courants, présentent des propriétés physico-chimiques particulières (densité, viscosité, solubilité/miscibilité à d'autres solvants etc.) qui peuvent être vues comme des fonctionnalités. En particulier, des LI très communs et commerciaux, tels les imidazolium- Tf_2N^- ou $-\text{Cl}^-$, utilisés purs, se sont révélés être de bons extractants pour certains ions métalliques, une fonctionnalité recherchée activement dans le domaine du recyclage des métaux, et qui n'était pas perçue au départ pour ces LI jugés très banals. Inversement, tout LI fonctionnalisé, s'il est pertinent pour une application ou une autre, a vocation à devenir classique, courant, voire commercial.

1.2.3.3 Les LI biosourcés

Le label « solvant vert » des liquides ioniques a été assez rapidement remis en cause du fait de leur coût assez élevé et de leur toxicité, point sur lequel nous reviendrons dans le paragraphe 3.7 [46]. Dans ce contexte, les matières premières et les protocoles mis en jeu dans leur synthèse constituent également des points d'intérêts. Les LI sont majoritairement produits à partir de matières premières issues des produits pétroliers. Pour concilier aspects environnementaux et coût tout en conservant la remarquable modularité de ces solvants, des LI biosourcés ont été développés dès le milieu des années 2000 [47]. Ces LI sont produits à partir d'acides organiques, de sucre (glucose, fructose) ou d'acides aminés. Les acides aminés utilisés en tant que cations peuvent donner lieu à des LI entièrement biosourcés lorsqu'ils sont associés à des anions tels que les nitrates ou les saccharinates [48]. Un autre intérêt des acides aminés est leur capacité à incorporer des centres chiraux permettant de former des LI chiraux biosourcés [49]. Néanmoins, le cholinium est le cation star incontesté dans ce domaine [46]. Ce succès s'appuie sur le faible coût et la haute disponibilité de l'hydroxyde de cholinium, qui combiné à des acides, par exemple des acides organiques biosourcés permet de produire des LI très facilement et sans sous-produit autre que l'eau. On peut également mentionner que des produits naturels (par exemple nicotine, α -pinène, (3R)-citronellol) ont été employés pour synthétiser des LI chiraux [46].

Il convient de noter que bien que synthétisés à partir de matières premières renouvelables ou naturelles, les LI biosourcés ne sont pas tous forcément (plus) verts pour autant. D'une part la synthèse de ces composés peut impliquer de nombreuses étapes et nécessiter l'utilisation de quantité de solvants/réactifs peu vertueux du point de vue de l'empreinte écologique. D'autre part, bien que biosourcés, certains LI peuvent présenter des toxicités et /ou une faible biodégradabilité qui ne les distingueraient plus guère de leurs alternatives traditionnelles.

2 Synthèse et purification

2.1 A-t-on amélioré les techniques de synthèse ?

Dans la littérature, il sera facile de trouver de nombreux exemples de protocoles pour la synthèse des LI. Nous n'allons bien évidemment pas tous les recenser, d'autant que certains d'entre eux seront très spécifiques aux LI visés, par exemple pour les LI

« fonctionnalisés ». Dans ce qui suit, nous allons plutôt mettre en avant les grandes méthodologies de synthèse.

2.1.1 Voie classique

La voie la plus courante pour la synthèse des LI est une synthèse en deux étapes, commençant par la préparation du cation par quaternarisation (ou alkylation) suivie par un échange d'anions [50]. La quaternarisation d'une amine tertiaire ou d'une phosphine par un halogénure d'alcane est une réaction de substitution nucléophile conduisant à la formation d'un cation ammonium quaternaire ou phosphonium alkylé. L'halogénure devient alors le contre-ion. Un exemple, très classique, est représenté Figure 5 concernant la préparation du bromure de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium, $[C_1C_4im][Br]$. Dans cet exemple, le méthylimidazole est quaternarisé par du bromobutane en excès. L'excès de bromobutane permet d'assurer une réaction quantitative tout en servant de solvant. Toutefois, il est également possible d'effectuer cette réaction dans un solvant polaire (acétonitrile, méthanol). Ce procédé peut s'avérer plus propre, notamment lorsque les réactifs sont solubles dans ces solvants mais pas le produit visé.

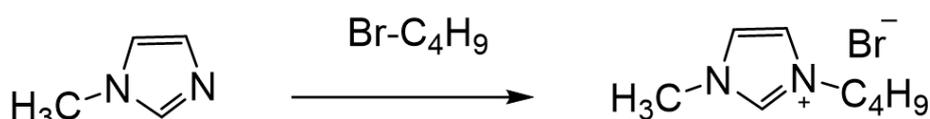


Figure 5 – Synthèse de $[C_1C_4im][Br]$

Les conditions expérimentales, principalement température et temps de réaction, vont dépendre de la nature du précurseur du cation, de la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'halogénure. Plus la chaîne alkyle est longue, plus le temps de réaction sera long pour aboutir à une réaction quantitative. La réactivité des halogénoalcanes augmente en fonction de l'halogénure selon $Cl < Br < I$. Pour diminuer le temps de réaction, le mélange réactionnel est généralement chauffé en fixant la température légèrement en dessous du point d'ébullition de l'halogénoalcane afin d'éviter la formation d'impuretés par décomposition thermique (vrai surtout dans le cas des points d'ébullition les plus élevés). Les temps de réaction seront plus courts avec les bromoalcanes qu'avec les chloroalcanes. Les iodoalcanes nécessitent des températures basses et des temps de réaction courts car l'iodure est un excellent groupe partant. Néanmoins, il est également photoactif, ce qui peut être gênant lors de la purification du LI. Pour cette raison, ils sont généralement évités. On peut noter que les fluoroalcanes ne peuvent pas être utilisés pour ces réactions à cause de la très grande robustesse de la liaison C-F.

En règle générale, l'halogénure n'est pas l'anion désiré et une réaction d'échange d'anion suit la quaternarisation. Cet échange peut s'effectuer selon une réaction de métathèse en présence d'un sel formulé à partir de l'anion visé. Le schéma général est présenté Figure 6, le LI étant figuré comme $[cation^+][anion^-]$. Le choix du solvant pour effectuer cette réaction de métathèse est motivé par des considérations variables, et l'on cherche soit à faire précipiter MX, soit au contraire à le solubiliser dans le milieu pour le séparer du LI. Par exemple, on effectuera cette réaction dans l'eau avec $LiTf_2N$ et le chlorure de 1-méthyl-3-butyl-imidazolium, le LI formé $[C_1C_4im][Tf_2N]$ est hydrophobe et démixera spontanément pendant que $LiCl$ restera en solution dans l'eau. Cette voie de synthèse est fort simple et permet d'utiliser des réactifs bon marché et très disponibles (halogénoalcanes) mais il est assez difficile de se débarrasser complètement des halogénures résiduels, comme on le verra plus loin.

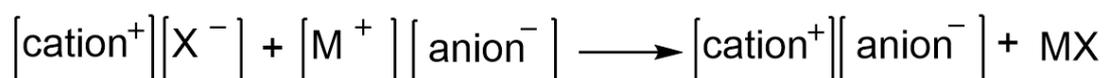


Figure 6 – Schéma général de la métathèse

Une autre voie en deux étapes, également peu onéreuse et qui n'utilise pas d'halogénures, a été décrite. Elle produit des précurseurs de LI à base de carbonate, qui sont ensuite neutralisés par un acide de Brønsted dont la base conjuguée est l'anion ciblé. La Figure 7 illustre cette approche pour la synthèse de tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, [C₁C₂im][BF₄]. Toutefois, cette voie de synthèse pose également des problèmes de purification dus à la présence de résidus de l'acide, notamment lorsque la conversion n'est pas complète.

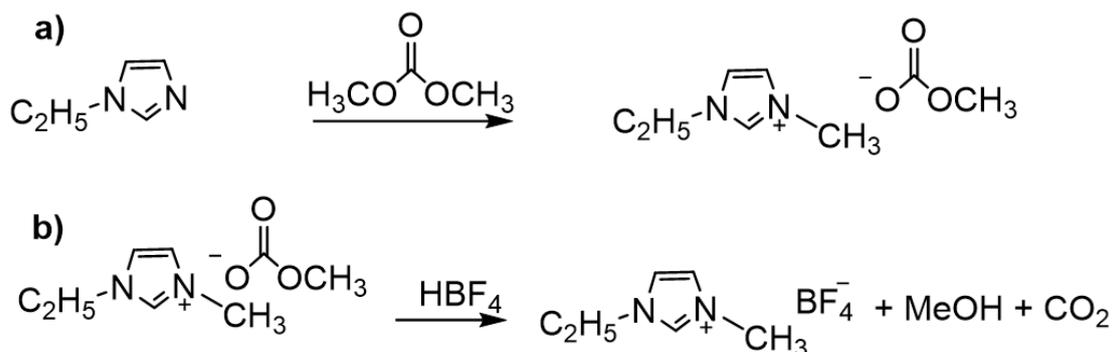


Figure 7 – Synthèse de [C₁C₂im][BF₄] à partir d'un sel de méthylcarbonate

L'utilisation d'une résine échangeuse d'ions peut s'avérer très avantageuse pour effectuer la réaction de métathèse ou la réaction de neutralisation par l'acide, et permet d'obtenir des LI exempts de résidus d'halogénures ou d'acide. Toutefois, cette méthode est bien évidemment plus coûteuse (coût de la résine) et plus chronophage car plusieurs passages sur la résine sont souvent nécessaires pour obtenir une bonne conversion.

Dans certains cas, l'alkylation peut idéalement conduire au LI en une seule étape, en faisant réagir une base (précurseur du cation) avec un agent alkylant comme le méthyltriflate ou le diméthylsulfate (Figure 8).

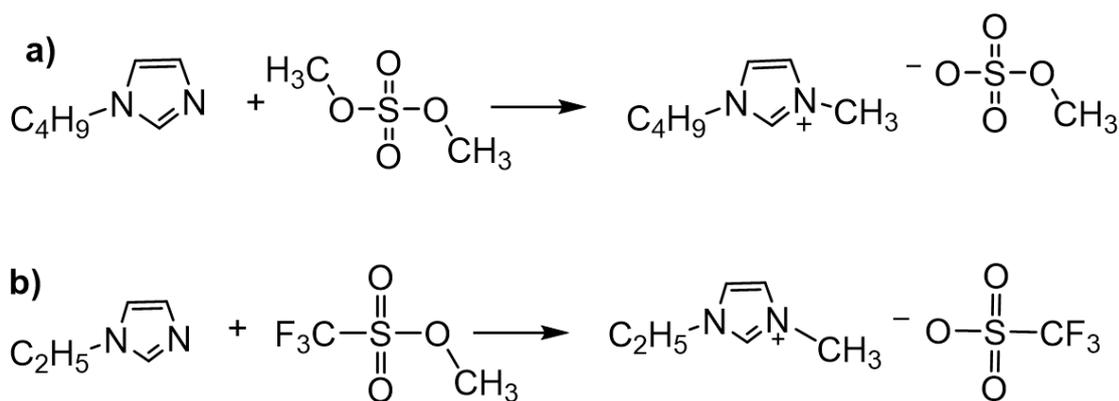


Figure 8 – Synthèse par alkylation en une étape de [C₁C₄im][CH₃SO₄] (a) et de [C₁C₂im][CF₃SO₃].

Toutes ces stratégies de synthèse sont surtout efficaces à l'échelle du laboratoire. Des technologies un peu plus robustes ont été mises en œuvre afin de réduire les temps de synthèse et les quantités de réactifs nécessaires tout en améliorant la pureté des LI. Elles visent des procédés d'intensification dans la synthèse des LI et donc une réduction de leur coût.

2.1.2 Flux continu

La synthèse en flux continu tire avantage de l'utilisation de micro-réacteurs, dans lesquels le temps de réaction est contrôlé par le débit d'apport des réactifs. Les micro-réacteurs présentent de nombreux avantages comparés aux procédés traditionnels, un rapport volume-surface élevé associé à un transport de chaleur et de matière nettement améliorés. Ce procédé s'est montré particulièrement pertinent dans les réactions d'alkylation/quaternarisation [51-53]. Il est possible de chauffer le mélange réactionnel très rapidement et à des températures élevées sur de courtes périodes de temps. Cela réduit de fait le temps de résidence des réactifs et rend la synthèse plus efficace. Le temps de réaction est alors considérablement diminué et les produits sont obtenus avec un très bon degré de pureté. Par exemple, la synthèse du très classique $[C_{1}C_{4}im][Br]$ peut être effectuée dans un microréacteur en flux sous une pression de 1-2 bars en 48 min avec une température de 85 °C et 38 min avec une température de 105 °C. Pour comparaison, le même rendement de produit est obtenu en 19 h avec un réacteur traditionnel pour lequel la température sera limitée à 48°C sous les mêmes pressions [52]. On voit donc tout l'intérêt de ce procédé pour la production des LI à plus large échelle et donc la réduction des coûts, comme évaluée par Thomas Welton et ses collaborateurs [54].

Il faut tout de même indiquer que ce procédé ne peut pas s'appliquer à tous les LI, notamment ceux pour lesquels la réaction d'alkylation est particulièrement exothermique. Un exemple décrit par H. Löwe et ses collègues concerne l'alkylation du méthylimidazole par le trifluorométhylsulfonate qui nécessite alors un temps de réaction très long afin de garder la réaction sous contrôle [51]. Néanmoins, dans de très nombreux autres cas, la synthèse en flux continu reste particulièrement intéressante.

2.1.3 Sonochimie

La synthèse de LI par sonochimie a été testée avec succès et permet de diminuer considérablement les temps de réaction [55]. Cette technique d'activation a été tout d'abord mise à profit dans les réactions d'alkylation/quaternarisation en l'absence de solvants [56, 57]. Par exemple, en utilisant un bain à ultrasons, la quaternarisation du méthylimidazole avec une série de bromoalcane (bromopropane, bromobutane, bromohexane, bromooctane) s'effectue avec un rendement supérieur à 90 % en 2 heures, alors que ce rendement (après 2 heures) est nul lorsque la synthèse est effectuée de manière traditionnelle [56]. L'activation par ultrasons permet de chauffer les réactifs et d'initier la réaction. Un autre intérêt est que les ultrasons permettent un mélange optimal du milieu réactionnel, aspect particulièrement avantageux dans des mélanges visqueux. Par exemple, lorsque l'on additionne le méthylimidazole et le chloro- ou le bromo-butane, le mélange obtenu est parfaitement homogène en début de réaction, mais, dès que le liquide ionique commence à se former, il tend à démixer du milieu et fait apparaître une deuxième phase, rendant le mélange hétérogène et nettement visqueux. L'agitation mécanique traditionnelle est alors beaucoup moins efficace que les ultrasons, ce qui contribue à augmenter le temps de réaction. Par la suite, il a été montré que l'activation aux ultrasons permettait également d'accélérer la réaction de métathèse d'anions [57, 58], jusqu'à proposer une méthodologie de synthèse permettant de réaliser la synthèse de LI en une seule étape couplant quaternarisation et métathèse grâce à l'activation par ultrasons [59].

2.1.4 Microondes

L'activation par irradiation micro-onde est encore plus efficace que la sonochimie, réduisant drastiquement le temps de réaction, à peine quelques minutes pour effectuer une quaternarisation là où il faut plus de 5 h pour une synthèse traditionnelle [60, 61]! L'activation micro-onde est cependant une technique qu'il faut brider un peu compte

tenu de la puissance de l'irradiation si l'on veut éviter de carboniser le milieu réactionnel. Après des premiers essais montrant la dégradation des réactifs et produits en cas d'irradiation trop poussée et/ou continue [60], les chercheurs ont limité la puissance, le temps d'irradiation (méthodes intermittentes associées à de l'agitation mécanique) et préférentiellement utilisé des fours micro-onde multimode dédiés à la synthèse [55]. Alors que la sonochimie se base sur le phénomène physique de cavitation permettant un chauffage et surtout un mélange optimal du milieu réactionnel, l'activation micro-ondes conduit à un chauffage rapide et très efficace des molécules selon deux mécanismes principaux : i) la rotation des dipôles, dans laquelle le solvant ou les réactifs possédant une forte constante diélectrique essaient de s'aligner avec la composante électrique oscillante du champ électromagnétique des micro-ondes, ii) la conduction ionique dans laquelle le champ électrique dû aux micro-ondes génère le mouvement des ions du milieu. Les LI sont donc des candidats idéaux pour ce genre d'activation, et absorbent fortement les micro-ondes. L'efficacité du chauffage s'accroît au fur et à mesure de la formation du LI lors de la réaction du fait de l'augmentation de la polarité du milieu réactionnel. La synthèse de LI assistée par micro-onde est donc particulièrement efficace grâce à ce chauffage très performant [62, 63]. Cependant, une agitation efficace est nécessaire pour en tirer pleinement parti et, à ce titre, la combinaison sonochimie/micro-ondes représente une association idéale pour synthétiser rapidement et proprement des LI [59]. Comme dans le cas de la synthèse en flux, il n'est en effet pas nécessaire d'utiliser de large excès d'halogénoalcanes pour la réaction de quaternarisation, limitant ainsi à la fois les déchets ou sous-produits de la réaction et la quantité de solvants nécessaire à leur purification [61].

2.2 Purification des LI

La purification des LI est une étape importante et reste probablement un verrou majeur dans la production des liquides ioniques [50]. Un premier point de discussion concerne le niveau de pureté requis des LI. En première approche, on peut estimer que cela va dépendre de l'application visée. Par exemple la présence d'ions halogénures résiduels issus de la quaternarisation peut impacter les propriétés de l'électrolyte dans une application électrochimique, de même que l'eau qui diminue fortement la fenêtre électrochimique du LI. Certaines réactions de métathèse utilisent des sels d'argent, et les résidus d'ions Ag^+ peuvent avoir un effet délétère sur du matériel biologique à cause de leurs propriétés anti-bactériennes. La présence d'eau en faible quantité (3 à 5 % en masse) dans des liquides ioniques hydrophiles inhibe la dissolution de la lignocellulose issue de *Miscanthus* [64].

En réalité, la présence d'impuretés dans les LI, même en très faible quantité, a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques des LI, viscosité, densité, point de fusion, diffusion d'espèces électroactives, etc. [65, 66]. C'est une des raisons qui explique les apparentes divergences dans les valeurs des données physico-chimiques décrites dans la littérature. Il est donc particulièrement important, non pas forcément d'utiliser le LI avec le plus haut degré de pureté, mais à défaut d'identifier et mentionner systématiquement la présence d'impuretés dans ce LI.

Pour éviter les impuretés issues des réactifs de départ, il est recommandé de les purifier soigneusement avant de les utiliser. Par exemple, on distillera le méthylimidazole juste avant de l'engager dans la réaction de quaternarisation. De même si l'on utilise un acide dans la voie de synthèse, il est préférable de procéder préalablement à son titrage précis pour pouvoir contrôler strictement la stœchiométrie de réaction et limiter ensuite la présence d'impuretés acides résiduelles.

Les LI à base d'halogénures sont souvent des précurseurs d'autres types de LI et il est préférable de les recristalliser avant de les engager dans une métathèse. Cette recristallisation n'est pas toujours possible et de multiples lavages avec des solvants organiques peuvent également venir à bout de la contamination par les réactifs de

départ n'ayant pas réagi. Dans les deux cas, il s'agira ensuite de se débarrasser des résidus de solvants organiques, le plus souvent par un séchage sous vide en chauffant très peu pour éviter toute dégradation thermique, elle-même génératrice d'impuretés. Une analyse par spectrométrie RMN (1 mol% en limite de détection) et par chromatographie permet de contrôler l'absence de réactifs de départ.

Cependant, même en ayant pris soin de purifier tous les réactifs, le LI final devra subir une ou plusieurs étapes de purification. A ce stade ultime, les impuretés les plus courantes mais aussi possiblement les plus problématiques sont les résidus de sels (MX) produits lors de la métathèse ou les traces acides (selon la voie de synthèse choisie) et l'eau. Les sels MX sont classiquement formés d'halogénures.

Pour les deux premiers indésirables, des étapes d'élimination par lavages à l'eau ultrapure et/ou de filtration sur silice ou sur alumine (basique ou neutre) sont nécessaires. Pour qualitativement juger de l'efficacité des lavages, des mesures de pH (impuretés acide) ou des tests à base de nitrate d'argent (impuretés MX) sur les eaux de lavage sont faciles à mettre en œuvre. Il s'agit alors d'effectuer des lavages jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre ou jusqu'à ce que l'on n'observe plus la précipitation caractéristique des complexes Ag-halogénures en présence de nitrate d'argent. Toutefois, si les mesures de pH sont relativement efficaces avec des LI hydrophobes, ce n'est pas le cas avec des LI hydrophiles car ceux-ci ne conduisent pas toujours à un pH neutre en solution dans l'eau. Quant au test au nitrate d'argent, il n'est pas très spécifique et guère sensible. Une mesure quantitative plus fiable pourra être réalisée soit par chromatographie ionique (limite de détection < 10 ppm) soit par électrode à sélectivité ionique (Na^+ et Cl^-) [65]. Si l'on vise des applications pour lesquelles la présence d'impuretés acides ou des résidus de sels MX est particulièrement nocive, même à l'état de traces, il est nettement préférable de sélectionner des voies de synthèse qui s'affranchiront complètement de ces espèces.

Enfin, l'eau est une impureté très singulière dans les LI car elle peut interagir avec les anions du LI, soit sous forme libre via des liaisons hydrogène soit sous forme d'agrégats dans le cas des anions présentant une forte basicité (nitrate, trifluoroacétate) [67, 68]. La structure spécifique des LI composés de nanodomains a également un impact sur l'état moléculaire de l'eau dans le LI donnant lieu par exemple à des états discrets de molécules d'eau confinées [69]. Du point de vue plus macroscopique, la présence d'eau dans les liquides ioniques à base de PF_6^- et BF_4^- favorise leur dégradation par hydrolyse. Sans aller jusqu'à la dégradation, l'eau modifie significativement les propriétés physico-chimiques des LI [66, 70]. Le séchage des LI est assez facile à réaliser soit par chauffage modéré sous le vide d'une pompe à palette, soit par la méthode « freeze-thaw », tout aussi efficace que la précédente mais beaucoup plus rapide. Tous les liquides ioniques, même ceux réputés hydrophobes sont capables d'absorber de l'eau, simplement en conditions ambiantes, et ce, très rapidement (quelques heures). Il est donc particulièrement laborieux de manipuler des LI exempts d'eau, à moins de disposer d'une boîte à gants. Cet aspect a conduit à des développements inattendus dans certains sujets de recherche. Plutôt que de chercher à éliminer l'eau, l'eau a été ajoutée délibérément dans les LI pour former des mélanges présentant des propriétés de solvation très intéressantes, notamment pour les protéines [71, 72].

2.3 Recyclage des liquides ioniques

Les LI sont des composés précieux, du fait de leurs propriétés et de leurs coûts encore trop souvent prohibitifs. Par ailleurs, les préoccupations environnementales, exprimées notamment à travers la directive REACH, imposent des limitations de plus en plus drastiques [73] quant aux rejets industriels et les liquides ioniques ne font pas exception. Longtemps, la seule solution proposée a été une distillation, qui permet de recueillir les LI, non volatils. Toutefois, cette méthode a un coût énergétique et

environnemental certain et ce n'est qu'une méthode générique, qui n'est pas forcément applicable à tous les cas particuliers que l'on peut rencontrer. Il est plus exact d'admettre que le recyclage des LI est une question délicate, de loin non résolue et que beaucoup de propositions, n'ayant pas été évaluées à l'aune des coûts énergétiques et environnementaux, restent donc discutables. Quelques exemples qui illustrent ces difficultés sont rapidement exposés ci-dessous.

Dans le cas de l'extraction liquide-liquide, la phase LI se retrouve chargée en ions métalliques et le recyclage du LI se double de la question de la récupération des éléments métalliques sous une forme exploitable (sels, oxydes etc.). On trouvera dans [74] une tentative de recyclage par l'emploi de solvants organiques (acétone et éthanol en mélange 1/1 v/v) qui permettent la précipitation des ions métalliques mais là encore, le LI est recyclé après une étape d'évaporation des solvants et aucune étude comparative des coûts économiques et environnementaux n'est menée. La précipitation d'ions métalliques par ajout d'acide oxalique à la phase LI, à condition qu'elle ne contienne pas aussi de l'acide qui limite la formation de l'ion oxalate précipitant, semble plus appropriée. Cependant, l'effet à long terme de la présence d'acide oxalique n'ayant pas réagi dans le LI n'a pas été étudié [75]. Par ailleurs, selon les caractéristiques du précipité (taille, notamment), la centrifugation et/ou la séparation par filtration sur (micro)membrane du précipité peut être plus ou moins aisée, problème auquel viennent s'ajouter les inconvénients liés à une viscosité possiblement élevée [76]. Une autre méthode consiste à nettoyer le LI des ions métalliques qu'il a extrait en le mettant en contact avec une phase aqueuse contenant un complexant puissant, typiquement l'EDTA [77], ce qui, là encore, pose des questions de pollution de la phase aqueuse résiduelle.

Les techniques d'analyse de cycle de vie (ACV) sont indispensables pour évaluer la qualité environnementale d'un procédé de recyclage du LI et ces méthodes doivent être étendues à l'intégralité du procédé dans lequel intervient le LI. En effet, les modes de synthèse des LI peuvent être très pénalisants pour l'impact environnemental, alors même que l'emploi d'un LI présente de nombreux avantages en termes de toxicité aux travailleurs, par exemple [78]. Malheureusement, les sociétés chimiques vendant des LI sont relativement peu disertes sur leurs modes de synthèse réels pour des raisons de secret industriel bien compréhensibles, ce qui ne facilite pas l'établissement d'un calcul d'impact environnemental. De même, le mode de gestion du LI une fois qu'il a atteint la case « déchets » ne doit pas être négligé, notamment lorsque ce dernier comporte les atomes F, P ou S dans sa structure chimique. On trouvera dans l'excellent article de Maciel et collaborateurs une analyse critique de ces questions pour les LI [79] tandis qu'une revue récente fait le point sur les LI et d'autres solvants « verts » [80].

3 Principales propriétés physico-chimiques

3.1 Banques de données physico-chimiques

Compte tenu du nombre de LI disponibles, il y a eu plusieurs initiatives pour offrir en consultation gratuite des bases de données regroupant les propriétés physico-chimiques. La plus connue est celle du NIST (<https://ilthermo.boulder.nist.gov/>), plus spécialement axée sur les données thermodynamiques. On trouvera aussi des données plus réduites sur les sites des principales sociétés vendant des LI, et qui correspondent au catalogue de ces sociétés. Enfin, la banque de données de Dortmund n'est accessible que sous prise de licence (<http://www.ddbst.com/ddb.html>).

Toutefois, l'attention est attirée sur le fait qu'en général aucune analyse critique des données compilées n'est effectuée par les administrateurs de ces bases, ce qui laisse accessibles des valeurs quelques fois fortement incohérentes entre plusieurs sources. On trouve aussi de nombreux doublons.

3.2 Effet des principales impuretés

Comme pour tout autre composé chimique, la présence d'impuretés dans un LI peut affecter les valeurs des propriétés physico-chimiques. Il est donc un peu étonnant que l'effet des impuretés ait été peu pris en compte au tout début des années 2000, lorsque la communauté scientifique s'est attelée à la mesure aussi systématique que possible des propriétés générales des LI, comme la viscosité, la densité, la température de fusion *etc.*, malgré un article resté célèbre [65] qui montrait des effets spectaculaires des deux impuretés majeures des LI, l'eau et les ions chlorure, sur la viscosité et la densité. Depuis 20 ans, heureusement, la leçon a porté et les mesures actuelles sont assorties d'un luxe toujours plus grand de précautions pour garantir une pureté maximale d'échantillons synthétisés pour la circonstance. A l'inverse, il est de notoriété publique que bien des LI, notamment les phosphonium, présentent des taux d'impuretés très variables d'un producteur à un autre. Ainsi, la plus grande prudence doit être de mise lorsque l'on se réfère à des données un peu anciennes où pour lesquelles les modes de purification et de séchage des échantillons ne sont pas mentionnés. La variabilité d'une valeur d'un article à un autre peut également être due à des aspects techniques, en particulier quand des systèmes de chauffage sont impliqués, qui sont difficiles à contrôler à haute température ou encore à la méthode de traitement des données.

Une initiative qui mérite d'être saluée est celle de l'IUPAC qui a coordonné une opération d'intercomparaison de techniques et de mesures pour un LI de référence, le $[C_1C_6im][Tf_2N]$. Ceci a permis à l'IUPAC de publier des valeurs de référence pour ce LI, avec leurs incertitudes associées, accompagnées de recommandations sur les méthodes de mesures et les techniques à privilégier [81, 82]. La comparaison avec des valeurs publiées en dehors de cette opération montre clairement que la plus grande part des divergences entre données provient de la quantité d'eau variable des échantillons. De ce fait, dans les sections suivantes, nous ne reprendrons pas systématiquement la mise en garde concernant l'effet des impuretés mais nous présenterons les grandes tendances des diverses propriétés retenues pour cette revue.

3.3 Domaine de phase liquide, transition vitreuse, fusion, décomposition

Les trois raisons principales qui font que les LI sont liquides à des températures bien plus basses que celles des autres sels comme NaCl ou KCl sont la très grande différence de taille entre les deux ions du LI, la forte asymétrie de l'un d'entre eux au moins (le plus souvent, le cation) et enfin la flexibilité générale des deux ions. Ces aspects sont défavorables à la formation d'une phase ordonnée donc d'un solide cristallin [83].

La température de fusion, T_f , qui est centrale à la définition usuelle des LI, est probablement la propriété la plus discutée et la plus difficile à cerner. Les raisons en sont essentiellement expérimentales. En effet, les LI ont une forte tendance à la surfusion, pour des plages allant jusqu'à 200°C, et il n'est pas rare de découvrir qu'un LI a cristallisé subrepticement. Par ailleurs, pour beaucoup de ces composés à longues chaînes, plusieurs polymorphes peuvent coexister, ce qui pose un problème pour définir « la » température de fusion. Enfin, dans certaines publications, la distinction entre la température de transition vitreuse, T_g , et la température de fusion n'est pas claire. Rappelons que la température de fusion signe le passage de l'état solide cristallin à l'état liquide, tandis que la température de transition vitreuse correspond à l'apparition d'un solide amorphe. Un juste plaidoyer pour une standardisation des mesures de température de fusion se trouve dans [84]. Il est donc recommandé [85] de mesurer T_f et T_g par DSC [85], en chauffant l'échantillon plutôt qu'en le refroidissant, avec des rampes de températures aussi faibles que possibles car les cinétiques des transitions à l'état solide peuvent être lentes, et enfin d'effectuer

plusieurs cycles. Toutes ces précautions n'ont pas toujours été suivies par les auteurs, ce qui conduit à des différences dans les valeurs reportées qui peuvent aller jusqu'à presque 40°C [86]. De toute façon, la valeur de T_g dépend très fortement de l'historique de chauffe de l'échantillon et n'est pas une donnée thermodynamique. Le comportement thermique des LI peut être particulièrement complexe, avec par ordre croissant des températures, une transition solide-solide donnant un cristal métastable, la fusion de celui-ci pour passer à un cristal stable et enfin une vraie température de fusion. La vitesse de balayage en température lors de l'acquisition des données de DSC peut avoir un fort impact sur les valeurs de transition entre états solides, tandis que la température de fusion n'est pas affectée. On trouvera dans [85] des exemples de thermogrammes pour les trois cas de figure les plus fréquents (LI avec seulement une transition vitreuse ; LI avec un état solide cristallin obtenu en baissant la température et une fusion observée en augmentant la température ; LI ne cristallisant pas lorsque l'on baisse la température mais ayant une transition vitreuse puis une cristallisation froide et enfin une fusion lorsqu'ils sont chauffés). L'effet de la vitesse et du sens de balayage en température sur la détermination des différentes phases solides d'un LI à cation pyrrolidinium est présenté dans [87].

L'intérêt des LI ne réside pas uniquement dans une température de fusion basse. La grande plage de stabilité thermique et la faible volatilité qui les caractérise en général sont aussi des atouts décisifs. Les mesures de pression de vapeur saturante des LI sont rares dans la littérature car ces données sont délicates à obtenir. Pour les LI $[C_1C_nim][Tf_2N]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12$) le logarithme de la pression de vapeur saturante décroît linéairement en fonction de $1/T$ sur la gamme 445-490 K [88]. Les pressions de vapeur saturante mesurées sont faibles, entre 8×10^{-3} Pa et 0,16 Pa. Dans la gamme de température où les LI sont liquides et stables thermiquement, la détermination de leur capacité calorifique molaire à pression constante, C_p , se fait essentiellement par DSC. Cette donnée est importante pour évaluer leur intérêt comme fluide caloporteur, par exemple. Les données récoltées pour 102 LI différents indiquent que les valeurs de C_p varient entre 200 et 1300 J K⁻¹ mol⁻¹ à $T = 298$ K [89]. Ces valeurs limites de C_p ne sont pas dépassées sur un échantillon plus restreint de 19 LI dans la gamme de température 200-660 K [90]. Un point intéressant signalé dans ces deux publications est que la quantité C_p/V , où V est le volume molaire du LI, semble une constante à une température donnée, quel que soit le LI considéré. Enfin, C_p/V est une fonction linéaire faiblement croissante de la température.

Les LI, le plus souvent, se décomposent avant de bouillir, si bien que la température d'ébullition est majoritairement inconnue et que l'on trouve plus facilement des valeurs de température de décomposition, obtenues par ATG. Toutefois, la vitesse de chauffe de cette technique (typiquement, 10°C/min en continu ou des plages de température stable pendant trois heures avant un incrément en température à 20°C/min) a un fort impact sur la dégradation des LI [91]. Les auteurs se basent donc plutôt sur deux températures, T_{onset} et $T_{0,01,10h}$, pour qualifier la plus ou moins grande stabilité thermique des LI. T_{onset} est classiquement déterminée comme l'intersection entre le plateau haut de la courbe d'ATG et la pente de la perte de masse, dans des expériences où la température est augmentée de façon régulière. On trouvera une compilation de valeurs dans [92]. En revanche, $T_{0,01,10h}$ correspond à la température pour laquelle on observe une perte de masse de 1% en dix heures de chauffage continu mais d'autres valeurs de pourcentage et de durée peuvent être retenues. Il n'est pas rare de constater que $T_{0,01,10h}$ est inférieure à T_{onset} de 100 °C ou plus. Pour fixer les idées, signalons que $[C_1C_{2im}][BF_4]$ est caractérisé par $T_{onset} = 455$ °C mais que sa vitesse de dégradation atteint déjà 1,37% en masse par heure à 200 °C [92]. La mesure de T_{onset} étant très dépendante de nombreux facteurs expérimentaux (masse de l'échantillon, nature et flux du gaz, notamment), il est préférable de se baser sur $T_{0,01,10h}$ pour avoir une idée de la stabilité thermique, sans oublier que si le LI est

volatil, la perte de masse induite n'est pas forcément le signe d'une dégradation thermique. A l'inverse, des études très poussées sur des LI contenant une fonction C≡N dans l'anion et un cation imidazolium ont mis en évidence la formation de résidus de dégradation solides, conduisant à une perte de masse inférieure à 100% par vaporisation [93]. Pour les LI étudiés dans ce travail, les phénomènes de vaporisation vraie et de décomposition thermique sont concomitants mais d'importance relative variable selon les structures chimiques. Enfin, des schémas de décompositions sont proposés, comprenant la formation de carbènes et l'élimination de groupes alkyles mais bien d'autres mécanismes sont possibles [92].

3.4 Densité

Dans cette section, nous n'aborderons que la densité des LI à l'état liquide. A 25°C (≈ 300 K), les densités relevées varient approximativement entre 1,1 g.cm⁻³ et 1,6 g.cm⁻³, que ce soit pour des pyrrolidinium, pyridinium, pipéridinium, imidazolium ou ammonium avec divers anions [94-98]. En revanche, les LI avec des cations phosphonium présentent la plupart du temps des densités sensiblement inférieures à 1, avec les séries [P_{888n}][Cl] (n variant de 3 à 14, sauf 11 et 13) et [P_{4444n}][Cl] (n = 1, 6, 8 et 12) affichant des densités comprises entre 0,84 et 0,90 pour T variant de 293 K à 363 K [99, 100]. Pour la série [P_{888n}][Cl], un léger effet pair-impair a été suspecté par les auteurs mais les variations observées sont faibles et trop peu de mesures de ce type existent dans la littérature pour être totalement affirmatif. Les LI saturés en eau ne présentent pas des densités très différentes, par exemple de 1,4431 g.cm⁻³ pour [C₁C₄im][Tf₂N] sec à T = 293 K et 1,4279 g.cm⁻³ pour ce même LI saturé en eau, à la même température [95]. Les publications récentes n'ont pas apporté de nouveaux LI avec des valeurs de densité nettement inférieures à cette limite actuelle de 0,84 g.cm⁻³. En revanche, il est possible de synthétiser des LI de densité nettement supérieure, jusqu'à 3,46 g.cm⁻³ (à T = 100°C) pour [C₁C₄im][Bi₂Brl₆] [101], probablement le record actuel.

Dans tous les cas, la densité diminue faiblement lorsque la température augmente. Ainsi, sur une plage allant environ de 280 K à 390 K, les valeurs de densité ne sortent pas significativement de ces extrêmes, même si le LI [C₁C₈im][BF₄] affiche une densité légèrement inférieure à 1,1 g.cm⁻³ pour T > 350 K [102].

Quelques groupes ont mesuré des densités, notamment pour quelques LI de type phosphonium, en fonction de la pression, sans dépasser 200 MPa et sur la gamme restreinte de températures 298 – 323 K (pour un tableau récapitulatif de ces mesures, cf. [103]). On notera également des valeurs de densité sur une gamme de températures plus large (293 – 393 K) mais de gamme de pressions plus réduite (0,10 – 35 MPa). Tous ces résultats confirment des valeurs de densité dans la gamme 1,1 – 1,6 g.cm⁻³ quelles que soient les conditions de T et P explorées, à l'exception de [C₁C₄im][OcSO₄] qui atteint 0,964 g.cm⁻³ pour T = 473 K et P = 10 MPa [103]. Ces diverses mesures montrent, comme on devait s'y attendre, que la densité augmente lorsque la pression augmente [94]. Entre 0 et 200 MPa, l'augmentation de la densité est de l'ordre de 10%.

Les variations en fonction de T (P fixée) sont le plus usuellement décrites comme linéaires dans la plage de température étudiée mais on trouvera plusieurs autres modèles semi-empiriques plus ou moins complexes pour décrire la variation de densité avec T dans [102].

3.5 Viscosité

Comme pour toutes les autres propriétés des LI et comme déjà discuté dans la section 3.2 les valeurs de viscosité sont très sensibles à la présence d'impuretés et notamment d'eau. Les auteurs sont maintenant bien sensibilisés à ce problème. En revanche, il est plus rare de trouver des comparaisons entre techniques de mesure.

Les deux techniques (bille tombant dans un capillaire rempli du liquide étudié ou rotor flottant dans le LI) semblent fournir des valeurs parfaitement en accord [104] mais la technique de la bille tombante doit être utilisée avec précaution [105].

Les LI étudiés s'avèrent newtoniens, à de très rares exceptions près, par exemple pour des mélanges LI et cellulose [106]. Les valeurs de viscosité des LI s'étendent sur une gamme très large mais restent élevées si l'on compare à celles des solvants organiques traditionnels. Pour différents imidazolium associés à des anions divers, la viscosité varie de 6 mPa.s à environ 700 mPa.s pour des températures entre 285 K et 315 K [97, 98], et des LI de première génération, à base de chloroaluminate, ont des viscosités allant de 8 mPa.s à 320 mPa.s pour la même gamme de température [105]. Pour rappel, la viscosité de l'eau à 20°C est égale à 1 mPa.s. Il est très facile de synthétiser des LI extrêmement visqueux mais ces résultats ne sont pas souvent publiés parce qu'un produit (très) visqueux n'est pas forcément un avantage. Ainsi, à titre purement anecdotique, mentionnons deux LI ne différant que par l'anion et présentant des viscosités très différentes soit $2,07 \times 10^3$ mPa.s avec l'anion Tf_2N^- et $2,57 \times 10^5$ mPa.s avec l'anion PF_6^- [107], tandis que le LI $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{BiBr}_3\text{I}]$ atteint $1,5 \times 10^6$ mPa.s à 25°C [101].

La viscosité, η , augmente lorsque la pression augmente et diminue quand la température augmente. Nombre d'auteurs ajustent les variations en fonction de T en utilisant une loi d'Arrhénius :

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + E/RT \quad \text{Équation 1}$$

où E est l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T la température en Kelvin et η_0 est une constante de même dimension que la viscosité (mPa.s) habituellement déterminée par régression. Toutefois, des déviations notables à cette loi sont souvent mentionnées dans la littérature, phénomène possiblement lié à l'étendue de la gamme de température étudiée. En effet, si les mesures sont faites sur une gamme restreinte, une loi d'Arrhénius sera souvent jugée satisfaisante. Sur une gamme plus grande, la loi dite « VTF » est souvent privilégiée :

$$\eta = \eta_0 \exp(B(T-T_0)) \quad \text{Équation 2}$$

Où η_0 (en mPa.s), B (en K), T_0 (en K) sont des constantes déterminées par régression.

Toutefois, l'attention doit être attirée sur le fait que cette dénomination de VTF recouvre en réalité plusieurs expressions mathématiquement différentes et que ces diverses lois dites VTF (ou VFT pour Vogel, Fulcher et Tammann) sont en fait des formules à tout faire ou presque et sont appliquées, avec succès d'ailleurs, pour d'autres propriétés, comme par exemple la conductivité. On trouvera une compilation critique des nombreuses lois possibles pour l'ajustement des variations de viscosité et de conductivité d'un LI pur ou contenant un soluté dans [108]. De façon plus générale, lorsqu'il s'agit d'ajuster des données expérimentales en utilisant une équation empirique, la seule règle qui tienne vraiment est celle de la qualité de l'ajustement pour un nombre donné de paramètres. Ainsi, il est tout à fait loisible d'utiliser des expressions mathématiques habituellement employées pour décrire des variations de la densité en fonction de la température dans le cas d'ajustement de la viscosité en fonction de la température [109]. Notons dans ce même article une équation empirique permettant de décrire à la fois les variations de T et P ainsi qu'un tableau regroupant de nombreuses lois utilisées sur des gammes de T et P variées, avec des succès très divers.

3.6 Propriétés électrochimiques

3.6.1 Conductivité

La conductivité est une propriété fondamentale, pour ne pas dire *la* propriété fondamentale pour toute application en électrochimie. *A priori* un « liquide uniquement composé d'ions » constitue un électrolyte de choix pourvu d'une forte concentration de porteurs de charges. Si ceux-ci sont mobiles, on peut espérer atteindre des conductivités exceptionnellement élevées. Même si des conductivités record de plus de 100 mS cm^{-1} ont été rapportées pour des LI à base d'anions fluorohydrogénate ($(\text{HF})_{2,3}\text{F}^-$) [110], les LI présentent généralement des conductivités modestes variant entre $0,1$ et 20 mS cm^{-1} [111, 112], proches des valeurs obtenues pour des électrolytes organiques modérément concentrés (par exemple une solution de Bu_4NPF_6 à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ dans l'acétonitrile). On est bien loin des conductivités affichées par des électrolytes aqueux, par exemple les solutions de KOH (29,4 wt %) ou de H_2SO_4 (30 wt %) qui possèdent des conductivités égales à 540 mS cm^{-1} ou 730 mS cm^{-1} [112]. Bien évidemment, la conductivité d'un LI dépend de la combinaison anion-cation choisie, à l'instar des autres propriétés (viscosité, densité, etc.) évoquées ci-dessus. Les LI à base d'imidazolium ont des conductivités de l'ordre de 10 mS cm^{-1} tandis que les LI à base d'ammonium quaternaire présentent des conductivités systématiquement plus faibles : $3,88 \text{ mS cm}^{-1}$ est une des plus fortes conductivités observées pour des LI pyrrolidinium- $[\text{Tf}_2\text{N}]$ ($[\text{C}_1\text{C}_3\text{pyrrolidinium}][\text{Tf}_2\text{N}]$) [113]. Les LI à base d'anion $\text{N}(\text{CN})_2^-$ possèdent des conductivités plus élevées, à cation constant. Par exemple $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{N}(\text{CN})_2]$ présente à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ une conductivité de $10,9 \text{ mS cm}^{-1}$ alors que ces conductivités sont égales à 4 mS cm^{-1} , $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$ et $2,9 \text{ mS cm}^{-1}$ pour $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{BF}_4]$ et $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{OTf}]$, respectivement [112, 114].

L'allongement de la chaîne alkyle portée par le cation conduit à une diminution de la conductivité, parallèlement à une augmentation de la viscosité [113, 115]. Comme pour la viscosité, des équations de type loi d'Arrhénius ou VTF ont été employées pour rationaliser la variation de la conductivité avec la température. La conductivité est en effet liée à la viscosité du milieu. Un LI plus visqueux aura généralement une conductivité plus basse. Toutefois, cet argument n'est pas univoque, par exemple $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{BF}_4]$ est trois fois plus visqueux que $[\text{C}_1\text{C}_{4\text{im}}][\text{Tf}_2\text{N}]$ mais ces deux LI ont des conductivités très proches (4 et $3,5 \text{ mS cm}^{-1}$). Néanmoins, on peut globalement considérer que la conductivité des LI sera faiblement corrélée à la taille et au type de cation. Il est généralement beaucoup plus hasardeux de relier la conductivité à la nature, la taille ou la délocalisation de charge de l'anion. Comme pour bien d'autres propriétés des LI, ce sont véritablement les interactions possibles entre les deux ions constituant le LI qui vont influencer cette propriété [116]. La conductivité, reposant sur le phénomène de mobilité ionique, est drastiquement influencée par des effets d'agrégation ionique, en d'autres termes par le degré d'ionicité du LI. Cela se comprend assez facilement. Les agrégats ioniques forment des espèces globalement neutres qui ne contribuent donc pas à la conductivité ionique. De plus, des phénomènes de mouvements ioniques corrélés concourent aussi à abaisser la conductivité de ces milieux [117]. Compte tenu de la proximité des ions les uns des autres dans un LI, le mouvement aléatoire d'un ion entraîne nécessairement le mouvement d'un contre ion dans la même direction, créant ainsi un phénomène de mouvement corrélé. Expérimentalement, ces effets se traduisent indirectement par l'incohérence entre les valeurs de conductivité calculées à partir des coefficients de diffusion des ions du LI et les valeurs effectivement mesurées [117]. Il reste néanmoins que les LI présentent de très bonnes conductivités ioniques permettant d'utiliser ces solvants en électrochimie sans avoir à y ajouter des sels support.

3.6.2 Fenêtre électrochimique

Une autre propriété des LI particulièrement intéressante en tant qu'électrolyte concerne leur fenêtre électrochimique. Par fenêtre électrochimique, il faut entendre le

domaine de potentiels électrochimiques pour lequel l'électrolyte utilisé est inerte, c'est-à-dire la plage de potentiel où il n'est ni réduit ni oxydé. Pour les électrolytes classiques, cela correspond à l'oxydation et/ou la réduction du solvant ainsi que des ions constituant le sel support. Dans le cas des LI, ce qui importe, c'est donc la réduction du cation (limite cathodique) et l'oxydation de l'anion (limite anodique). Dans leur très grande majorité, ceux-ci se révèlent très robustes du point de vue redox [118]. Les fenêtres électrochimiques des LI couvrent des plages de potentiels élevées au-delà de 5 V voire 6 V [119]. Ces valeurs sont similaires à celles d'électrolytes organiques classiques. Par exemple, on obtient une fenêtre de potentiels de 6,3 V pour une solution de 0,1 mol L⁻¹ de NBu₄PF₆ dans l'acétonitrile. En revanche, elles excèdent largement celles des électrolytes aqueux. On trouvera dans [119] et dans d'autres revues des Techniques de l'Ingénieur [120, 121] des tableaux rapportant des mesures expérimentales de ces fenêtres électrochimiques. L'ordre de stabilité redox pour les cations suit généralement l'ordre pyridinium < imidazolium ≤ pyrazolium ≤ sulfonium ≤ pyrrolidinium ≤ pipéridinium ~ ammonium ~ morpholinium. Sans surprise, les ammoniums quaternaires, couramment utilisés comme sels support en électrochimie organique, se révèlent particulièrement robustes. La limite anodique évolue selon halogénures < chloroaluminates < PF₆⁻ ≤ CF₃SO₂⁻, Tf₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻ ~ BF₄⁻, CF₃Br₃⁻, C₂F₅Br₃⁻ [119]. Néanmoins, il faut remarquer que ces valeurs sont très dépendantes du matériau d'électrode utilisé, typiquement carbone vitreux, platine, or pour les plus courants, voire tungstène ou diamant dopé.

3.6.3 Effets des impuretés sur la viscosité et la fenêtre électrochimique

Pour ces deux propriétés, conductivité et fenêtre électrochimique, la présence d'impuretés dans les LI, notamment l'eau et les halogénures résiduels, a un effet considérable. Les ions Cl⁻, Br⁻ et I⁻ susceptibles de s'oxyder à des potentiels assez peu positifs tout comme l'eau à la fois réductible et oxydable vont donc contribuer à abaisser les limites anodique et/ou cathodique, rétrécissant de fait le domaine de stabilité électrochimique du LI. La mobilité ionique est également modifiée par la présence d'halogénures et d'eau dans le milieu, affectant la conductivité du LI.

3.6.4 Points d'attention spécifiques aux LI

Combinées à l'excellente capacité des LI à solubiliser une grande variété de composés, ces propriétés permettent d'employer toutes les techniques électrochimiques transitoires et stationnaires classiquement utilisées avec les électrolytes conventionnels : voltamétrie cyclique, voltamétrie sur électrode à disque tournante, spectroscopie d'impédance électrochimique, chronoampérométrie sur micro-électrodes, microscopie électrochimique (SECM), etc. [118, 122]. Les quatre points d'attention suivants sont tout de même à considérer spécialement dans les LI.

3.6.4.1 Electrodes de références

Les potentiels redox sont mesurés par rapport à une électrode de référence qui est une électrode idéalement non polarisable (mesure d'une différence de potentiel en réalité). Il est d'usage d'exprimer les potentiels par rapport à des références utilisées effectivement en pratique telles que l'électrode au calomel saturée ou l'électrode Ag/AgCl saturée. Cela permet d'avoir une échelle de comparaison fiable et fonctionnelle des potentiels redox issus de différents travaux. L'utilisation de ces électrodes de référence commerciales est cependant délicate dans les LI pour différentes raisons [122] : i) le possible relargage dans le LI d'eau ou d'ions chlorure provenant de la référence ; ii) l'électrode de référence est généralement placée dans un compartiment séparé muni d'un fritté qui permet le contact avec le milieu d'étude. Si la solution d'électrolyte dans le compartiment de référence est différente de celle du milieu, un potentiel de jonction peut affecter largement la mesure du potentiel ; iii) En pratique, le fritté peut poser problème dans les LI (mauvais contact dû à la viscosité, bouchage). Une solution apparemment idéale est de construire une électrode de référence à partir d'un fil d'argent plongeant dans un LI contenant un sel d'argent, par

exemple 10 mM AgOTf dans [C₁C₂im][Tf₂N] [123]. Toutefois, il reste compliqué de comparer entre elles des mesures électrochimiques faites avec ces différentes références car construites avec différents LI, sans compter que leur stabilité dans le temps n'est pas toujours vérifiée, questionnant donc la reproductibilité des mesures de potentiels. Une solution généralement adoptée est l'utilisation d'une quasi-référence ou d'une pseudo-référence, en général un fil métallique non attaquant (platine ou argent) plongeant directement dans le LI puis de re-calibrer les potentiels en fin d'expériences par rapport à une référence interne, par exemple les couples redox ferrocène/ferrocénium, décaméthylferrocène/décaméthylferrocénium ou cobaltocène/cobaltocénium [124, 125]. Il faut tout de même veiller à ce que ce couple redox n'interfère pas avec les composés électroactifs étudiés [126].

3.6.4.2 Chute ohmique

D'un point de vue technique, il sera aussi nécessaire de limiter la chute ohmique résiduelle à l'électrode de travail. L'interférence de cette chute ohmique peut conduire à un biais dans certaines mesures électrochimiques, notamment en voltamétrie cyclique pour les plus fortes vitesses de balayage ($> 50 \text{ V s}^{-1}$). Avec une électrode de travail de type disque d'1 mm de diamètre, des résistances de l'ordre de 4,5 à 5,5 k Ω , 2,5 à 3,5 k Ω , 5 à 6 k Ω , et 24 à 28 k Ω pour [C₁C₄im][Tf₂N], [C₁C₂im][Tf₂N], [C₁C₄im][PF₆] et [N₁₈₈₈][Tf₂N] ont été relevées [127], valeurs bien supérieures à celles observées dans des électrolytes conventionnels (0,4 à 0,8 k Ω pour une solution de 0,1 M de NBu₄BF₄ dans l'acétonitrile). Il faut donc compenser soigneusement cette résistance, notamment pour des études fondamentales qui visent à extraire des données cinétiques. Par exemple la constante cinétique de transfert de charge apparente est très facilement sous-estimée si la résistance à l'électrode de travail est trop importante [128].

3.6.4.3 Inégalité des coefficients de diffusion

Un phénomène très spécifique des LI concerne l'inégalité des coefficients de diffusion de couples redox en solution dans les LI [118, 124, 129]. En règle générale, on considère que les coefficients de diffusion sont identiques pour les formes oxydée et réduite d'un même couple redox, ce qui simplifie considérablement le traitement analytique des données électrochimiques. Lors d'une réaction électrochimique, on observe généralement une variation de la charge portée par la molécule électroactive due au transfert d'électron. La solvation dans les LI, dominée par des interactions coulombiennes, va donc affecter différemment les espèces selon leur charge, modifiant de fait leurs propriétés de transport, principalement leur diffusion. Une conséquence est que les valeurs des coefficients de diffusion des formes réduite et oxydée peuvent être très différentes. Cette inégalité est d'autant plus importante que la différence de charge entre les formes oxydée et réduite du couple redox est forte, que la charge est fortement localisée sur la molécule et que la molécule est petite donc vraiment bien solvatée. Un exemple particulièrement spectaculaire concerne la réduction du dioxygène (petite molécule neutre) en ion superoxyde (charge négative fortement concentrée). Avec une ultramicroélectrode, on observe sur le voltammogramme un signal sigmoïdal lors du balayage en réduction (balayage aller) et un signal en forme de pic lors du balayage en oxydation (balayage retour) [130, 131] (Figure 9).

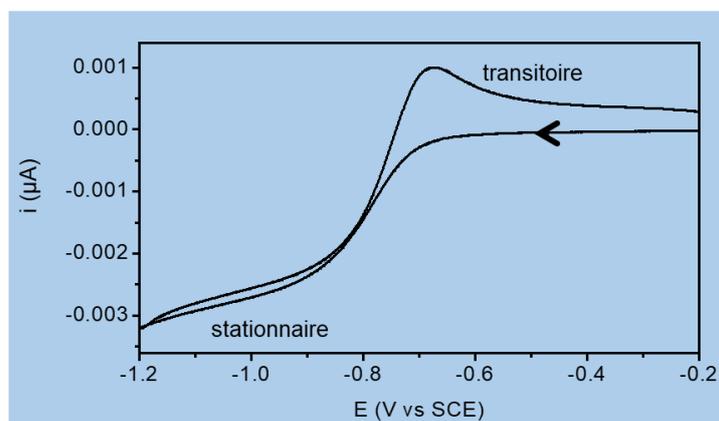


Figure 9 – Cyclovoltammogramme de la réduction du dioxygène dans $[N_{3334}][Tf_2N]$ sur une ultramicro-électrode de platine. La flèche indique le sens du balayage en potentiel. On observe la coexistence de deux régimes de diffusion.

Le signal sigmoïdal est caractéristique d'un comportement stationnaire effectivement attendu dans les conditions expérimentales utilisées tandis que le signal en forme de pic est, quant à lui, caractéristique d'un comportement transitoire dû à la très forte « solvatation ionique » de l'ion superoxyde dans le LI [130, 131]. En d'autres termes, cela se traduit par la coexistence de deux régimes de diffusion différents sur un même voltammogramme, diffusion sphérique et semi-linéaire infinie. Plus curieusement encore, ce phénomène a conduit à l'enregistrement d'un signal en SECM apparemment artéfactuel [131], qui ensuite a été mis à profit pour développer une élégante méthode de détermination de coefficients de diffusion dans les LI [132]. Dernier point, ce phénomène d'inégalité des coefficients de diffusion passe généralement inaperçu avec des électrodes millimétriques en voltamétrie cyclique, car dans ce cas, seul un déplacement des potentiels redox, pas toujours détecté, témoigne de cet effet [133].

Enfin, pour conclure ce point dédié à la diffusion d'espèces électroactives dans les LI, il est important de mentionner que les coefficients de diffusion obtenus dans les LI sont environ 100 fois inférieurs à ceux observés dans les électrolytes organiques. Cela a un impact direct sur certaines mesures électrochimiques, notamment avec les techniques stationnaires. En effet la mesure d'un courant limite de diffusion par voltamétrie linéaire dans ces milieux requiert soit une électrode de petite taille (5-10 μm de diamètre) soit une vitesse de balayage faible (10 mV s^{-1}). Plus le LI est visqueux, plus ces conditions deviennent drastiques, jusqu'à poser des problèmes technologiques ou méthodologiques : fabrication d'électrodes nanométriques, transport par convection à prendre en compte en plus de la diffusion pour des vitesses de balayage inférieures à 5 mV s^{-1} !

3.6.4.4 Interface électrode/électrolyte

L'interface électrode/électrolyte dans les LI a suscité également beaucoup d'interrogations. La nature des LI fait que les ions sont en contact étroit, sans solvant faisant écran. De plus les cations et anions ont des structures et des tailles très différentes. Intuitivement, on comprend aisément que les modèles classiques (par exemple la théorie de Gouy-Chapman) développés pour des électrolytes dilués ne s'appliquent pas aux LI. Une revue assez récente a été consacrée aux travaux menés sur l'interface entre électrode et LI [134]. La description de cette interface a mobilisé diverses techniques expérimentales, méthodes spectroscopiques principalement (Raman, FT-IR, Sum Frequency Generation (SFG), photoélectrons induits par rayons X (XPS)), et des calculs théoriques, notamment par dynamique moléculaire [135]. Une structuration en couches bien organisées des ions, notamment cations, au voisinage de la surface d'une électrode plane a été mise en évidence par spectroscopie Raman [136] et par microscopie à force atomique (mesures de spectroscopie de force) [137,

138]. Cette structuration a été confirmée par modélisation [135]. Cette structuration de l'interface est très spécifique des LI ; elle gouverne la quantité de charge présente à la surface de l'électrode pour un potentiel donné. On peut grossièrement considérer que l'interface avec les LI est bien plus épaisse et compacte qu'avec des électrolytes classiques. Ceci a une influence considérable sur les propriétés électrochimiques du système. On peut penser bien évidemment aux applications de type supercondensateurs mais également aux mesures des cinétiques de transferts d'électrons pour bien d'autres types d'applications. On peut noter toutefois que cette organisation n'a pas lieu avec des électrodes nanoporeuses, qui présentent par conséquent de bien meilleures performances pour des applications de supercondensateurs [135].

3.7 Dangereusité et toxicité des LI

Sous ce titre, nous regroupons des études variées ciblant les questions d'inflammabilité mais aussi de toxicité pour les humains et la biosphère en général, étant bien entendu que ce dernier point ne peut pas être exhaustif.

Bien que les très traditionnelles introductions d'articles sur les LI mettent en avant leur tension de vapeur très faible, voire nulle, et leur caractère ininflammable pour justifier leur qualificatif de solvants verts, il a été démontré dès 2006 que des LI très classiques, basés sur les cations imidazolium et comportant l'anion Tf_2N^- pouvaient être distillés, dans des conditions évitant leur décomposition et permettant leur recondensation à basse température [139]. Il en va de même pour différents mélanges de ces LI. Cette possibilité de vaporiser les LI offre certes des avantages dans un certain nombre de procédés (notamment pour leur purification) mais conduit à se poser des questions quant à leur dangereusité réelle en conditions industrielles. Les études pionnières sur la distillation des LI ont rapidement été suivies d'autres portant sur l'inflammabilité des LI et leur rôle de combustible. Plusieurs familles de LI [140, 141] semblent moins inflammables que le DMSO et se rapprocheraient, sur ce point, du polypropylène. On trouvera dans [142] une étude très détaillée des propriétés d'ignition, d'inflammabilité et de combustion de plusieurs LI à cations pyrrolidinium. Bien que présentant une relativement bonne tenue thermique et un substantiel retard à l'ignition, ils n'en sont pas moins capables de brûler, dégageant ainsi divers composants très toxiques, notamment CO , SO_2 et HF .

En dehors des possibles feux et accidents divers pouvant avoir lieu sur un site industriel, il faut également considérer les dommages à l'environnement induits par une dissémination accidentelle de grandes quantités de LI. La très grande majorité des LI, à ce jour, étant peu volatils, il est probable que les LI seront d'abord relargués via des écoulements intempestifs vers les eaux naturelles. Ceci soulève le problème de la solubilité des LI dans les phases aqueuses. Ces composés étant ioniques par nature, le caractère supposément hydrophobe de certains d'entre eux (s'ils contiennent l'anion Tf_2N^- , typiquement) n'est pas un frein suffisant à leurs interactions ioniques avec la molécule polaire H_2O , si bien que l'on doit considérer que *tous* les LI sont solubles dans l'eau, à des degrés divers. D'ailleurs, à propos du caractère hydrophobe conféré par l'anion Tf_2N^- , les LI $[N_{12}OH_2OH_2OH][Tf_2N]$ et $[N_{22}OH_2OH_2OH][Tf_2N]$ sont totalement solubles dans l'eau, du simple fait de la structure chimique du cation [143]. De nombreux travaux ont mis en évidence que la solubilité des LI dans les phases aqueuses était un phénomène très complexe, dépendant évidemment de la nature du LI mais aussi de la composition de la phase aqueuse : présence de sels divers, d'acides *etc.* [144-147]. En effet, dès que l'eau contient des ions (cas bien évidemment de l'eau de mer avec Na^+ et Cl^- mais vrai également pour tous les cours d'eau), ceux-ci peuvent s'échanger plus ou moins préférentiellement avec les ions constituant le LI. Par suite, les quantités de cations et d'anions du LI présentes dans la phase aqueuse polluée ne seront pas identiques, sauf évidemment si la quantité

d'eau est suffisante pour absorber tout le LI, ce qui pourrait ne pas être le cas dans l'éventualité d'une fuite massive d'un réservoir industriel. De ce fait, les résultats des études de toxicité des LI vis-à-vis d'organismes vivants, notamment aquatiques, obtenus en dissolvant totalement une petite quantité de LI dans le milieu naturel étudié sont fatalement entachés d'un biais conceptuel difficile à lever. Les résultats obtenus lors de ces études de toxicité sont donc des résultats de faibles doses, les effets à fortes doses étant à l'évidence bien plus destructeurs que ce qu'une simple loi linéaire permettrait de déduire.

La question de la quantité n'est pas la seule qui doit être étudiée puisqu'il faut aussi se préoccuper de la répartition des LI selon les différents compartiments de la biosphère et, enfin, de la plus ou moins grande toxicité des LI une fois répandus dans ceux-ci. Quant à la répartition, un logiciel a été tout récemment développé sur des hypothèses très simplificatrices mais raisonnables [148] : Seuls les compartiments « eaux », sédiments » et « matières organiques » ont été considérés, ils sont supposés en équilibre et aucun flux d'entrée ou de sortie de LI hors de ce système à trois compartiments n'est à prendre en compte une fois la quantité initiale répandue, en dehors d'une possible dégradation. Malgré les critiques que l'on pourrait légitimement faire sur l'ensemble de l'algorithme, dont nous ne doutons pas qu'il sera amélioré, il nous paraît important de saluer l'initiative qui dénote une prise de conscience accrue de la communauté.

Un récent et vibrant plaidoyer pour une meilleure prise en compte des aspects de toxicité des LI énumère de nombreux arguments parfaitement recevables [149]. Les auteurs regrettent, à juste raison, que la question de la toxicité des LI vis-à-vis de la biosphère soit faiblement représentée dans la littérature académique (moins de 3% de l'ensemble des parutions en 2014), et moins étudiée que celle d'autres groupes de composés dont les médias se sont fait tristement l'écho, comme les phtalates ou les polybromodiphényléthers (PBDE). Cette tribune oublie toutefois de rappeler que bien que la réglementation REACH actuelle impose à l'industrie chimique « de fournir un dossier d'évaluation des risques et dangers liés à une substance » à l'agence européenne des produits chimiques (ECHA), son contenu est dépendant du tonnage mis sur le marché de cette substance [150]. Les LI, dont les quantités annuelles sont actuellement de l'ordre de la tonne par pays européen (contre 67000 tonnes par an au niveau mondial en 2000 pour les PBDE [151]), passent de ce fait sous bien des radars de détection.

Résumer l'ensemble des travaux actuellement disponibles sur la question de la toxicité générale des LI est impossible dans le cadre limité de cette revue, ce qui nous conduit à ne présenter que les grandes lignes de l'évolution des travaux depuis 20 ans, ainsi que quelques résultats marquants. Les citations fournies permettent, nous l'espérons, d'approfondir bien des points que nous sommes obligées de survoler.

Les premiers travaux s'intéressant à la toxicité des LI datent du début des années 2000 [152], rapidement suivis par des études sur les propriétés mutagènes de quelques LI [153]. Les résultats globalement négatifs quant aux risques de mutagénèse induits par des LI, confortés plus récemment pour quelques LI supplémentaires [154], ont donc focalisé les recherches sur la toxicité vis-à-vis des écosystèmes aquatiques. En effet, les LI étaient – et sont encore - peu nombreux à être volatils mais tous présentent une certaine solubilité dans l'eau, même ceux qualifiés d'hydrophobes. Dès 2007 une très bonne revue paraissait sur la question [155]. Dans celle-ci, une grande place est faite aux cations imidazolium ainsi qu'aux anions BF_4^- , PF_6^- , reflet de leur forte présence dans la littérature académique. Dès cette époque, il ressortait qu'il était facile de trouver des LI de toxicité similaire ou supérieure à celle des solvants organiques traditionnels, comme le phénol, le benzène, le toluène, vis-à-vis d'êtres vivants variés (*Vibrio fischeri*, *Escherichia coli*,

Daphna magna etc.). La cause de la toxicité a été attribuée aux interactions des chaînes alkyles avec les membranes cellulaires et leurs bicouches phospholipidiques, perturbant les mécanismes biologiques. On trouvera dans [156] un bref résumé d'études de toxicologie regroupant les dégâts causés au niveau enzymatique mais aussi sur les invertébrés et les vertébrés. Rapidement après la prise de conscience de la toxicité des LI, les efforts se sont portés sur la synthèse de LI biodégradables, dans le but de limiter ou d'empêcher leur accumulation dans l'environnement. Dans cette optique, de nouvelles familles de LI ont été testées, avec l'introduction de cations cholinium ou bétainium et d'anions alkaloate, par exemple [157, 158]. Ces travaux soulignent l'importance de la biodégradabilité de l'anion et du cation pour obtenir un produit véritablement biodégradable. Ils montrent aussi que cette propriété du LI n'est pas obtenue par la simple addition des performances individuelles de l'anion et du cation car des interactions spécifiques peuvent également intervenir, en bien ou en mal.

Une revue récente et très complète [159] fournit une liste descriptive des méthodes reconnues (norme ISO) pour évaluer les biodégradabilités, classées de primaire (une brisure de liaison ou une hydrolyse) à la minéralisation complète (permettant une incorporation par les plantes). Le problème est en effet extrêmement complexe, puisque les produits de dégradation des LI ou les LI eux-mêmes peuvent avoir un effet délétère sur la biosphère. Quoique relativement récente, cette revue montre l'écrasante prédominance des LI de type imidazolium dans toutes les études de biodégradabilité, malgré l'apparition des cations pyridinium, pyrrolidinium, phosphonium, ammonium, morpholinium et cholinium. Cette revue présente les résultats des tests de biodégradabilité, arrangés par types de cations et d'anions. Pour qui voudrait connaître les performances de biodégradabilité d'un LI particulier, cette présentation rend la recherche d'information aisée, mais nous insistons, tout comme les auteurs de cette compilation, sur le fait qu'une réussite à un test de biodégradabilité doit être obtenue pour la paire cation-anion, selon les normes de l'OCDE. Enfin, pour les LI réfractaires à la biodégradabilité, il reste la possibilité des procédés d'oxydation avancée [160, 161].

L'enseignement essentiel à tirer de ces études est que seule une quarantaine de LI facilement biodégradables était connue en 2015, presque 50% d'entre eux étant composé d'un cation cholinium et d'un anion d'acide organique. Il est plus que probable que ce chiffre n'a pas doublé en cinq ans. Pour les cations imidazolium, tant prisés dans la littérature, des modifications des substituants alkyles sont identifiées pour améliorer les performances. Toutefois, ceci revient à sélectionner des LI sur des critères certes tout à fait honorables mais en occultant complètement l'utilisation prévue ou souhaitée pour ce LI. En d'autres termes, à quoi sert de rendre un LI biodégradable si l'on perd la fonction de catalyse ou d'extraction liquide-liquide qu'il avait au départ ? Cette question apparait depuis quelques temps dans la littérature [78] mais est loin d'être résolue.

Enfin, un contre-pied intéressant à ces questions de toxicité est la possibilité de concevoir des LI antibactériens ou antifongiques, utiles pour l'hygiène humaine ou vétérinaire. Depuis les travaux de Bica et collaborateurs sur la synthèse de LI antibactériens et/ou analgésiques [162], c'est un domaine en développement, qui fait maintenant appel à la chimie des polymères pour obtenir en particulier des surfaces, des membranes ou des tissus de bonne tenue mécanique. Le sujet est trop vaste et nous ne citerons qu'une revue récente sur la question [163].

3.8 Autres propriétés

3.8.1 Indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction, n , peut en être faite avec très peu de produit,

elle est simple, rapide et précise. Pour le petit nombre de données disponibles, il apparaît que n varie approximativement entre 1,4000 et 1,5500 et diminue quand T augmente [164]. Des corrélations empiriques permettent de prédire la densité, dont la mesure est moins simple et nécessite plus de produit, à partir de la mesure de n [165].

3.8.2 Fusion, vaporisation, ébullition, dégradation

Pour ce qui est des propriétés au point critique (pression, température, volume et densité), puisque la plupart des LI se décomposent avant de bouillir, ces données ne sont pas accessibles expérimentalement mais des prédictions, complétées par des estimations de la température d'ébullition à pression atmosphérique, basées sur la méthode de contribution de groupe (cf section 4.3) sont disponibles pour un grand nombre de LI [166, 167].

3.8.3 Constante diélectrique

La constante diélectrique des LI ne peut pas être obtenue par les méthodes classiques car les LI étant conducteurs, le court-circuit occasionné dans la cellule de mesure rend la méthode inapplicable. La constante diélectrique statique, ϵ_s , est alors extrapolée comme la limite à fréquence nulle de mesures hautes fréquences, qui donnent aussi accès à des informations sur la cinétique de réorganisation du liquide suite à l'application du champ électrique oscillant mais nous nous contenterons de résumer les résultats concernant ϵ_s . La cinquantaine de LI étudiés, appartenant aux familles imidazolium, piridinium, pyrrolidinium, ammonium et sulfonium, présentent des valeurs de ϵ_s généralement comprises entre 10 et 16 (à 25°C), [168, 169] ce qui les rapproche des alcools tels l'hexanol, avec toutefois quelques exceptions notables. Parmi les LI aprotiques, [C₁C₂im][éthylsulfate] a une constante diélectrique égale à 35, tandis que celle du LI protique [2-hydroxy-éthylammonium][lactate] vaut 85, donc supérieure à celle de l'eau [169].

3.8.4 Polarité

La polarité, que ce soit d'un LI ou de tout autre solvant, est une notion difficile à appréhender quantitativement. D'ailleurs, l'IUPAC, dans sa définition, la qualifie de propriété « ill-defined » [170] mais nous nous baserons malgré tout sur cette définition communément admise. Ainsi, la polarité d'un solvant traduit-elle sa capacité à solvater un soluté, à travers toutes les interactions possibles, sauf celles qui conduisent à une altération profonde du soluté et/ou du solvant. En définitive, la polarité englobe les interactions coulombiennes et dipolaires, la formation de liaisons hydrogène et les transferts d'électrons par couple donneur/accepteur. Si la notion, quoique vaste, est claire dans l'esprit du chimiste, elle est à l'évidence impossible à mesurer avec un appareil, comme le sont la viscosité ou la densité. Tous les auteurs s'accordent à dire que la traduction de la notion de polarité via un chiffre, qu'il dispose d'une unité ou pas, se fait forcément par une méthode détournée et empirique, même si des propriétés bien définies et mesurables, comme la constante diélectrique, l'indice de réfraction ou le moment dipolaire contribuent à la notion de polarité. De plus, la polarité n'est pas une caractéristique intrinsèque d'un solvant elle dépend aussi du soluté choisi.

Les plus simples échelles de polarité sont basées sur un unique paramètre expérimental. Les deux plus connues sont notées $E_T(30)$, qui s'exprime en unité d'énergie, le plus souvent en kcal.mol⁻¹, et E_N^T , qui est obtenue à partir de la première par une double normalisation, en imposant $E_N^T = 1$ pour l'eau et $E_N^T = 0$ pour le tétraméthylsilane [171]. $E_T(30)$ n'est plus ni moins que l'énergie maximale, par mole, du spectre d'absorption UV-visible d'un colorant zwitterionique, la bétaine-30, (ainsi dénommée parce que dans publication d'origine [172] rédigée en allemand, elle porte le numéro 30) dissous dans le solvant étudié. Notons que la publication d'origine, qui date de 1963, ne comportait pas moins de 48 molécules dont certaines ne sont plus

disponibles commercialement. A partir de là, et pour pallier la mauvaise solubilité de la bêtaïne 30 dans certains solvants, de très nombreuses molécules ont été proposées, chacune conduisant à une échelle de polarité, parfois notablement différente de celle de la bêtaïne 30. En ce qui concerne les liquides ioniques, depuis 20 ans, on trouve donc de nombreux articles, sans grand intérêt, présentant des valeurs de $E_T(30)$ pour des séries de LI, obtenues avec divers composés, comme par exemple le Nile Red, colorant neutre très apprécié parce que son décalage spectral peut atteindre 100 nm [173, 174]. De ces études, il ressort que les LI testés ont des polarités proches de celles des alcools à chaînes courtes (éthanol, butanol) [173, 175]. Il est intéressant de noter que cette comparaison n'est pas en phase avec celle obtenue entre LI et alcools sur la base des mesures de constantes diélectriques. D'autres échelles de polarité, basées sur d'autres colorants, fournissent des comparaisons avec d'autres types d'alcools, ce qui souligne bien l'empirisme de ces échelles et, inversement, le fait que la constante diélectrique ne permet pas d'appréhender toute la complexité de la notion de polarité [176].

Une autre échelle de polarité qui a connu un immense succès est l'échelle multiparamétrique dite de Kamlet-Taft. L'idée de base est qu'une échelle multiparamétrique sera plus à même de capturer tous les aspects de la polarité d'un solvant. De ce fait, Taft et Kamlet ont proposé dans une série d'articles publiés entre 1976 et 1977 [177] :

$$P = P_0 + a \alpha + b \beta + s \pi^* \quad \text{Equation 3}$$

où P est la propriété d'intérêt (une constante d'équilibre, une vitesse de réaction, etc.), P_0 , a , b et s des paramètres et où α , β et π^* traduisent en un chiffre sans unité, la capacité du solvant étudié à interagir avec le soluté par don d'un proton, acceptation d'un proton ou par effet dipolaire et de polarisabilité, respectivement.

On se retrouve donc avec trois échelles (α , β et π^*) au lieu d'une. Pour l'échelle en β , on compare, dans différents solvants, les positions des *maxima* d'absorption d'une paire de solutés structurellement proches, supposés suivre l'équation 3 mais choisis pour être l'un très sensible, l'autre très peu sensible aux liaisons hydrogène, et on impose la valeur de référence $\beta = 1$ pour l'hexaméthylphosphoramidate [178]. Pour l'échelle π^* , le principe est à peu près le même alors que pour l'échelle α , après de nombreux avatars, elle est, en 1983, finalement proposée comme combinaison linéaire de l'échelle $E_T(30)$ et de l'échelle en π^* [179]. C'est cette dernière relation qui a été majoritairement, mais pas systématiquement, adoptée par la suite par tous les auteurs. Tout ceci a permis de déterminer les valeurs de α , β et π^* pour une grande quantité de solvants, en faisant intervenir de très nombreux solutés. La liste des solutés proposés dans les publications originelles a été par la suite souvent modifiée, quelques fois pour des questions d'accès commercial. Ces échelles ont naturellement été étendues aux LI, et de nombreuses questions tout à fait pertinentes ont assez rapidement été soulevées quant à leur validité [180]. En particulier, que ce soit pour les échelles α , β ou π^* , le choix des solutés, chargés ou pas, a une très grosse influence sur la valeur numérique de l'échelle considérée, tout comme la présence d'impuretés, la température ou la concentration du soluté. Notons que ces questionnements ne sont pas spécifiques aux LI mais que la nature chargée des LI exacerbe certains de ces problèmes. A l'heure actuelle, la question n'est pas tranchée de savoir ce que traduisent exactement les échelles α , β et π^* [181] d'autant que de nouvelles échelles de polarité, dont l'intérêt reste discutable, sont encore et toujours proposées dans la littérature [182] venant s'ajouter aux 180 échelles de polarité déjà existantes recensées en 2016 [183]. Les auteurs, très raisonnablement, concluent que le manque de modèle théorique pour décrire les effets de solvants dans les LI est le problème le plus important à résoudre pour répondre vraiment à la question : « quelle est la polarité des LI ? ». Une des raisons de ces difficultés tient probablement à la nature supramoléculaire des LI, avec des domaines de nature très différente, qu'une mesure

globale, comme la constante diélectrique ou une mesure locale, comme le spectre d'absorption d'un colorant, ne peuvent décrire complètement.

3.9 Structure des LI : aspect expérimental

Comprendre la structure liquide des LI est fondamental pour pouvoir rationaliser les processus chimiques et physiques mis en œuvre dans ces milieux. Les avancées effectuées depuis une dizaine d'années tant sur les méthodes théoriques et computationnelles (voir section suivante) que sur les techniques expérimentales ont permis des progrès considérables sur la vision que nous pouvions avoir de leur structure liquide. Une revue récente et considérablement documentée fait le point des connaissances acquises sur le sujet aussi bien concernant la structure en volume des LI (« bulk ») qu'aux interfaces avec un solide [184].

Au départ et jusqu'à encore récemment, les LI étaient considérés comme des systèmes structurellement homogènes sur le modèle des sels fondus ou des électrolytes très concentrés. On pensait que leur structure liquide était très similaire à celle du solide homologue, quoique bien plus désordonnée compte tenu du fait que les espèces diffusent rapidement et aléatoirement dans un liquide. Cela a pour conséquence notamment que toute structure ordonnée existe seulement à courte distance et à une échelle de temps courte. Il est maintenant bien établi que la structure des LI est bien plus complexe que celle des sels fondus ou des électrolytes concentrés grâce à des études très soignées combinant calculs théoriques et différentes techniques expérimentales permettant de sonder la structure à des échelles locale et mésoscopique. Des données expérimentales précieuses qui ont permis de nourrir et/ou confirmer les modèles théoriques ont pu être obtenues avec des techniques aussi variées que la spectroscopie Raman [185-187], infra-rouge [187, 188], de fluorescence corrélée [189], OKE (Optical Kerr effect) [190, 191], par résonance magnétique nucléaire [192], la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [193, 194] la diffraction des rayons X [195], la diffusion des neutrons (SANS) [196], *etc.*

Une grande variété d'interactions intermoléculaires de type attractif peut contribuer à la structure des liquides ioniques allant de forces faibles, non spécifiques et isotropes (forces de van der Waals, solvophobes, dispersion), à des interactions fortes (force coulombienne), spécifiques et anisotropes (liaison hydrogène, liaison halogène et « paire » d'ions). De cette grande variété découle la complexité de la structure des LI qui repose donc sur des arrangements supramoléculaires à l'échelle locale (paires d'ions, clusters) mais également sur une organisation complexe à plus longue distance (réseau de liaisons H, ségrégation de domaines polaires vs. non polaires).

Globalement, la structure des LI est vue comme une structure quasimoléculaire (*pseudo* [197] ou *quasi* [187, 198] réseau cristallin) impliquant un réseau 3D d'anions et de cations. Le domaine polaire est constitué par la solvation des anions autour du cation (modèle de pelures d'oignon) et les chaînes alkyles portées par le cation remplissent les espaces existant entre ces domaines polaires, créant des domaines apolaires. La très grande majorité des analyses cristallines des LI (par diffraction des rayons X (DRX), par exemple) mettent en évidence une ségrégation polaire/non polaire très analogue à celle rencontrée pour les amphiphiles conventionnels [194, 199, 200]. Cet effet est amplifié par des chaînes alkyles longues. Les analyses DRX de LI à base d'imidazolium démontrent sans ambiguïté une nanostructure auto-assemblée pour des chaînes alkyles comportant un nombre de carbone supérieur à 4, avec une signature caractéristique d'une organisation à longue distance (supérieure à des ions individuels ou des paires d'ions) [195]. Pour des chaînes alkyles plus courtes, la structure liquide est vue comme un peu plus homogène mais contenant des domaines non polaires globulaires. Le changement de l'anion Cl⁻ par un anion plus volumineux, BF₄⁻, n'a que peu d'effet sur le spectre de diffraction [195]. Toutefois, même si l'interaction entre chaînes alkyles a un effet majeur sur cette

nanostructuration, le choix de l'anion a une influence non négligeable sur le niveau de structuration. Des études par diffraction de neutrons portant sur une série de LI avec le même cation, $C_1C_1im^+$ et différents anions Cl^- , PF_6^- et Tf_2N^- démontrent ainsi des différences notables. Pour les LI à base de Cl^- et PF_6^- , l'arrangement moléculaire et les interactions anions-cations dans les trois premières sphères de coordination sont similaires dans le cristal et le liquide, moyennant bien évidemment des distances atomiques différentes dans le liquide [201, 202]. En revanche, $[C_1C_1im][Tf_2N]$ présente une plus faible organisation « cristalline » probablement à cause de la délocalisation de charge, la flexibilité conformationnelle et plus grande taille de l'anion [203]. Ces hétérogénéités de structure ne sont pas limitées aux seuls LI à base d'imidazolium et ont été également mises en évidence avec des LI à base de pipéridinium, phosphonium ou ammonium [194]. Les liaisons hydrogène formant un réseau contribuent aussi fortement à l'organisation mésoscopique des LI, non seulement pour les LI protiques mais également pour les LI aprotiques. Cet aspect a été initialement âprement discuté, à cause de la difficulté à dissocier la contribution des interactions coulombiennes de celles des liaisons hydrogène. La formation de liaisons hydrogène entre cations et anions est maintenant bien démontrée, par différentes techniques expérimentales, spectroscopies FTIR [188, 204], Raman [205, 206], RMN [207] ou diffusion RX [208] et neutrons [201]. Des expériences RMN sur des LI à base d'imidazolium ont montré que la nature du réseau de liaisons hydrogène dépendait assez fortement du type d'anion et de sa capacité à former un réseau 3D [209]. Enfin, notons qu'il existe aussi des liaisons hydrogène reposant sur des interactions anions-anions [210, 211].

A l'échelle locale, des associations de type paires d'ions ou clusters ions contribuent à la structure. Cependant, le concept de paires d'ions usuellement décrit pour les électrolytes ne s'applique pas pleinement aux LI, c'est-à-dire qu'il ne faut pas se le représenter comme un continuum de couples anion-cation en solution. Ainsi ni des techniques très sensibles à l'ordre local comme la spectroscopie diélectrique (échelle de temps de la ps à la ns) ni la spectroscopie RMN (échelle de temps de la μs à la ms) n'ont pu réellement permettre l'observation de paires d'ions dans les LI [184]. En revanche, des clusters d'ions ont effectivement été mis en évidence expérimentalement par spectroscopies IR, Raman ou vibrationnelle [184, 212].

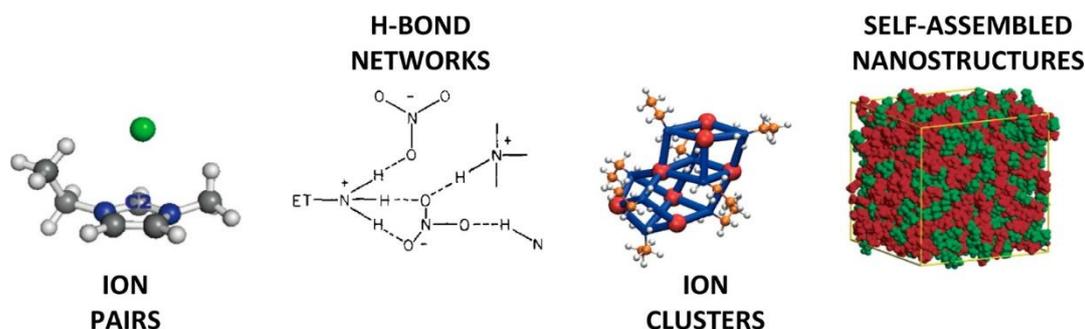


Figure 10 – Les différents modèles d'interactions contribuant à la structure des LI. Reproduit de [184] avec permission. Copyright ACS 2015.

Pour résumer, la structure liquide des LI est globalement déterminée par une combinaison d'interactions de moyenne et longue portée (interactions coulombiennes, liaisons hydrogène) et des paramètres régulant le packing des ions entre eux (localisation de la charge / taille des ions / nature de la chaîne alkyle) (Figure 10). Le point remarquable est que les LI sont véritablement des solvants structurés par auto-assemblage, et aucun solvant moléculaire ne possède une telle structuration au-delà d'une simple organisation entre molécules adjacentes. De fait, les LI présentent des

phénomènes de séparation et orientation préférentielles entre ions ainsi qu'une longueur de corrélation répétitive entre domaines polaires et non polaires. De plus, les nanostructures existant au sein des LI ont des durées de vie bien plus élevées que celles observées dans d'autres liquides [184].

4 Modélisation des LI

4.1 Les LI sont-ils des « designer solvents » et comment les modéliser ?

Comme on a pu le constater dans la section 3, les propriétés « universelles » des LI ne sont pas légion et peuvent se résumer au fait qu'ils sont ioniques, qu'ils sont liquides et qu'ils sont conducteurs, toutes ces propriétés découlant directement de la définition de ces solvants. Pour le reste, il semble que l'on puisse trouver tout et son contraire dans le monde des LI : inflammables ou pas, volatils ou pas, pour les exemples les plus emblématiques.

Ainsi, il nous semble que la diversité structurelle et, par voie de conséquence, la variabilité des propriétés des LI, imposent deux constats :

- Il existe probablement un LI « idéal » pour une application donnée ou répondant exactement à une liste de propriétés physico-chimiques visées
- Il n'est pas possible de prédire l'ensemble des propriétés physico-chimiques d'un LI

De ce fait, le qualificatif de solvants modulables (« designer solvents », en anglais) doit être replacé à sa juste valeur. A ce stade, il n'est pas possible de concevoir sur le papier un LI répondant à une liste de propriétés physico-chimiques fournie à l'avance et cela est d'autant plus vrai que les propriétés recherchées s'éloignent des données de base telles la viscosité ou la densité, comme par exemple la capacité à extraire un ion métallique, une activité catalytique ou un comportement électrochimique. Il nous semble donc exagéré de présenter les LI comme des solvants modulables à volonté puisque nous ne sommes pas encore capables de concevoir *ex nihilo* un LI pour une application donnée. Certains auteurs ont pourtant vigoureusement défendu le concept des LI vus comme des solvants modulables, par exemple dans le cadre d'une étude sur leur toxicité aquatique. Leur argument repose sur le constat que les LI à cation aromatique sont plus solubles dans l'eau et plus toxiques que ceux à cations non-aromatiques [213]. Ils en concluent donc que « ces deux groupes de LI montrent qu'il est possible de concevoir des LI d'hydrophobicité accrue tout en réduisant leur toxicité, dans un exemple paradigmatique du caractère modulable des LI ». Rappelons prudemment que réduire aussi drastiquement les LI acceptables sur la base d'une étude qui ne repose que sur 19 LI « aromatiques » (dont 17 cations imidazolium et 2 cations pyridinium) et seulement 4 LI « non-aromatiques » (dont 2 cations pipéridinium et 2 pyrrolidinium) est sans doute aller un peu vite en besogne, et que concevoir un solvant moins toxique est une bonne chose à condition qu'il ait une application industrielle intéressante, un aspect non abordé dans le travail cité.

Malgré tout, les tentatives pour trouver des règles empiriques ou des méthodes fiables pour prédire une propriété ou une autre sont nombreuses. Bien que, fondamentalement, l'intérêt des règles empiriques soit limité, d'une part parce que tous les LI ne peuvent être englobés du fait de leur diversité et d'autre part parce qu'elles sont empiriques par construction, elles n'en sont pas moins intéressantes en ce qu'elles représentent la première étape vers l'établissement de relations structure/propriétés. Dans les paragraphes suivants, nous discuterons donc de ces approches empiriques, avant de décrire de façon plus approfondie les résultats des études QSPR/QSAR (Quantitative Structure Property Relationship/ Quantitative Structure Activity Relationship). Parmi toutes les autres méthodes de modélisation employées, nous avons choisi de n'en présenter que deux, du fait de leur popularité et de l'intérêt des principes de physique qui les sous-tendent : la dynamique

moléculaire, dans sa forme la plus simple et les calculs de thermodynamique (modèle COSMO-RS). Toutefois, nous ne présenterons qu'une version résumée des principes physiques de ces méthodes, des articles de revue pour approfondir ces notions étant proposés pour chacune. De plus, nous nous attacherons uniquement à l'emploi de ces techniques et théories pour décrire l'état liquide des LI.

4.2 Approches empiriques pour la modélisation des propriétés des LI

Dans cette section et les deux suivantes, la bibliographie citée est constituée d'articles emblématiques d'une méthode, avec, quand cela était possible, des articles récents et un peu plus anciens. En effet, certaines de ces méthodes ne sont plus très en vogue de nos jours, soit pour des questions de mode, soit pour des raisons plus fondamentales, comme discuté ci-dessous. Par ailleurs, toutes les propriétés des LI peuvent être traitées par les méthodes exposées, ce qui fait que nous nous sommes limitées à quelques exemples et là encore, on peut noter un glissement. Il y a 15 ans, environ, les questions concernant la viscosité ou la conductivité des LI étaient prépondérantes dans la littérature mais actuellement, après avoir fourni beaucoup de données sur ces propriétés de base, le monde scientifique se focalise, avec raison, sur la toxicité des LI, donnée indispensable pour une utilisation selon les réglementations, REACH en particulier. Considérant le nombre de LI possibles, il semble impensable de recueillir pour tous les LI les données expérimentales nécessaires à leur validation industrielle, si bien que l'autorisation d'emploi sera, au moins en partie, fondée sur des données de modélisation, que ce soit pour l'industrie chimique ou en médecine, dans le cas de LI bactéricides ou anti-fongiques, par exemple.

L'approche la plus simple consiste à rassembler un certain nombre de données expérimentales sur une propriété physico-chimique (densité, viscosité, température de fusion etc.), à tracer les valeurs recueillies soit en fonction d'un paramètre physique (température ou pression par exemple) soit en fonction d'une caractéristique du LI (longueur de la chaîne alkyle, typiquement) puis à proposer une fonction mathématique aussi simple que possible, c'est-à-dire avec peu de paramètres, pour décrire la tendance observée. Citons des exemples pour la conductivité en fonction de la température [214] ou pour la densité en fonction de la pression [94]. De même, des tracés de densité et/ou de viscosité en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de l'anion sont présentés dans [104, 215]. Une version tridimensionnelle (densité/structure du cation/structure de l'anion), plutôt rare dans la littérature, est proposée dans [165].

Ces approches conduisent à plusieurs écueils. Une première tentation est de décréter que les données qui sortent des lois empiriques proposées sont erronées, souvent en invoquant la présence d'impuretés, même si des efforts ont parfois été faits pour appréhender la variabilité expérimentale due aux techniques [104]. Deuxièmement, la tentation est grande de limiter l'étude à une « famille » de LI, plus ou moins réduite structurellement parlant, ce qui, *ipso facto*, réduit considérablement l'intérêt de ces approches. Par exemple, une étude empirique reliant viscosité et température pour 30 LI et un total de 238 données expérimentales [216] présente finalement les tracés de viscosité en fonction de T (270 – 380 K) pour chaque LI individuellement. La fonction utilisée, qui comporte seulement trois paramètres, n'a en fait qu'un seul paramètre 'universel', les deux autres étant spécifiques à chaque LI étudié. Ce travail ne permet donc pas de faire de prédiction de viscosité pour un LI hors de la liste et autorise seulement, pour un LI donné dans la liste des 30 recensés, une légère extrapolation en dehors de la plage de température retenue. A l'inverse, certaines fonctions empiriques proposées comportent un grand nombre de paramètres, en vue de décrire des courbes sans variations abruptes, ce qui, en principe, se modélise empiriquement avec peu de paramètres. Ainsi, les 455 points

expérimentaux de densité en fonction de la pression recueillis dans [94] pour un total de 5 LI différents sont décrits par une fonction contenant 6 paramètres. Malheureusement, même cette inflation du nombre de paramètres ne permet pas d'obtenir une fonction générale valable pour tous les LI étudiés, car les paramètres ne sont en aucun cas 'universels', même sur cette petite famille de LI.

Les difficultés méthodologiques d'une description empirique *via* des paramètres de structure des LI doivent également être soulignées. Tout d'abord, les travaux se focalisant sur l'effet de l'allongement de la longueur de la chaîne d'un substituant alkyle partent du principe que le reste de la structure du LI n'a pas d'effet sur la propriété étudiée. C'est là une façon drastique de réduire la complexité structurale des LI. D'ailleurs, une étude portant sur des LI à base de pyridinium pour lesquels les auteurs ont fait varier la position des deux groupes méthyles (positions 2 et 3 ou 3 et 5) ainsi que la longueur de la chaîne alkyle sur l'azote de l'hétérocycle (chaîne en C₈ ou en C₄) met en évidence un impact non négligeable de la position du groupe méthyle *et* de la longueur de chaîne sur les valeurs de viscosité [217]. De même, il apparaît que pour un nombre fixé d'atomes de carbone d'un substituant sur un cation imidazolium, passer d'une chaîne linéaire à un cycle ou à un système branché modifie notablement les valeurs de densité, viscosité et conductivité [218].

D'autres travaux se sont intéressés à l'effet sur les propriétés physico-chimiques d'une variation de l'anion du LI (Br⁻, BF₄⁻, SCN⁻, SO₃CF₃⁻ *etc.*) à cation constant ou, inversement, à un changement de famille du cation (imidazolium, pipéridinium, pyrrolidinium, ammonium, phosphonium *etc.*) à anion constant. Le but est d'ordonner les anions (ou les cations, respectivement) vis-à-vis de leur effet sur la propriété examinée. Par exemple, la viscosité de cinq LI décroît dans l'ordre des cations C₁C₂im⁺ > C₁C₃pyrrolidinium > C₁C₁C₂im⁺ > C₂C₁C₁C₁pyrazolium⁺ > N₁₁₁₃⁺ > C₁C₃pipéridinium⁺, pour toutes les températures étudiées, l'anion commun à tous ces LI étant Tf₂N⁻ [219]. Là encore, les résultats obtenus montrent combien la portée de ces résultats est limitée, ne fût-ce que par la très faible taille de l'échantillon de LI dans le cas cité. De plus, ces règles ne sont pas généralisables d'une propriété à une autre. En effet, dans les travaux cités ci-dessus, la densité décroît selon C₁C₂lm⁺ > C₁C₁C₂im⁺ > C₁C₃pyrrolidinium [219]. Enfin, dans certains cas, l'ordre des cations est bien le même pour deux anions différents, par exemple pour la densité, C₁C₂im⁺ > C₁C₄im⁺ > C₁C₆im⁺ > C₁C₈im⁺ pour BF₄⁻ comme pour Tf₂N⁻ [165] mais il n'en est pas toujours ainsi. Des ordres différents pour la densité selon que la chaîne alkyle est en C₈ ou en C₄ ont été obtenus [220]. Il nous semble donc préférable d'ordonner ces listes par LI plutôt que seulement en fonction de l'anion ou du cation, ce qui revient, dès que le *corpus* expérimental est important, à démontrer l'infinie variabilité des LI plutôt qu'à révéler des règles cachées.

Avec le recul, il nous semble que l'enseignement le plus important et le plus fondamental de ces travaux est que les LI ne peuvent être vus comme la simple juxtaposition d'un cation et d'un anion dont les propriétés s'ajouteraient. Des interactions complexes entre ce cation et cet anion ont lieu, qui ont un impact non négligeable sur les propriétés du composé ainsi synthétisé. Deuxièmement, ces résultats mettent en exergue l'infinie variabilité structurale des LI, qui conduit à l'infinie variabilité de leurs propriétés. Côté positif, l'énorme *corpus* expérimental désormais très soigneusement collecté dans ces études a alimenté les bases de données et a permis l'application de méthodes plus complexes et nécessitant justement énormément de données.

4.3 Relations structures propriétés (QSPR/QSAR)

Sous ce titre très général sont rassemblées de nombreuses méthodes dont l'explication de tous les détails mathématiques dépasse largement le contexte de cet article de revue. Nous nous contenterons donc de présenter certaines des méthodes

employées, les principes généraux des « groupes » et des « descripteurs » sur lesquels elles s'appuient, et nous discuterons quelques résultats représentatifs.

Le but de ces méthodes est de relier très finement la structure des LI à leurs propriétés, en dépassant les limites conceptuelles des méthodes empiriques décrites à la section 4.2. En anglais, elles sont globalement et indifféremment désignées sous les deux acronymes QSPR (Quantitative Structure Property Relationship) ou QSAR (Quantitative Structure Activity Relationship). Ces approches doivent permettre de prédire des valeurs de propriétés pour des LI non encore étudiés, idéalement non encore synthétisés, ceci afin d'éviter l'énorme travail expérimental, souvent frustrant, visant à trouver « le » LI nécessaire à une application donnée. L'idée est bien d'aboutir à un tri de LI imaginés sur le papier, ou, mieux encore, *in silico*. Ces méthodes étaient déjà largement utilisées avant que les LI ne deviennent un sujet à la mode mais s'appliquaient à des molécules neutres. Il a fallu attendre approximativement le milieu des années 2000 pour qu'elles soient adaptées à des composés possédant un cation et un anion.

4.3.1 Méthode de contribution de groupes

C'est la méthode la plus simple. Elle consiste tout d'abord à décomposer la structure d'un LI en groupes chimiques. Par exemple, le LI $[C_1C_4im][Tf_2N]$ peut être vu comme l'addition, à la manière d'un jeu de lego®, des groupes suivants : deux CH_3 , trois CH_2 , un anion et un hétérocycle. Par suite, le LI $[C_1C_8im][Tf_2N]$ ne diffère du précédent que par la présence de 7 groupes CH_2 au lieu de 3. Le choix des groupes laisse beaucoup de place à l'arbitraire des auteurs [84], d'autant que les groupes peuvent être indépendants ou imbriqués. Par exemple, si $[C_1C_4im][Tf_2N]$ est découpé en un cation, un anion, 2 groupes CH_3 et 3 groupes CH_2 , ces deux derniers sont compris dans le groupe « cation » [221]. Ceci conduit inévitablement à une multiplication des publications.

Il s'agit ensuite de décrire et prédire les variations d'une propriété en fonction de la température ou de la pression, par exemple, la variation de la viscosité avec T en utilisant la loi semi-empirique d'Arrhénius, qui ne comporte que deux paramètres. L'hypothèse fondamentale qui est faite ici est que chacun des groupes constituant le LI contribue à la propriété étudiée de façon spécifique et additive. Pour reprendre l'exemple de $[C_1C_4im][Tf_2N]$ et $[C_1C_8im][Tf_2N]$ et de leurs viscosités respectives, la contribution spécifique du groupe CH_2 à chacun des deux paramètres de la loi d'Arrhénius est identique dans les deux LI mais elle sera multipliée par 3 pour $[C_1C_4im][Tf_2N]$ et par 7 pour $[C_1C_8im][Tf_2N]$. Ainsi, chacun des deux paramètres « simples » de la loi d'Arrhénius recèle-t-il en réalité autant de paramètres qu'il y a de groupes différents dans l'ensemble de l'échantillon retenu. De cette manière, le nombre de paramètres nécessaires explose littéralement, tout comme le nombre de données expérimentales indispensables à la conception du modèle. Pour fixer les idées, environ 500 données expérimentales de viscosité, recueillies sur la gamme de température 293 K – 393 K pour 25 LI différents nécessitent 25 paramètres, alors que la loi de Vogel-Tammann-Fulcher retenue n'en comporte que 3 au départ [221]. Notons que les données expérimentales n'ont pas été acquises par les auteurs de l'étude citée mais essentiellement reprises de la littérature et de banques données. De même, 183 valeurs expérimentales de densité pour 18 LI, sur la gamme 293 K – 363 K, sont ajustées avec une fonction initialement à 3 paramètres mais au final à 54 paramètres [222]. Les valeurs des paramètres sont obtenues par ajustement des données expérimentales en utilisant diverses méthodes mathématiques de convergence. Fort heureusement vu le nombre de paramètres impliqués, la qualité moyenne de l'ajustement est très bonne, de l'ordre de 3 % pour le second exemple cité. Toutefois, la déviation maximale peut être très élevée, égale 20%, voire plus. A notre connaissance, aucune publication ne fait mention de *minima* locaux des fonctions de

convergence, ce qui impliquerait que plusieurs n-uplets de paramètres ajusteraient les données à qualité égale. Cette situation nous semble pourtant probable, puisque la qualité des ajustements provient de la valeur de l'incertitude expérimentale, loin d'être négligeable pour beaucoup de propriétés physico-chimiques (section 3). Il serait donc préférable de fournir également les incertitudes sur les valeurs de chacun des paramètres, ce qui, à notre connaissance, n'est pas fait.

En définitive, le gain obtenu sur la qualité de l'ajustement se paie par une inflation notable du nombre de paramètres et de la taille de l'échantillon expérimental mais il est indéniable que si l'échantillon expérimental se constitue par des méthodes de data mining ou par l'utilisation des banques de données, d'excellents résultats d'ajustement sont obtenus sans trop de mal. On trouvera une revue de ces méthodes de contribution de groupes pour de très nombreuses propriétés physico-chimiques des LI dans [223].

4.3.2 Méthodes QSPR avec des descripteurs

Un raffinement substantiel de la méthode de contribution de groupes est obtenu selon deux axes. D'une part, d'un point de vue mathématique, les relations linéaires deviennent très souvent des relations comportant des termes quadratiques ou croisés. D'autre part, la notion de groupes chimiques est élargie par l'utilisation de descripteurs. Il s'agit de définir le cation et l'anion de chaque LI en ajoutant aux groupes chimiques plus ou moins simples vus précédemment, des quantités aussi diverses que la polarisabilité, la présence de liaisons C=O ou C=C, les distances entre hétéroatomes, le degré de branchement, la masse molaire, la densité de charge, l'écart énergétique HOMO-LUMO *etc.* Là encore, sur des bases raisonnables de chimie, puisque toutes ces données sont bien caractéristiques du LI, et ont très probablement une influence sur la valeur de la propriété recherchée, il est fait une grande place à l'imagination ou au libre arbitre des auteurs, autant qu'à leurs capacités de calcul. Certains de ces descripteurs, comme la densité de charge, sont obtenus par des méthodes de chimie quantique.

Un intérêt majeur de ces méthodes réside dans la variété des *corpus* expérimentaux auxquels elles peuvent s'attaquer, même si au début des années 2000, les travaux de ce type portaient d'ensemble expérimentaux pour lesquels tous les LI avaient le même anion, par souci de simplification [224, 225]. Avec les progrès méthodologiques et la puissance des ordinateurs actuels, toutes les données de viscosité, densité, conductivité *etc.* peuvent être décrites par des lois générées par ordinateur, qui, bien qu'empiriques, n'en sont pas moins beaucoup plus efficaces que les lois traditionnelles telles les lois dites d'Arrhénius, de Volger-Tamman-Fulcher, d'Orrick-Erbar, d'Andrade, *etc.* Il est également possible de chercher des lois empiriques faisant intervenir deux paramètres physiques, comme par exemple la variation de la viscosité en fonction de T et P, avec 3228 points expérimentaux, 349 LI, une gamme de température de 253 K à 573 K et de pression de 0.06 MPa à 300 MPa [226]. Enfin, les données de toxicologie, d'extraction, de dissolution de la cellulose, d'activité catalytique *etc.*, qui ne peuvent être réduites à une simple variation en fonction de T, P ou autre, peuvent être appréhendées par ces méthodes.

Ces méthodes QSPR se sont multipliées et il n'est pas possible de les citer toutes. Parmi le foisonnement offert par la littérature, les arbres de décision [227], les réseaux neuronaux [228] et les approximations génétiques [229] semblent populaires. Elles sont toutes basées sur l'emploi de très larges collections de descripteurs. C'est le traitement mathématique aboutissant à un modèle, et donc aux valeurs des paramètres, qui les distingue, ainsi que les techniques de contrôle et de validation des modèles. Pour les réseaux neuronaux, on trouvera le code de programmation en annexe d'un article [230].

4.3.3 Méthodes QSPR : pour qui, pour quoi ?

Inaccessibles aux expérimentateurs il y a quelques années à peine, les logiciels de chimie quantique sont maintenant devenus des outils relativement classiques et il existe aussi des « super-logiciels » calculant directement de très grandes quantités de descripteurs, par exemple 2000 descripteurs pour une étude QSPR de la viscosité [229], voire 13538 pour des températures de fusion [231], via le logiciel Dragon. En considérant, de plus, la puissance des logiciels de data mining, les méthodes de relation structure-propriétés deviennent envisageables pour tous avec une formation minimale. Toutefois, facile d'emploi ne veut pas dire utile ou produisant beaucoup de sens ou d'intérêt. Rappelons en effet que s'il ne s'agissait que de décrire de façon de plus en plus précise des ensembles toujours plus grands de données expérimentales existantes avec beaucoup de paramètres, ces méthodes ne présenteraient aucun intérêt pratique. Il reste donc à savoir si elles permettent effectivement de prédire correctement les propriétés de LI nouvellement synthétisés, ou, mieux encore, envisagés.

De façon générale, la prédiction n'est envisageable que si le nombre de données employées pour bâtir le modèle est « nettement supérieur » au nombre de paramètres, sans que des critères précis soient admis dans la communauté. Pour fixer les idées, une méthode de contribution de groupe établie sur 1110 données expérimentales de viscosité, rassemblant 183 LI et employant 174 paramètres est jugée suffisamment fiable pour passer à la prédiction [232]. A partir de notre connaissance du domaine, il semble qu'un rapport supérieur ou égal à 10 entre le nombre de données et le nombre de paramètres permette d'envisager sereinement la prédiction, pour cette méthode.

Si un LI dont on désire prédire la propriété possède des groupes qui ne sont pas dans l'échantillon de données expérimentales du modèle, la méthode de contribution de groupes est inapplicable. Il s'ensuit logiquement une inflation du nombre de données expérimentales utilisées par cette méthode, afin de répondre à l'inflation des synthèses de LI originaux. Avec les méthodes utilisant des descripteurs, cet inconvénient disparaît quasiment. Cependant par le passé, et encore actuellement, les publications restant au stade de l'établissement d'un modèle, sans prédiction de données inconnues, sont nombreuses et nous regrettons que cette étape importante ne soit pas la norme.

Deux options se présentent dans l'étape de prédiction. La confrontation d'une nouvelle valeur expérimentale et du calcul permet d'asseoir *in fine* la qualité du modèle. Cette option a été choisie récemment par Venkatraman et collaborateurs [233] pour décrire l'indice de réfraction de 467 LI sur une gamme de température de 283 K à 571 K, correspondant à 3147 données. Ces auteurs ont employé 226 descripteurs, réduits à 113 après élimination des descripteurs peu importants ou trop corrélés à d'autres grâce à une analyse en composantes principales. Enfin, les auteurs ont testé de très nombreux modèles obtenus *via* des méthodes QSPR variées. La partie de prédiction a consisté en la synthèse de 14 nouveaux LI dont les indices de réfraction ont été mesurés et prédits indépendamment, afin de quantifier la qualité de la prédiction des trois modèles repérés comme les meilleurs dans les tests de validation. La diversité structurale des cations de ces 14 nouveaux LI est bien plus faible que celle de l'échantillon de données ayant servi à bâtir les modèles (13 cations imidazoliums et un pipéridinium) mais un effort notable a été fait pour les anions, avec trois occurrences de l'anion triazolide (1,2-diaza-4-azanidacyclopenta-2,5-diène) n'appartenant pas aux données de départ. La très bonne adéquation entre valeurs mesurées et calculées, sur la gamme de température 293 K – 333 K, est un argument fort en faveur de ces méthodes pour cette propriété particulière. Le même groupe de recherche a également modélisé la température de fusion de LI. Dans ce cas, les résultats prédictifs sont nettement moins bons pour les 5 LI nouvellement synthétisés par eux ainsi que pour les 14 LI synthétisés par d'autres [20], malgré 2212 données

expérimentales et 113 descripteurs. La conclusion de cet article est particulièrement intéressante. Les auteurs montrent que la difficulté à obtenir expérimentalement une valeur « exacte » de température de fusion, du fait des difficultés expérimentales conditionne *in fine* la qualité de la prédiction, qui s'écarte de la donnée mesurée de plus de 30°C dans bien des cas. Enfin, les prédictions pour les composés ayant une température de fusion au-delà de 100°C sont meilleures que pour ceux fondant en dessous de 100°C. Ceci est le signe que la complexité des LI, pris dans leur définition usuelle, n'a pas été cernée malgré les efforts déployés.

De façon plus efficace, il est aussi possible d'utiliser un logiciel de génération aléatoire de LI, couplé au modèle à tester. En peu de temps, des milliers (ou plus) de composés inconnus peuvent être inventés *in silico* et leur propriété calculée selon le modèle. Il est alors facile de trier les LI générés selon la valeur de la propriété et de n'effectuer la synthèse que des meilleurs candidats, par exemple ceux dont la viscosité prédite est la plus faible ou la conductivité la plus élevée. Cette méthode présente plusieurs avantages. La génération aléatoire permet de brasser un échantillonnage dont aucun expérimentateur ne pourrait arriver à bout. Elle évite aussi les biais intellectuels qui pourraient conduire à la synthèse de LI « bien comme il faut » pour tester un modèle. Enfin, cela permet de justifier tous les efforts expérimentaux passés en montrant que la recherche au hasard du LI idéal peut être nettement simplifiée et le temps expérimental dédié clairement réduit. Cette façon de procéder a été employée, entre autres travaux, pour prédire la viscosité de 23 LI commerciaux puis pour générer 1000 nouveaux LI, desquels 3 LI ont été sélectionnés et synthétisés afin de vérifier les valeurs de viscosité prédites, choisies pour être moyennes et élevées [234]. La taille de l'échantillon expérimental était modeste et la qualité de la prédiction médiocre. En à peine dix ans, les progrès dans ce domaine ont été spectaculaires. Pour preuve, citons un article récent [235], qui a considéré 120 données expérimentales d'action bactéricide vis-à-vis de *Staphylococcus aureus*. Ce travail a généré *in silico* 60270 LI, desquels 29214 ont été considérés comme actifs. Le tri final a été effectué en éliminant les LI jugés dommageables pour l'environnement, laissant 73 candidats dont les auteurs promettent la synthèse dans les temps à venir. Toutefois, la diversité des LI, couplée au foisonnement du monde vivant, ne laissent que peu d'espoir de trouver une méthode universelle de conception de LI pour une action biologique donnée (et encore moins pour plusieurs en même temps !) alors que c'est en ce domaine que nous aurions le plus besoin de prédictions aisées. En la matière, il est difficile d'avoir autre chose que des articles de revue faisant simplement la liste des études publiées [236].

Terminons cette présentation des méthodes QSPR par un double appel à la raison critique. Premièrement, rappelons que quelle que soit la qualité d'un modèle QSPR, il ne pourra jamais offrir une meilleure précision que celle fournie par les données expérimentales qu'il utilise. Deuxièmement, les discussions de ces modèles sont intéressantes si elles s'attachent à déterminer quels descripteurs ont le plus de poids dans la modélisation de la propriété et surtout pourquoi, mais elles n'ont aucun sens si elles se résument à un triste retour en arrière de l'analyse, en fournissant des ordres de cations et d'anions, puisque ces tendances, dont a vu, section 4.2.1, le peu de fondement, sont directement issues du *corpus* expérimental et n'auraient pas nécessité l'emploi d'une méthode QSPR pour être établies [229, 232].

4.4 Modélisation des LI par Dynamique Moléculaire

4.4.1 Principe

Les calculs de Dynamique Moléculaire (DM) visent à obtenir une image à l'échelle moléculaire et à l'équilibre thermodynamique du désordre plus ou moins relatif régnant dans une phase liquide ionique pure ou contenant des solutés, éventuellement en

équilibre avec une autre phase (aqueuse ou autre, pure ou contenant des solutés). Ces calculs permettent également d'obtenir une idée de la dynamique d'équilibre de ce désordre et, sous certaines conditions, de la façon dont ce désordre s'installe à partir d'une disposition initiale choisie par l'utilisateur. Le principe de base repose sur la résolution de l'équation de Newton :

$$\sum \vec{F}_i = m\vec{a} \quad \text{Équation 4}$$

où \vec{a} est l'accélération et $\sum \vec{F}_i$ représente l'ensemble des forces s'appliquant au système (le champ de forces).

Cette équation est une équation différentielle couplée en x, y et z, les positions de tous les atomes du système, le temps étant une des variables d'intégration. Elle doit être résolue non pas pour une entité isolée en phase gazeuse mais pour une boîte contenant un grand nombre d'atomes, identiques ou différents, afin de simuler un volume représentatif du système réel que l'on cherche à modéliser. Les forces à considérer sont de deux types. Pour les forces intramoléculaires, chaque espèce chimique est modélisée par une succession de sphères ponctuelles chargées, de masse égale à celle de l'atome correspondant, et reliées aux autres atomes de la structure chimique par des ressorts dont la raideur reproduit la force de la liaison existante. Des angles de rotation permettent de tenir compte des torsions. Pour les forces intermoléculaires, ce sont les forces électrostatiques et de van der Waals qui sont retenues. Elles sont obtenues par calcul du gradient des potentiels correspondants, écrits selon des formes mathématiques bien établies (potentiel de Lennard-Jones, par exemple) qui contiennent des paramètres ajustables.

Le point de départ d'un calcul de DM est une boîte de quelques dizaines d'Å de côté, contenant de plusieurs centaines à quelques milliers de paires cations-anions pour un LI pur, disposées au hasard. Initialement, des vitesses instantanées sont attribuées à chacun des atomes présents selon la distribution de Maxwell en fonction de la température retenue. Cette boîte est dupliquée dans toutes les directions de l'espace pour compenser les possibles déplacements des espèces hors de la boîte centrale (une espèce quittant le système par sa bordure droite est immédiatement réinjectée à la bordure gauche). L'équation 4 est résolue pour un très petit pas de temps (typiquement, 1 fs), les positions et vitesses instantanées de chaque atome sont recalculées et le processus de calcul est réitéré. Compte tenu de la viscosité élevée des LI, un très grand nombre d'itérations est nécessaire pour obtenir, à partir d'une disposition initiale au hasard, l'état d'équilibre du système (typiquement, quelques ns doivent être simulées), où les espèces chimiques sont réparties selon leurs affinités, du fait de toutes les forces s'exerçant dans le système. Les paramètres des potentiels sont ajustés en comparant les résultats du calcul aux données expérimentales de la densité, par exemple, et peuvent alors être conservés pour des systèmes proches. On trouvera dans [237] une présentation très bien faite et approfondie des aspects calculatoires et théoriques de la DM, bien que cet article s'adresse à une communauté très éloignée de celle des LI. Puisque les électrons du système ne sont pas considérés, les réactions chimiques (complexation, brisure de liaison etc.) ne peuvent être décrites par la DM. Les espèces restent donc immuables tout au long des calculs.

Les techniques de calcul évoluent à grande vitesse, avec, par exemple, la prise en compte des effets de polarisation. La puissance de calcul des ordinateurs, la représentation mi-quantique mi classique des espèces chimiques, et bien d'autres avancées tant théoriques que technologiques, réduisent considérablement les temps de calculs et/ou permettent d'augmenter la taille des boîtes et, partant, le nombre total d'atomes présents. Toutefois, ces calculs continuent à être très gourmands en temps et en puissance de calcul.

4.4.2 Apports de la DM à la compréhension des LI

En premier lieu, la DM a beaucoup aidé à la compréhension de l'organisation des LI à l'échelle atomique et moléculaire. D'un point de vue qualitatif, le relevé statistique des positions relatives des ions les uns par rapport aux autres permet d'appréhender la façon dont se structurent les LI. L'étude la plus célèbre est sans nul doute celle qui a mis en évidence que les LI de la famille $[C_1C_n\text{im}][PF_6]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 12$) forment un réseau tridimensionnel continu de canaux ioniques, constitués des têtes polaires et des anions, en contact avec un domaine non polaire, constitué des chaînes alkyles portées par le cation, dont le volume relatif augmente avec la longueur de la chaîne alkyle (Figure 11). Pour $n = 2$, ce domaine non polaire est une microphase dispersée dans le réseau polaire, mais à partir de $n = 4$, ces deux domaines constituent deux réseaux continus [238].

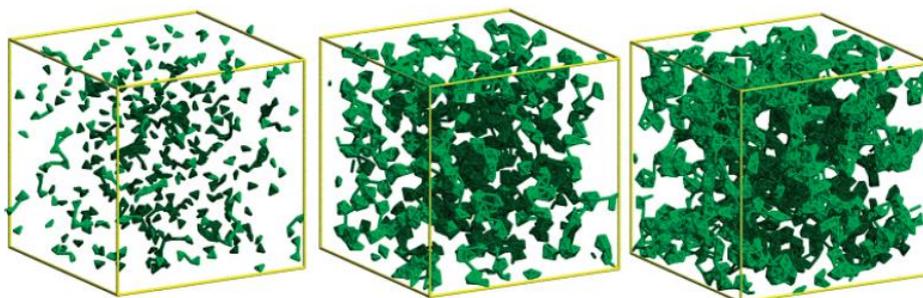


Figure 11 - Topologie des domaines apolaires de $[C_1C_2\text{im}][PF_6]$ (à gauche), $[C_1C_4\text{im}][PF_6]$ (au milieu) et $[C_1C_6\text{im}][PF_6]$ (à droite). Seuls les atomes des domaines apolaires sont représentés. Reproduit avec permission de [238] Copyright 2006 American Chemical Society.

Depuis, d'autres études par DM, corroborées par les résultats de différentes techniques expérimentales, ont montré que jusqu'à trois domaines pouvaient coexister à l'échelle nanoscopique. Dans le cas de LI comportant un centre polaire de type imidazolium, une chaîne alkyle apolaire sur ce cation et un anion perfluoré, ce dernier conduit à l'apparition d'un troisième domaine, bien distinct des deux autres [239]. Cette nanostructuration en domaines de polarités différentes explique, au moins en partie, l'aptitude des LI à dissoudre à la fois des composés neutres et chargés, ainsi que leur viscosité élevée.

Toujours du point de vue qualitatif, des images instantanées de la boîte de calcul donnent une idée saisissante des sphères de solvation d'ions dissous dans les LI. Des travaux, entamés dès le début des années 2000, visant à comprendre la solvation des ions dans les LI ont rapidement mené à la notion de solvation en « pelure d'oignon ». Par exemple, un cation La^{3+} dissous dans $[C_1C_4\text{im}][PF_6]$ est solvato en première couche par une moyenne de six anions PF_6^- qui constituent une enveloppe bien définie quoiqu'en perpétuel équilibre dynamique tandis que la seconde couche, plus lâche, est composée de onze cations du LI en moyenne (Figure 12) [240].

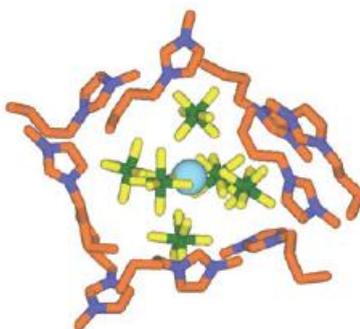


Figure 12 – Image instantanée « finale » des deux premières sphères de solvation d'un cation La^{3+} dans $[C_1C_4\text{im}][PF_6]$ obtenue par DM. Reproduit avec permission de [240]. Copyright RSC

Depuis ces premiers travaux, bien d'autres études ont de même conclu à une solvataion en plusieurs couches dans les LI. Il a été montré que la présence d'eau perturbait cet arrangement, les molécules H₂O venant s'insérer dans la structure de solvataion [241]. Enfin, les compétitions entre divers anions pour la première sphère de solvataion des cations ont pu être étudiées, par exemple le fait que Tf₂N⁻ soit facilement chassé de la première sphère de solvataion de U(VI) par NO₃⁻ ou Cl⁻ [242].

Tous ces calculs sont évidemment à prendre avec précaution, parce que les modèles physiques qui les sous-tendent sont entachés de nombreuses approximations et hypothèses simplificatrices mais ils fournissent une image très parlante et convaincante puisque de nombreux résultats expérimentaux viennent confirmer, de façon directe ou indirecte, cette vision à l'échelle moléculaire. La confirmation expérimentale d'inhomogénéités à l'échelle nanométrique dans les LI a été obtenue dès 2007 par des mesures de diffraction des rayons X [195]. De même, l'insertion de l'eau dans la sphère de solvataion des ions a été confirmée de façon indirecte par luminescence [243].

Deuxièmement, les calculs de DM permettent en principe de prédire diverses propriétés des LI et on trouvera dans [244] une comparaison, notamment sous forme de tableaux, entre résultats de DM et valeurs expérimentales pour de nombreuses propriétés. Nous nous contenterons de pointer quelques aspects. Comme expliqué plus haut, la densité d'un LI donné est souvent employée pour ajuster les paramètres des champs de force mais une fois ceux-ci fixés, il est possible de calculer les densités théoriques de LI proches. Il en va de même pour les viscosités. Pour ce qui est des températures de fusion, la relative mauvaise adéquation entre valeurs calculées et mesurées tient à deux raisons : l'incertitude persistante sur la « vraie » valeur expérimentale de fusion (cf section 3.3) et la difficulté de définir *in silico* une température de fusion quand plusieurs polymorphes du LI coexistent. Pour de nombreuses propriétés (température de vaporisation, enthalpies etc.) les résultats dépendent beaucoup des potentiels choisis et de leurs paramètres (avec des écarts allant jusqu'à quelques dizaines de kJ/mol pour des enthalpies), des charges exactes attribuées aux atomes et des stratégies générales employées, tandis que pour d'autres propriétés, l'ajout des effets de polarisation se révèle décisif pour améliorer les résultats. Ceci impose donc d'être prudent quant au crédit que l'on accorde à ces méthodes et les publications récentes tournent à la bataille d'experts, chacun défendant une stratégie. Par ailleurs, quelle que soit la propriété étudiée, le coût (en temps et en mémoire) de la DM ne plaide pas pour l'utilisation en routine de ces techniques en vue de prédire des propriétés physico-chimiques de base.

Le troisième apport très important des études de DM concerne les aspects dynamiques. Qualitativement, des films de l'équilibre dynamique au sein de la phase LI permettent de visualiser l'agitation des ions et molécules mais également de l'absorption de molécules de CO₂ [245]. D'un point de vue quantitatif, le suivi détaillé du mouvement des diverses entités de la boîte, une fois l'équilibre atteint, permet d'obtenir les coefficients de diffusion des espèces, qui peuvent être comparés aux valeurs expérimentales. Là encore, les écarts avec l'expérience sont importants, et très dépendants des potentiels choisis.

En 20 ans, les études de DM se sont élargies à l'étude des interfaces (liquide/solide ou liquide/vapeur), aux LI nanoconfinés et sont maintenant presque systématiquement adossées à diverses techniques expérimentales pour conforter leurs résultats.

4.5 Modèle thermodynamique COSMO-RS

Basée sur des principes de chimie quantique et de thermodynamique statistique, le modèle intitulé COSMO-RS (en anglais : COnductor-like Screening

MOdel for Real Solvents) n'implique qu'un nombre limité de paramètres, qui peuvent être définis même en l'absence de données expérimentales sur les LI. C'est certainement un avantage décisif de ce modèle comparé aux techniques de contribution de groupe ou QSPR, qui doivent être alimentées par des masses de données recueillies pour des LI. COSMO-RS permet de calculer des propriétés thermodynamiques de solutions ou de liquides purs. Insistons sur le fait que les réactions chimiques ne peuvent être prises en compte dans ce modèle. D'un point de vue pratique, il est implémenté dans un logiciel intitulé COSMOTHERM, utilisable facilement avec une formation minimale, ce qui contribue très clairement à son succès croissant.

On trouvera dans [246, 247] des explications détaillées sur les aspects mathématiques de cette méthode, que nous nous contentons de résumer ci-après. Dans un premier temps, chaque entité chimique de la solution à étudier est considérée comme baignant dans un milieu diélectrique continu, qui modélise le solvant. Sur cette base, des logiciels de mécanique quantique calculent la conformation énergétique et structurelle la plus stable, ainsi que la densité de charge extérieure, qui définit donc une enveloppe chargée représentant l'espèce chimique. Ensuite, la solution dans son ensemble est vue comme le regroupement de ces enveloppes chargées, qui sont, par morceaux, au contact les unes des autres et pour lesquelles des interactions électrostatiques, de van der Waals et de liaisons hydrogène, interviennent. Tout comme pour la DM, ces interactions sont décrites dans des équations contenant des paramètres ajustables. Le potentiel chimique global de la solution, de même que celui de chaque entité de la solution sont alors calculés à partir de ces équations en tenant statistiquement compte des pourcentages relatifs des différentes surfaces chargées en contact. A partir du potentiel chimique, de nombreuses propriétés thermodynamiques peuvent être obtenues en fonction de la température, notamment les coefficients d'activité à dilution infinie, les solubilités de gaz et les constantes de Henry associées, les diagrammes de phase liquide/vapeur et liquide/liquide, ou encore les solubilités de composés solides. Des exemples variés sont présentés et discutés dans [246]. Les paramètres ajustables du modèle peuvent être déterminés une fois pour toute à partir de données expérimentales très fiables, n'ayant pas de rapport avec les LI, comme par exemple des coefficients de partage eau/octanol à diverses températures. Toutefois, la façon de décrire un liquide ionique dans ce modèle (deux ions séparés indépendants ou en tant qu'un seul composé ou comme une paire d'ions) a souvent une grande influence sur les résultats des calculs, en conduisant à des surestimations ou sous estimations systématiques des valeurs expérimentales. Rappelons que les mesures de conductivité (section 3.6) ont montré que les LI étaient partiellement dissociés et devraient donc être représentés à la fois comme deux ions indépendants *et* comme un seul composé chimique. De plus, les paramètres du modèle peuvent être légèrement différents d'une version du logiciel à une autre ce qui entraîne également des différences dans les résultats [246]. Tout ceci incite à considérer avec quelque prudence les comparaisons entre calculs et données expérimentales présentées dans la littérature ainsi que les prédictions, évidemment. Pour ce qui est des aspects positifs, la possibilité d'avoir des banques de données fixées une fois pour toute (aux valeurs des paramètres du modèle près) pour des cations et des anions calculés séparément permet d'envisager de prédire des propriétés thermodynamiques à la chaîne pour un très grand nombre de composés, d'autant que les temps de calculs par cette méthode sont très nettement inférieurs à ceux de la DM.

Un exemple très illustratif des intérêts et des limitations de cette approche concerne la sélection d'un « bon » LI pur pour extraire les ions Nd(III) et Dy(III) à partir d'une phase aqueuse. Après avoir calculé les enveloppes chargées de 88 cations et 50 anions, 4400 LI ont pu être modélisés, leur caractère hydrophobe déterminé, et

enfin, la solubilité des ions Nd(III) et Dy(III), nus ou complexés avec des ions chlorure, prédite dans ces 4400 LI tandis que leur viscosité était calculée par QSPR [248]. Les critères retenus pour définir un « bon » LI d'extraction sont une très faible solubilité dans l'eau, afin d'avoir effectivement un système d'extraction liquide-liquide et peu de pollution de la phase aqueuse par le LI, une viscosité la plus faible possible, pour des questions pratiques de mélange des phases et enfin un potentiel chimique des ions Nd et Dy dans le LI le plus bas possible, signe d'une grande solubilité donc d'une extraction favorable. De façon très intéressante, il s'avère que les LI les plus hydrophobes et dans lesquels Nd(III) et Dy(III) se dissolvent le mieux sont aussi ceux qui présentent une viscosité élevée. Ceci est dû au fait qu'une viscosité élevée découle de l'importance des liaisons de van der Waals et des liaisons hydrogène, qui sont justement les propriétés induisant une bonne interaction avec les ions des terres rares. Les auteurs retiennent finalement 4 LI seulement, dont trois, basés sur un cation phosphonium, sont commerciaux, ce qui est un avantage notable. Le passage de la théorie à l'expérience est, malheureusement, loin d'être aussi séduisant qu'espéré. Sur les trois LI commerciaux, deux sont beaucoup trop visqueux (à $T = 25^{\circ}\text{C}$) pour être utilisés purs, ce qui a conduit les auteurs à les diluer dans du toluène. Pour ce qui est du troisième, $[\text{P}_{66614}][\text{benzoate}]$, ses capacités d'extraction sont très bonnes et les expériences, menées avec beaucoup de soin, sont parfaitement convaincantes sur ce point [249]. Toutefois, les LI avec des cations P_{66614} sont bien connus des expérimentateurs depuis quelques années déjà pour être peu solubles dans l'eau, tandis que les gros anions portant un groupement carboxylate sont depuis longtemps reconnus comme de bons complexants des lanthanides(III), ce qui fait que la structure chimique de ce LI n'a pas de quoi surprendre dans la communauté de l'extraction des ions métalliques par des LI.

4.6 Autres modélisations

La difficulté à rendre finement compte des interactions électrostatiques et des effets de polarisation dans les LI se traduit par un grand nombre de tentatives pour les modéliser avec des méthodes variées, qu'il est impossible de recenser complètement. Un aperçu de certaines d'entre elles (équations d'état, modèles UNIFAC et NRTL etc.), avec un tableau permettant de s'y retrouver aisément est disponible dans [250] et conseillé afin d'approfondir la question. L'impressionnant article de revue de Izgorodina et collaborateurs [251] détaille les méthodes de mécanique quantique, tout comme celles de QSPR, COSMO-RS et quelques autres. Rappelons que toutes ces modélisations sont basées sur des équations faciles à programmer mais contenant de nombreux paramètres, plus ou moins aisés à déterminer, et que très peu d'entre elles sont capables de prendre en compte des réactions de complexation.

5 LI et solvants moléculaires ; mélanges de LI

5.1 LI et solvants moléculaires

Pour aborder la question des mélanges entre deux solvants, quels qu'ils soient, la question la plus importante est : Les propriétés du mélange sont-elles différentes de la moyenne des propriétés de chacun des composants du mélange ? C'est sous cet angle que nous traiterons de ce sujet dans cette section. Le nombre de LI étant déjà une limitation pour une présentation exhaustive des propriétés de ces solvants purs, il en va de même pour les propriétés des mélanges, si bien que nous ne présenterons qu'une sélection très restreinte de résultats.

Il est d'usage de qualifier « d'idéale » la valeur d'une propriété d'un mélange calculée comme la moyenne des valeurs des deux composants purs, et c'est en général l'écart à cette valeur idéale qui est scruté, en fonction, par exemple, de la

température ou de la pression et, bien entendu, en fonction de la composition du mélange. Cet écart est usuellement appelé fonction d'excès (excess function en anglais) et est souvent noté avec l'exposant E. Toutefois, il faut bien faire attention à la façon dont la valeur idéale est calculée. En effet, la pondération peut se faire en nombre de moles, en masse ou en volume, ce qui peut beaucoup changer la valeur idéale et, par suite, la valeur d'excès. Ceci a une grande importance pour les mélanges LI / solvants moléculaires (y compris l'eau) car si les densités des LI sont comprises entre $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ et $1,5 \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui conduit à un facteur de l'ordre de 2 au maximum par rapport aux densités des solvants moléculaires, les masses molaires des LI atteignent facilement 400 g.mol^{-1} voire nettement plus, ce qui conduit à un facteur multiplicatif nettement plus important. La conséquence est une distorsion profonde des courbes selon que l'on considère, par exemple, la fraction molaire ou simplement le nombre de moles, comme illustré Figure 13 [252].

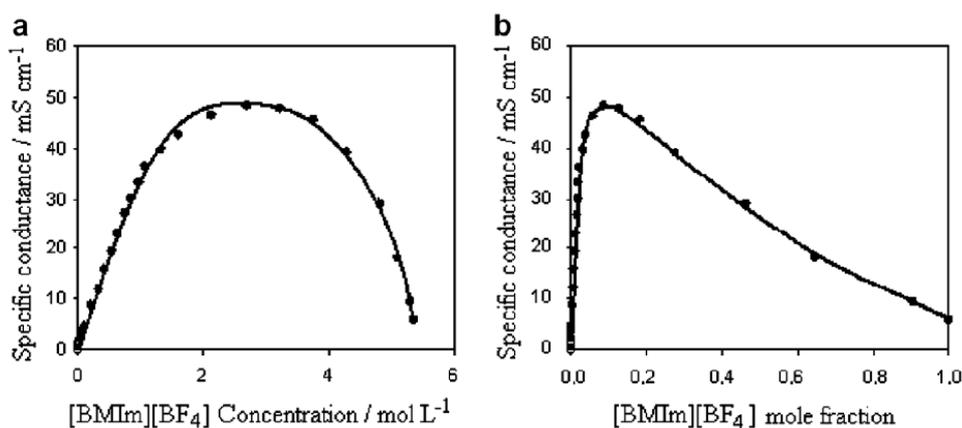


Figure 13 - Variation de la conductivité en fonction de la concentration en LI (a) ou en fonction de la fraction molaire (b). Il s'agit d'un mélange de $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{BF}_4]$ avec de l'eau. Reproduit de [252] avec permission. Copyright Elsevier 2008.

Pour nombre de propriétés, il nous semble que la représentation la plus parlante est celle faisant intervenir la fraction molaire du LI, x , plutôt que sa fraction volumique ou massique, car les modifications des propriétés proviennent des interactions à l'échelle moléculaire entre les ions du LI et le solvant.

La quantité la plus souvent évaluée est la valeur d'excès du volume molaire, V_m^E . A 298 K et à pression atmosphérique, le volume molaire des mélanges LI / solvants moléculaires (hormis l'eau, discutée plus loin dans ce texte) est plus faible que la valeur idéale calculée, ce qui revient à dire $V_m^E < 0$. Si on augmente la pression, l'écart entre volume molaire du mélange et volume molaire idéal s'amenuise mais le signe de V_m^E ne change pas [253]. Ceci s'explique par le fait que les LI possèdent de grands volumes libres, du fait de la flexibilité structurelle du cation et/ou de l'anion, volumes libres dans lesquels peut s'insérer le solvant moléculaire, cet effet étant réduit quand la pression augmente. Le mélange est donc plus compact que le LI pur, ce qui conduit à des indices de réfraction plus élevés dans le mélange que dans la solution idéale [254]. Une exception concerne les mélanges de LI avec l'éthylène glycol [254]), pour lesquels $V_m^E > 0$. Dans tous les mélanges, l'écart entre V_m^E et la valeur idéale s'accroît quand T augmente [255]). Le maximum de cet écart ne s'observe pas pour la même valeur de x pour tous les mélanges étudiés mais varie approximativement entre $x = 0,25$ et $x = 0,35$, sauf encore une fois pour les mélanges LI/éthylène glycol pour lesquels le maximum d'écart peut être observé jusqu'à $x = 0,5$. On trouvera dans [256] des valeurs de la viscosité d'excès pour des mélanges entre $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$ et quelques solvants organiques, avec un écart maximal de la fonction d'excès pour $x = 0,3$. On mentionnera également que Les LI sont enclins à former des paires d'ions lorsqu'ils

sont mélangés à des solvants moléculaires, contrairement à ce que l'on observe dans les LI purs [257], notamment avec l'eau [258-261].

Le cas des mélanges LI/eau mérite une mention spéciale d'autant qu'il est le plus documenté pour les valeurs de V_m^E [262]. C'est sans doute cette accumulation de données expérimentales qui permet d'obtenir une très riche typologie de variations de V_m^E en fonction de x , sans commune mesure à notre connaissance avec ce qui est mesuré pour les mélanges LI / solvants moléculaires. Citons des variations de V_m^E strictement positives, strictement négatives, avec deux *maxima* ou d'allure sinusoïdale, indiquant la compétition entre de nombreux effets. Dans ces mélanges LI / eau, il faut en effet tenir compte de la capacité de l'eau à s'organiser *via* les liaisons hydrogène, de celle des ions du LI à former des clusters neutres mais également des interactions entre les ions du LI et les molécules d'eau, ce qui peut conduire à la destruction du réseau aqueux et/ou des paires cation/anions du LI mais peut aussi recréer des interactions fortes entre l'eau et l'anion du LI, par exemple. C'est sur cette base d'explications plus ou moins empiriques que les diverses allures des variations de V_m^E en fonction de x sont analysées dans une revue très complète mais qui peine à dégager une vision globale [262]). Dans la même ligne d'interprétations, les variations de la conductance du mélange $[C_1C_4im][BF_4] / H_2O$ avec x [252] font apparaître deux régions : l'une dite 'riche en eau', de $x = 0$ à $0,09$, dans laquelle la conductance augmente fortement de 0 (eau pure, non conductrice) à 50 mS cm^{-1} puis une région dite 'riche en LI', pour $x > 0,09$ dans laquelle la conductance décroît doucement jusqu'à $5,9 \text{ mS cm}^{-1}$ (LI pur). Dans la première région, on peut considérer que $[C_1C_4im][BF_4]$ se comporte comme un soluté ionique totalement dissocié dans l'eau ce qui conduit à l'augmentation de la conductivité du mélange quand x augmente. A l'inverse, dans la région riche en LI, on peut considérer que l'augmentation de la viscosité est telle qu'elle devient limitante pour la diffusion des ions ce qui réduit la conductance mais aussi que la quantité d'eau est insuffisante pour briser les interactions de van der Waals entre cations et anions du LI. L'eau serait ainsi devenue le soluté. Il est intéressant de noter que, d'après ces auteurs, V_m^E est maximal pour $x = 0,64$, donnée cohérente avec une étude indépendante menant à V_m^E maximal pour $x = 0,53$ [263] mais qui ne correspond pas à la valeur de x qui sépare le domaine riche en eau de celui riche en LI tels qu'observés sur les courbes de conductance. Ceci est attribué à l'apparition de micelles vers $x = 0,02$ [252].

Par ailleurs, de très nombreux travaux présentent des résultats concernant les changements de diverses propriétés physico-chimiques (viscosité, densité, conductivité, indice de réfraction etc.) dans les mélanges LI/solvants moléculaires, sans utiliser le formalisme de la fonction d'excès. Nous ne mentionnerons qu'un seul résultat, pour son originalité. La viscosité des mélanges LI/solvant diminue continument et fortement lorsque la fraction molaire du solvant passe de 0 à 1 [264] mais ceci n'est dû qu'au choix d'un solvant ayant une viscosité très inférieure à celle du LI. Il est tout à fait possible d'obtenir des mélanges pour lesquels la viscosité du mélange passe par un minimum [265].

Le domaine des solvants « eutectiques profonds » est en pleine expansion et devrait, dans les temps à venir, fournir de très nombreuses données concernant les températures de fusion de mélanges entre un LI dont l'anion est Cl^- et des acides carboxyliques à longue chaîne. Notons que nombre de ces acides carboxyliques, et parfois aussi les LI employés, sont solides à température ambiante mais qu'un des intérêts affichés de ces mélanges est qu'ils sont liquides à l'ambiante. Ces données seront probablement présentées selon le formalisme des fonctions d'excès, comme c'est le plus souvent le cas dans cette communauté.

Les articles allant plus loin que la détermination des propriétés physico-chimiques de base des mélanges LI/solvants moléculaires sont relativement rares à notre connaissance. Mentionnons seulement le mélange $[C_1C_8im][Tf_2N]/\text{acétate de}$

butyle dont la conductivité passe par un maximum vers $x = 0,3$ et qui a été employé pour l'extraction de Pt(IV) à partir d'une phase aqueuse acidifiée par HCl. Les courbes d'extraction mettent en évidence un changement du mécanisme d'extraction pour $x \approx 0,25$, valeur corrélée au changement de rôle du LI, de soluté ($x < 0,25$) à solvant ($x > 0,25$) [266].

Nous terminerons cette section par une remarque déjà faite ailleurs dans ce texte (section 4.3) mais sur laquelle il nous semble important de revenir. Le fait que, dans la très grande majorité des cas, les mélanges LI / solvants moléculaires présentent des propriétés qui ne sont pas celles du mélange idéal prouve surtout que les règles simplistes de mélange sont incapables de décrire la complexité des interactions ayant lieu dans les LI et, *a fortiori*, dans les mélanges, ce qui n'a en soi, rien de bien surprenant.

5.2 Mélanges de LI

Le premier point important à retenir est que les mélanges de LI ne sont pas équivalents à des mélanges de solvants moléculaires. Par définition, un mélange est une combinaison physique de deux substances ou plus qui conservent leurs identités individuelles. Or lorsque l'on mélange deux LI, les associations mises en jeu dans chaque LI disparaissent et il n'est plus possible d'identifier les ions de tel ou tel LI ou les interactions dues à tel ou tel LI. Ensuite, la manière de considérer ces mélanges constitue un deuxième point d'importance : mélanges binaires ou mélanges multicomposants ? Un mélange préparé à partir de deux LI comportant un anion ou un cation commun peut être vu comme un mélange binaire de type $[\text{Cation}_1][\text{Anion}] + [\text{Cation}_2][\text{A}]$ ou $[\text{C}][\text{Anion}_1] + [\text{C}][\text{Anion}_2]$. En revanche, un mélange impliquant différents anions et différents cations est un mélange multicomposants où les ions peuvent s'échanger entre eux $[\text{Cation}_1][\text{Anion}_1]$, $[\text{Cation}_1][\text{Anion}_2]$, $[\text{Cation}_2][\text{Anion}_1]$ et $[\text{Cation}_2][\text{Anion}_2]$. La grande majorité des mélanges de LI étudiée correspond à des mélanges binaires. Une tentation bien naturelle serait d'envisager de combiner, linéairement voire exponentiellement les meilleures propriétés de chaque LI pris individuellement pour former un « super » LI à la structure et aux propriétés bien définies. Cette stratégie est toutefois bien aléatoire parce qu'il est, en réalité, très difficile de prédire la structure comme les propriétés, comme on l'a vu dans les sections précédentes.

En termes de structure, les mélanges de LI sont assez similaires, dans les grandes lignes, aux LI simples. Les LI à base de cations portant des chaînes alkyles courtes forment des mélanges aléatoires et homogènes d'ions. Les nanodomains non polaires dus à des longues chaînes alkyles persistent dans les mélanges [267, 268]. Les mélanges impliquant des ions avec courtes et longues chaînes tendent à se comporter comme des systèmes micellaires. Toutefois, il faut se garder de penser que le système se moyenne naturellement, c'est à dire qu'un mélange stœchiométrique de LI à base de $\text{C}_1\text{C}_4\text{im}^+$ et $\text{C}_1\text{C}_8\text{im}^+$ ne se comporte pas nécessairement comme un LI à base de $\text{C}_1\text{C}_6\text{im}^+$ [267]. Un travail récent a montré la possibilité de moduler l'organisation mésoscopique d'un mélange binaire de LI composé de $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{BF}_4]$ et $[\text{C}_1\text{C}_8\text{im}][\text{BF}_4]$ en fonction de la composition [269]. Néanmoins, la constante diélectrique du mélange augmente bien au-delà de ce qui aurait pu être attendu en considérant les contributions de chaque composant du mélange. Cela démontre assez clairement que l'on obtient un liquide avec des propriétés macroscopiques bien distinctes de ses composants pris individuellement. [269].

Les mélanges de LI présentent souvent des points de fusion plus bas que ceux de ses composés pris individuellement, voire même aucun point de fusion (remplacé par une température de transition vitreuse). Par exemple, aucun point de fusion ne peut être déterminé pour un mélange de $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{TfO}]$ et $[\text{C}_1\text{C}_2\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, alors que les LI « individuels » présentent des points de fusion de 258 et 255 K, respectivement [270].

On peut noter qu'abaisser ce point de fusion ou même l'éliminer peut être avantageux car cela augmente potentiellement la gamme de températures pour laquelle le LI est liquide. Augmenter la conductivité peut également être une motivation pour réaliser ces mélanges. On n'observe toutefois pas d'augmentation drastique de la conductivité. En général, celle-ci reste proche et bornée par celles observées pour les composants purs. Néanmoins, il n'est pas rare que l'on obtienne une conductivité légèrement supérieure [271-273], voire dans certains cas très supérieure, comme pour les mélanges $[C_1C_2im][TfO]$ et $[C_1C_2im][Tf_2N]$ [270] ou $[C_1C_4pyrrolidinium][bis(pentafluoroéthanesulfonyl)imide]$ et $[C_1C_4pyrrolidinium][(trifluorométhanesulfonyl)(nonafluorobutanesulfonyl)imide]$ [274]. Enfin, la viscosité est elle aussi une propriété intéressante à moduler mais là encore, il est très compliqué de prédire la tendance à partir des propriétés des composants pris individuellement. Ainsi, la viscosité de 23 mélanges binaires de LI, en fonction de la température et de différentes fractions molaires a été déterminée. Des déviations positives (i.e. des viscosités plus élevées que les composants LI simples, moyennant leur fraction molaire) mais aussi négatives (i.e. des viscosités plus faibles) ont été observées [275]. Le modèle d'Arrhénius (échelle logarithmique de la viscosité vs. la fraction molaire) ne permet pas de bien rendre compte de la viscosité pour les mélanges testés dans ce travail [275]. Néanmoins, d'autres travaux font état d'un comportement presque idéal des mélanges, notamment une variation quasi linéaire de la densité ou quasi logarithmique de la viscosité en fonction des fractions molaires [276-278].

Le simple fait que des comportements idéaux et non-idéaux aient été relevés selon la propriété ciblée, la nature des ions et /ou leur fraction molaire dans le mélange prouve à lui seul que chaque mélange de LI est unique et n'est pas un simple mélange de deux composants LI. Les propriétés des mélanges notamment binaires telles que la densité, la viscosité, la conductivité, *etc.* sont contrôlées à la fois par leur composition, c'est-à-dire la fraction molaire de chaque composant, et les interactions entre les ions, concrètement les interactions coulombiennes tout comme les effets stériques de ségrégation sur lesquels repose l'organisation tridimensionnelle de ces solvants. En considérant les mélanges binaires, qui restent les plus largement étudiés, on s'aperçoit que l'organisation tridimensionnelle a un poids dominant sur les propriétés des mélanges impliquant deux cations différents alors que la basicité des anions (et donc leur capacité à établir des liaisons hydrogène) a un rôle important dans les mélanges de type $[C][Anion_1]+[C][Anion_2]$.

Très clairement, des efforts de rationalisation sont attendus pour évaluer tout le potentiel de ces mélanges, et nécessiteront un plus grand nombre de données expérimentales. On peut toutefois citer deux exemples d'applications, choisis arbitrairement, pour lesquels un mélange de LI s'est révélé plus performant qu'un « simple » LI. La séquestration de CO₂ a été améliorée dans un mélange $[C_1C_2im][acétate]$ et $[C_1C_2im][éthylsulfate]$ en combinant absorptions physique et chimique [279]. L'efficacité de l'extraction de lipides à partir de micro-algues (*Chlorella vulgaris*) a été multipliée par 5 à 6 dans un mélange $[C_1C_2im][HSO_4]$ et $[C_1C_2im][SCN]$ par rapport à l'utilisation des LI pris individuellement [280].

6 Exemples d'applications

6.1 Electrodepôt

6.1.1 Electrodepôt de métaux

Les LI ont été utilisés avec succès comme électrolyte pour l'électrodepôt de nombreux métaux et éléments de la classification périodique : lithium, sodium, magnésium, aluminium, silicium, potassium, titane, chrome, manganèse, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, gallium, germanium, zirconium, molybdène, ruthénium, rhodium,

palladium, argent, cadmium, indium, étain, antimoine, tellure, tantale, platine, or, bismuth, lanthane, cérium, gadolinium, uranium et plutonium [281-283]. A cette longue liste, on peut également ajouter la production électrochimique d'alliages métalliques tels que Zn-Cu, Pd-Au, Pd-Ag, In-Sn, Cu-Zn, Al-Fe, Au-Ag, Al-Zn, Ti-In etc. [284] et semi-conducteurs tels que $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$, CdTe, ZnTe, CdSe, ZnO, CdS, ZnS, SnS, GaAs, InSb, GaSb, AlSb, InSb, GaN, ZnSb, CuSbS_2 [285]. Cet impressionnant inventaire démontre à lui-seul le fort dynamisme des recherches sur ce sujet.

L'attrait des LI pour l'électrodépôt peut se résumer en quelques points : une large fenêtre électrochimique, la possibilité de moduler la spéciation ou la chimie de coordination des solutés métalliques par le choix de la combinaison anion-cation des LI, la stabilité thermique, la volatilité négligeable et leur caractère non-aqueux.

La fenêtre électrochimique est un critère clé quant à l'utilisation des LI pour cette application. Cela a permis notamment l'électrodépôt de métaux nécessitant des potentiels de réduction très négatifs comme le potassium, le sodium, le lithium, le magnésium et bien sûr l'aluminium, fer de lance dans le développement de ces travaux. Ces métaux ne peuvent évidemment pas être électrodéposés en solutions aqueuses, très couramment employées en tant qu'électrolytes dans ces applications, car l'eau est décomposée bien avant que le métal ne puisse être électrodéposé [281]. Autre exemple, le ruthénium, composé également très difficile à déposer électrochimiquement en solutions aqueuse ou organique [286], a pu par exemple être déposé sous forme de films sur substrat de silicium à partir de RuCl_3 en solution dans $[\text{C}_1\text{C}_4\text{im}][\text{PF}_6]$. Le ruthénium étant particulièrement sensible à l'oxydation, ces dépôts ont été réalisés en boîte à gant, permettant aussi de limiter la présence d'eau. On comprend aussi ici que les LI permettent non seulement de travailler avec des précurseurs ou des dépôts sensibles à la présence d'eau mais également d'employer des substrats eux-mêmes sensibles à la présence d'eau comme le silicium ou encore, par exemple, pour réaliser des dépôts d'aluminium sur un alliage de magnésium (AZ91D avec 9,02 wt% Al et 0,49 wt% Zn) [287]. Cela dit, la grande majorité des dépôts s'effectue en boîte à gants, démontrant tout de même la nécessité d'appliquer des conditions expérimentales strictes. Un avantage important des LI est que leur caractère non aqueux permet de limiter la réaction d'évolution de l'hydrogène (HER) responsable de la formation de craquelures sur les films déposés. Un autre intérêt des LI est leur stabilité thermique, leur permettant d'être chauffés jusqu'à 250-300°C sans décomposition notable. Alors que les électrodépôts « classiques » sont généralement effectués entre 30 et 70 °C en milieux aqueux, une augmentation de température peut avoir une influence significative sur la morphologie du dépôt et ses propriétés mécaniques, et ce, même pour des dépôts de métaux simples tels que le nickel, de bien meilleure qualité lorsque l'électrodépôt est réalisé entre 80 et 90 °C [283].

Néanmoins, le point le plus intéressant est sans nul doute la modulation de la chimie de coordination dans ces milieux. Toute comme la solubilité, les potentiels redox peuvent être modifiés avec la spéciation du métal, voire même ajustés en fonction d'un processus ciblé. En pratique cela permet la co-déposition de métaux dont les précurseurs ont des potentiels redox éloignés en milieu aqueux, par exemple des alliages Al-Mn [288] ou Ti-Al [289]. La coordination des sels métalliques détermine aussi la morphologie du dépôt [290]. Les dépôts réalisés dans les LI ont tendance à former des cristallites de petites tailles voire même des nanocristallites alors que les métaux déposés en solutions aqueuses sont caractérisés par une morphologie macrocristalline. Cet effet, particulièrement intéressant pour des matériaux à destination de la catalyse ou de capteurs, serait dû majoritairement aux cations, en lien avec la structure de l'interface entre le substrat (i.e. l'électrode, ici) et l'électrolyte [290, 291].

En dépit de ces nombreux travaux et de l'abondante littérature qui en découle, l'utilisation des LI pour cette application n'a guère dépassé l'échelle du laboratoire.

BASF a démontré en 2009 l'avantage d'utiliser le $[C_2C_{1im}][Cl]$ comme bain électrolytique pour le dépôt d'aluminium dans un procédé à l'échelle du laboratoire [292]. La société OCAS (Belgique) développe des procédés semi-industriels employant des LI pour l'électrodépôt de métaux ou d'alliages, [293] ciblant notamment des procédés de remplacement impliquant des précurseurs dangereux (CrO_3 , $NiSO_4$, $CoCl_2$). Une spin-off issue de l'université de Leicester et partenaire de Genacys Ltd, Scionix ([294]) exploite commercialement un procédé de dépôt de chrome plus respectueux de l'environnement employant des LI, c'est-à-dire en s'affranchissant de l'utilisation de précurseurs Cr(VI).

En réalité, si une des motivations plaidant pour l'utilisation des LI dans cette application a été de diminuer la toxicité des procédés, cet argument, comme on l'a vu dans la section 3.7, est quelque peu invalidé aujourd'hui. Les procédés d'électrodépôt, comme la plupart des applications électrochimiques, visent dans l'idéal un électrolyte peu visqueux, bon conducteur et possédant une large fenêtre électrochimique. La viscosité des LI peut être donc un frein sérieux à leur déploiement industriel, en plus de considérations environnementales, si l'on vise seulement un remplacement pur et simple des électrolytes classiques et/ou des précurseurs toxiques. L'intérêt des LI comme bain électrolytique réside plus fondamentalement dans le développement de nouvelles méthodes conduisant à la formation de dépôts de métaux ou d'alliages avec des morphologies contrôlées par le choix du LI.

6.1.2 Electrodépôt de polymères

Pour conclure cette section sur l'électrodépôt, il convient de mentionner que cette méthode n'est pas restreinte aux métaux mais s'applique également à des composés organiques, notamment en ce qui concerne le dépôt électrochimique de polymères conducteurs. Ces polymères, parmi lesquels polypyrrole, polythiophène, polyparaphénylène, peuvent être déposés en films d'épaisseur micrométrique à sub-micrométrique sur des substrats, principalement métaux nobles et carbone. On parle alors d'électropolymérisation : la polymérisation d'un monomère (pyrrole, thiophène, phénylbenzène) en solution dans le LI a lieu à partir de son oxydation (ou plus rarement de sa réduction) électrochimique. Les polymères conducteurs trouvent leur application dans de nombreux dispositifs électrochimiques tels que les actionneurs électromécaniques (soft robotics), les textiles conducteurs et/ou chauffants, les batteries, les capteurs, les affichages électrochromes, les dispositifs thermoélectriques, les batteries, les supercondensateurs. Capables de passer de l'état neutre à un état chargé par oxydoréduction, ils présentent des propriétés bien particulières de charge/décharge. On trouvera dans [295] une revue récente sur le sujet. Comme dans le cas des métaux, les LI ont une influence directe sur la morphologie (structure et organisation) des films déposés [295, 296].

6.2 Extraction liquide/liquide des métaux

L'extraction liquide-liquide est une technique mature dont les applications industrielles pour les ions métalliques remontent aux années 1940, à la suite des travaux américains pour extraire uranium et plutonium en vue de fabriquer les bombes larguées sur Hiroshima et Nagasaki. Depuis cette naissance chargée d'horreur, cette technique a acquis des titres de noblesse : elle est actuellement utilisée de façon quasi systématique dans l'industrie pour extraire et séparer quasiment tous les métaux (notamment Co, Zn, Ni et lanthanides, tous indispensables aux technologies actuelles) présents dans des matrices variées, telles des minerais, des déchets technologiques ou du combustible nucléaire civil usé. Les principales raisons de ce succès sont des protocoles simples et une très grande efficacité. Avec l'émergence des préoccupations environnementales, les désavantages majeurs de cette technique sont apparus : elle est polluante car elle emploie des solvants organiques et des molécules extractantes

ciblés par la réglementation REACH (benzène, chloroforme, dichlorométhane *etc.* pour les solvants, tributylphosphate pour les extractants), et elle génère de grandes quantités de déchets liquides qu'il faut traiter avant de les rejeter dans l'environnement. Le monde académique s'attèle donc depuis un peu plus de 20 ans à trouver d'autres systèmes d'extraction, plus respectueux de l'environnement mais au moins tout aussi efficaces.

Dans ce cadre, les liquides ioniques sont apparus comme une solution de choix, en remplacement des solvants organiques, suite à une célèbre publication qui comparait l'efficacité de divers solvants organiques classiques et plusieurs LI pour l'extraction de Sr(II) à l'aide d'un éther-couronne [297]. Un résumé de ces résultats spectaculaires est présenté dans le tableau 1, à travers le coefficient de distribution, D, paramètre expérimental sans dimension, qui est d'autant plus élevé que l'extraction de l'ion métallique étudié est forte.

Tableau 1 - Coefficient de distribution de Sr(II) avec et sans éther-couronne selon le solvant employé (d'après [297])

solvant	Sans	Avec
C ₆ H ₅ Cl ₃	0	0,76
CHCl ₃	0	0,77
[C ₁ C ₄ im][PF ₆]	0,67	4,2
[C ₁ C ₂ im][Tf ₂ N]	0,64	11000
[C ₁ C ₃ im][Tf ₂ N]	0,35	5400

Ce qui a tout d'abord motivé les études d'extraction liquide-liquide avec des LI plutôt que des solvants organiques était l'extraordinaire augmentation de D (un facteur $1,4 \times 10^4$ entre CHCl₃ et [C₁C₂im][Tf₂N]) et la souplesse qu'apportaient les LI pour moduler D, simplement en faisant varier le LI. Nous avons déjà évoqué nos réserves quant à ce second aspect de « designer solvents » des LI. Pour le premier point, ce fut une sorte de révolution dans la communauté de l'extraction liquide-liquide des ions métalliques. Alors que depuis 50 ans, la quasi-totalité des recherches visaient à améliorer les valeurs de D en concevant des molécules extractantes toujours plus spécifiques et compliquées à synthétiser, sans se préoccuper du solvant, avec des résultats somme toute décevants et laborieux, l'usage de LI très simples en tant que solvants faisait exploser les valeurs de D. S'en est suivie une production massive, qui n'a pas vraiment tari aujourd'hui, de données expérimentales qui ont assez rapidement tourné à la production de routine, mais avec un résultat général édifiant : à peu près n'importe quelle molécule extractante déjà conçue pour une extraction donnée, dissoute dans à peu près n'importe quel LI suffisamment hydrophobe pour générer un système biphasé conduit à des valeurs de D nettement supérieures à tout ce que l'on avait obtenu auparavant avec les solvants organiques moléculaires. Une exception notable est le cas de l'extraction de l'uranium par le tributylphosphate, avec des valeurs de D à peine améliorées dans les LI testés par rapport au solvant usuel (n-hexane).

Le désenchantement est venu progressivement [298]. Tout d'abord, les mécanismes d'extraction avec des LI sont nettement plus compliqués que dans les solvants moléculaires et donc plus difficiles à modéliser [299, 300] donc à contrôler. Ensuite, comme détaillé section 3.7, les LI, même les plus hydrophobes grâce à l'ion Tf₂N⁻, sont partiellement solubles dans les phases aqueuses qui contiennent les ions métalliques à extraire. Il y a donc une perte du LI et une pollution associée de la phase aqueuse au cours de l'extraction, d'autant plus qu'un des mécanismes majoritaires d'extraction est l'échange entre le cation métallique visé (Ni²⁺ ou UO₂²⁺, par exemple) et le cation du LI. Enfin, les LI sont visqueux, ce qui pose des problèmes pour la cinétique d'extraction et les aspects techniques des procédés. Pour résumer, afin de bénéficier de coefficients de distribution remarquables, des solvants organiques

efficaces et peu coûteux mais toxiques étaient remplacés par des LI très coûteux dont la toxicité commençait à être évaluée. L'effort a alors porté sur le recyclage et la récupération des LI [301]{Katsuta, 2011 #433. Ainsi, l'opinion du monde académique exprimée dans les revues des années 2010, sans occulter ces difficultés, restait favorable aux LI [302, 303]). Une seule revue offre une voix dissonante [304], malheureusement sur de mauvais arguments, car critiquant essentiellement les résultats obtenus sur les LI contenant des ions PF_6^- et BF_4^- , que la communauté avait déjà largement abandonnés à cause de leur instabilité .

Au début des années 2010, il a été remarqué que certains LI, même parmi les plus simples, étaient capables d'extraire efficacement divers anions métalliques, notamment les chlorures de métaux précieux (Au, Pt, Ir, Pd, Rh *etc.*), en l'absence de molécule extractante {Mancini, 2013 #434}[305]. Ce résultat était d'ailleurs déjà en germe dans les travaux de Dai et collaborateurs, puisque des valeurs de D non nulles, quoique faibles, étaient obtenues en l'absence d'éther-couronne pour tous les LI testés (cf tableau 1). Bien que ceci permette d'économiser le coût de la molécule extractante, devenue inutile, et que certains des métaux visés soient à très forte valeur ajoutée, les mêmes désavantages que précédemment persistent.

Parallèlement, au milieu des années 2010, les systèmes d'extraction par systèmes biphasiques aqueux (ABS) avec des LI sont apparus. Les premiers systèmes fonctionnaient à pH neutre [306, 307] et furent appliqués à des métaux peu étudiés jusqu'alors [75] puis les systèmes à pH acide [308] furent mis au point. Ces systèmes ternaires, composés majoritairement d'eau, d'un LI hydrophile (typiquement, $[\text{P}_{44414}][\text{Cl}]$) et d'un acide minéral (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) conduisent à deux phases aqueuses non miscibles dans lesquelles les ions métalliques se répartissent selon leurs affinités, ce qui permet l'extraction. Le très gros avantage de ces systèmes est l'absence de solvant organique ou, plus exactement, la seule présence de phases aqueuses chargées, dans lesquelles les techniques classiques de précipitation, de cémentation ou d'électrodépôt des ions métalliques [309] sont envisageables. La présence d'un acide minéral ouvre la voie au traitements direct des déchets industriels aqueux chargés en métaux et en acide (typiquement, les déchets d'aciéries ou les lixiviats de recyclage de batteries), simplement en ajoutant le « bon » LI pour induire l'extraction de l'ion métallique visé, dans une opération « one-pot ». L'ajout d'acide, d'eau et de LI à une poudre métallique issue d'une batterie, par exemple, induira simultanément la dissolution des ions métalliques et leur séparation par extraction. Le sujet est en plein développement [310].

Les tous derniers nés des systèmes innovants à base de LI pour l'extraction des ions métalliques sont les solvants eutectiques profonds (en anglais, DES, pour Deep Eutectic Solvents). Ils sont obtenus en mélangeant, dans une gamme de proportions restreintes, un donneur de liaison H et un accepteur de liaison H, ce qui conduit à une phase homogène, dans le cas idéal, liquide à température ambiante. Le premier exemple de ce type employait notamment un acide carboxylique (acide décanoïque ou oléique) mélangé au LI $[\text{N}_{7777}][\text{Cl}]$ [311]. La phase liquide obtenue est non (ou peu) miscible avec une phase aqueuse et permet l'extraction de In(III) , sans ajout d'une molécule extractante. Là encore, les études ne font que commencer [312] et tout reste à faire pour comprendre ces systèmes, en augmenter le nombre et contrôler les extractions.

A ce jour, il n'existe pas à notre connaissance de procédé industriel d'extraction liquide-liquide pour des ions métalliques faisant appel à des LI, que ce soit en tant que solvant hydrophobe, constituant d'un ABS ou d'un DES, malgré des études très poussées en vue du retraitement d'objets technologiques tels les aimants permanents [313] ou les lampes phosphorées [314]. De notre expérience au contact d'industriels, la raison est, encore une fois, le coût jugé totalement prohibitif des LI pour des applications à la tonne, sans même parler des questions de disponibilités en quantités

industrielles.

6.3 Autres applications

Ce paragraphe donne un bref aperçu des différentes applications possibles pour les LI. Nous avons choisi très arbitrairement de mettre en évidence certaines applications, sans être exhaustives, l'objectif étant de montrer l'utilité des LI pour une gamme variée d'applications en lien avec leurs propriétés uniques. Nous ne traiterons pas des autres applications électrochimiques des LI comme électrolytes (batteries, supercondensateurs, cellules solaires à colorants) car elles font l'objet d'un article assez récent dans les Techniques de l'ingénieur [121]. De même, l'utilisation des LI comme solvants en synthèse ou en catalyse ne sera pas développée. Il existe un très grand nombre de travaux sur le sujet, et le lecteur ou la lectrice pourra se tourner vers de non moins nombreuses revues et chapitres de livres consacrés à l'emploi des LI en synthèse et catalyse, par exemple [315-318].

6.3.1 Cellulose : extraction, modification et mise en forme

La cellulose, insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques, est la partie ligno-cellulosique la plus difficile à solubiliser. La lignocellulose est composée de cellulose, de lignine et d'hémicellulose en proportions variables. Présente dans les parois des cellules des végétaux, notamment le bois, elle constitue à l'heure actuelle une source importante de matériaux renouvelables issus de la biomasse. La cellulose est un important membre de cette famille de biomatériaux. C'est un polysaccharide composé de chaînes polymères linéaires d'unités β -D-glucopyranose, formant par agrégation une structure assez ordonnée avec des domaines amorphes et cristallins. Très tôt, en 1934, la capacité des LI à solubiliser la cellulose a été démontrée [5], capacité reconsidérée en 2002 avec différents LI à base d'imidazolium [319]. Outre la cellulose, la lignine et l'hémicellulose peuvent aussi être solubilisées, extraites voire séparées dans les LI [320] et sont aussi des composés d'intérêt. La cellulose sur laquelle se concentre plus particulièrement ce paragraphe est une source importante de matériaux (films, fibres, composites) et de composés chimiques tels que biocarburants ou briques de base pour d'autres composés (glucose, fructose, hydroxyméthylfurfural, éthanol, butanol) [320], en plus de servir à la production des pâtes et papiers [320]. Les LI sont capables de solubiliser la cellulose sans modification chimique, ce qui est très intéressant pratiquement pour de nombreuses applications mais ils permettent également la modification chimique de la cellulose.

La dissolution de la cellulose dans les LI est fortement dépendante de la nature de l'anion. Le mécanisme de dissolution repose majoritairement sur la capacité du LI à rompre les liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires responsables de la structure de la cellulose. Des nouvelles liaisons hydrogène s'établissent entre l'anion du LI et les groupements hydroxyles de la cellulose [321]. Par conséquent, les anions accepteurs de liaisons H sont plus efficaces. Les LI polaires tels que $[C_1C_4im][N(CN)_2]$, $[C_1C_4im][Cl]$, $[C_1C_4im][CH_3COO]$ ou $[C_1C_2im][H_2PO_4]$ sont des exemples de LI possédant une bonne performance de solubilisation, tout en ayant une bonne stabilité thermique. En effet, il est rare que la cellulose puisse être bien dissoute à température ambiante et il est donc nécessaire de chauffer, parfois jusqu'à 100-110 °C [319]. L'activation micro-onde donne également de bons résultats [319]. $[C_1C_2im][H_2PO_4]$ permet effectivement de dissoudre la cellulose à température ambiante [322], mais lorsque le mélange est chauffé à 50 °C, la solubilité de la cellulose est augmentée d'un facteur 3. Globalement, plus le LI est visqueux, moins la dissolution est efficace.

Cette capacité à solubiliser la cellulose des LI peut être mise à profit directement pour la mise en forme de matériaux par électrospinning [323]. L'électrospinning est une technique de mise en forme de matériaux non tissés [324], en formant des fibres de taille 40 nm à 1 μ m *via* l'application d'un champ électrique à un tube capillaire

contenant la solution de polymères. Les LI sont donc un milieu de choix pour une telle application. Les fibres formées produisent des matériaux fibreux « non tissés » employés par les industries pharmaceutique, textile (procédé Lyocell) et d'emballage mais également potentiellement intéressants pour divers champs d'applications, tels les membranes, biocapteurs, dispositifs optiques et électroniques, supports pour la catalyse hétérogène ou enzymatique.

La solubilisation de la cellulose dans certains LI peut s'accompagner d'une modification chimique. Par exemple, on observe une réaction de transestérification lorsque l'on dissout la cellulose dans $[C_1C_{1im}][CH_3O(H)PO_2]$ [325], permettant la phosphorylation de la cellulose. Cette propriété a été mise à profit dans $[C_1C_{1im}][CH_3O(H)PO_2]$ et $[C_1C_{2im}][CH_3O(H)PO_2]$ afin de produire des fibres de coton plus difficilement inflammables [106].

6.3.2 Tribologie

Les LI se sont révélés capables de réduire les phénomènes de frottements et d'usure de pièces en contact mécanique lorsqu'ils sont utilisés comme lubrifiants ou comme additifs dans les lubrifiants classiques [326, 327]. Un travail un peu ancien maintenant avait comparé viscosité, stabilité thermique et mouillabilité, trois propriétés essentielles en tribologie, afin d'établir un classement des LI à base d'ammonium potentiellement les plus performants pour ce type d'applications [328]. Lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'additifs, la solubilité des LI dans les huiles utilisées comme lubrifiants est une propriété importante, propriété qui peut aussi être influencée par l'humidité ambiante. Les lubrifiants constituent un marché industriel majeur dominé bien évidemment par le domaine du transport car les moteurs thermiques sont très gourmands en lubrifiants. Compte tenu du coût des LI, cet aspect a conduit à développer des études les utilisant comme additifs [327] plutôt que comme lubrifiants « autonomes ». Ces derniers sont donc plutôt réservés à des marchés de niches comme la micro- ou la nano-tribologie. On peut penser que la nécessaire transition énergétique est susceptible de rebattre les cartes à ce sujet car les moteurs électriques emploient une moindre quantité de lubrifiants. Un lubrifiant commercial contient typiquement un mélange d'huiles, principalement minérales, des antioxydants, des composés permettant de moduler la viscosité, la friction ou encore l'usure des pièces et agissant comme détergents et antimousses. En présence de LI, la quantité d'additifs peut être grandement diminuée [326, 327].

Les propriétés lubrifiantes des LI dépendent bien évidemment de leur composition. Ce sont les LI à base d'imidazolium, ammonium, pyridinium et phosphonium associés aux anions Cl^- , Br^- , BF_4^- et PF_6^- qui ont été les plus largement étudiés. Les LI permettent d'abaisser les coefficients de friction par rapport aux lubrifiants classiques selon l'ordre imidazolium > ammonium > phosphonium mais possèdent généralement des coefficients d'anti-usure similaires. En tant qu'additifs, afin de remédier à leur assez faible solubilité dans les huiles lubrifiantes, les anions organophosphates ont montré les meilleurs résultats [327]. De façon remarquable, les performances des LI sont différentes selon qu'ils sont utilisés comme additifs ou directement comme lubrifiants. Les LI présentent une forte interaction avec les surfaces, notamment métalliques [329]. Ceci est d'ailleurs à l'origine de leur bonne propriété de lubrification mais peut aussi poser des problèmes de corrosion ou de décomposition notamment en cas d'échauffement, conduisant à des phénomènes de tribocorrosion. Les utiliser comme additifs a pour effet de limiter considérablement la tribocorrosion [330].

Compte tenu de leurs propriétés antifriction, les LI ont aussi révélé de bonnes aptitudes comme fluides de coupe. Moins toxiques et *a priori* plus aisés à recycler que les fluides habituellement utilisés, $[C_1C_{2im}][Tf_2N]$ et $[C_1C_{2im}][I]$ ont même permis un usinage plus propre et moins rugueux de surfaces d'aluminium [331].

6.3.3 Chimie analytique

Dans cette section, nous nous limiterons à l'utilisation des LI dans des développements analytiques en chromatographie et en spectrométrie de masse.

Les propriétés uniques des LI ont conduit à les utiliser en chromatographie en phase gazeuse à la fois comme phase stationnaire [332, 333] et comme solvant dans l'espace de tête [334]. Parmi les premiers travaux utilisant les LI comme phase stationnaire, on peut retenir ceux de Anderson et Armstrong qui ont recouvert des capillaires de silice avec $[C_{10}H_{21}N][Cl]$ et $[C_{10}H_{21}N][PF_6]$ [335]. Ces colonnes sont capables de séparer des analytes polaires et non polaires. Les capillaires modifiés avec $[C_{10}H_{21}N][PF_6]$ retiennent plus fortement les composés polaires, démontrant la possibilité de moduler la sélectivité des colonnes. Les travaux sur ce sujet se sont concentrés sur le développement de colonnes stables à températures élevées (220 à 400 °C) [335]. Les LI permettent d'augmenter la réticulation de la charge de la colonne, améliorant considérablement la gamme de températures pour lesquelles la colonne reste stable. Dans ce contexte, des LI géminaux dicationiques, où les cations sont reliés par des chaînes PEG, se sont montrés redoutablement efficaces, non seulement en termes de stabilité, puisque les colonnes supportent des températures jusqu'à 350 °C, mais également en termes d'efficacité et de sélectivité. Ces phases stationnaires ont été en effet testées sur différents mélanges contenant des composés de polarité différente. En particulier, elles sont capables de séparer sélectivement un mélange homologue d'alcane et d'alcool [336] ou encore des composés aromatiques type phtalates ou HAP [337]. On peut également mentionner l'intérêt des LI chiraux comme phase stationnaire pour des colonnes chirales.

Par ailleurs, les LI sont de bons solvants pour l'espace de tête (ou espace volatil). Grâce à leur très faible volatilité [334], ils seront avantageusement utilisés lorsque la volatilité de l'analyte est faible et que des températures élevées dans l'espace de tête sont requises. Ainsi, la présence de solvants résiduels dans des composés à usage pharmaceutique a été détectée en utilisant des LI comme solvants pour l'espace de tête [338].

En chromatographie liquide, l'emploi des LI comme additifs dans la phase mobile ou pour modifier la phase stationnaire s'est révélée bénéfique [339]. En particulier, les LI permettent de limiter l'effet des groupements silanol présents sur la colonne et affectant généralement le coefficient de rétention des analytes dans la phase stationnaire, limitant considérablement la reproductibilité des analyses chromatographiques. Par ailleurs, les LI améliorent la sélectivité et la séparation des analytes [340]. Les effets bénéfiques des LI sont dus à la combinaison de différents types d'interactions tels que l'échange d'ions, les interactions hydrophobes et électrostatiques.

Les LI sont utilisés dans des techniques de spectrométrie de masse comme l'ESI (electrospray ionization) ou le MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) afin d'améliorer la séparation des ions avant l'analyse par spectrométrie de masse proprement dite. Par exemple, en ajoutant différents LI dans des échantillons de polysaccharides, la détection a été sensiblement améliorée, permettant l'enregistrement de spectres de masse avec une qualité comparable à celle obtenue par la technique du MALDI [341]. Des LI ont été également conçus et employés comme matrices pour l'analyse de peptides et de protéines par la technique du MALDI [342].

6.3.4 Nanomatériaux inorganiques

Du fait de leur modularité, les LI peuvent être exploités avantageusement pour la conception et la préparation de nanomatériaux inorganiques, non seulement comme solvants mais également comme précurseurs ou templates pour synthétiser des matériaux présentant des morphologies ou des fonctions spécifiques [343, 344].

Beaucoup de nanomatériaux sont synthétisés en voie humide, en utilisant un

solvant et les propriétés du solvant affectent significativement la morphologie et la structure du matériau. Il est toutefois particulièrement difficile de prédire exactement l'influence des propriétés du LI sur la morphologie et/ou la structure du matériau résultant. Par exemple des nanofeuilles d'or monocristallines ont été synthétisées dans $[C_{1}C_{4}im][BF_4]$ [345], des nanoparticules de ruthénium dans $[C_{1}C_{4}im][Tf_2N]$ [346] ou encore des nanobâtonnets de CoPt dans $[C_{1}C_{4}im][Tf_2N]$ [347]. Les LI peuvent également servir de stabilisants comme par exemple un LI à base de cation imidazolium portant une fonction thiol assurant la stabilité de nanoparticules d'or et de platine [348].

Les LI peuvent être considérés comme des espèces nanostructurées puisqu'il existe des nanodomains au sein des LI résultant de phénomènes de ségrégation de parties polaires et non polaires. Ces effets peuvent être exacerbés en augmentant par exemple la longueur des chaînes alkyles portées par le cation. Les domaines non polaires peuvent jouer le rôle de templates pour former des mésopores [349]. Des fluorures mésoporeux incorporant des cations lanthanides ont été ainsi préparés dans un mélange de $[C_{1}C_{8}im][Cl]$ et NBu_4PF_6 [350]. Alternativement, les LI peuvent entrer dans la composition des systèmes « templates » tels que micelles, vésicules, gels, émulsions ou micro-émulsions [343].

Les LI peuvent servir de précurseurs de matériaux carbonés obtenus par carbonisation à pression ambiante, sans nécessité de catalyse ou de techniques complexes. Les matériaux obtenus contiennent de bonnes teneurs en hétéroatomes (i.e. N, S) et présentent des conductivités élevées, ce qui les rend très attractifs pour des applications telles que la catalyse (non-métallique) ou en tant qu'adsorbants sélectifs pour les gaz ou les composés chimiques. Par exemple, un matériau carboné mésoporeux dopé à l'azote a été synthétisé à partir de LI à base d'imidazolium fonctionnalisé par des groupements cyanométhyles [351]. La voie de synthèse est simple, souple et n'emploie pas de catalyseurs. En outre, la morphologie, la porosité et l'aire spécifique du matériau carboné dépendent des structures des cations et anions du LI.

Enfin, à partir d'un mélange de LI et de sels métalliques ou à partir de LI à base de sels métalliques, on peut obtenir des nanoparticules supportées sur carbone à partir de la carbonisation du mélange/LI. Ces nanoparticules supportées sont particulièrement intéressantes pour des applications en catalyse hétérogène ou électrocatalyse. En fonction de la structure du LI, le nanomatériau peut avoir des structures mésoporeuses variées. Les phénomènes de migration et d'agrégation des particules métalliques pendant la carbonisation affecte également la structure mésoporeuse. Par exemple, des matériaux carbonés dopés avec différents métaux (Fe, PtAu ou Ni, NiPd) ont été ainsi préparés [352-354].

7 Conclusion

Les connaissances fondamentales sur les LI ont significativement avancé ces 15 dernières années. Ils sont caractérisés par une diversité structurale quasiment incommensurable. Ils possèdent de nombreuses propriétés très intéressantes, au premier rang desquelles une structure liquide singulière. De façon à exploiter au maximum cette diversité, de gros efforts ont été engagés pour la modélisation et l'analyse prédictive de ces systèmes, avec un résultat finalement assez mitigé. Dans le même temps, leur utilisation s'est déployée dans des applications variées, parfois très originales au regard de leur utilité première. Toutefois, cela n'a guère dépassé le stade du laboratoire ou du semi-pilote. On peut se demander pourquoi, alors que les LI sont toujours des milieux fascinants. Trois écueils fortement corrélés ont contribué à ce frein. Le premier a été de survendre le côté « chimie verte » des LI, qui comme on l'a vu ne correspond pas à la réalité, même si des LI biosourcés peuvent prétendre à ce label. Le second écueil a été de considérer les LI comme solvants pour remplacer

les solvants moléculaires sans mettre à profit leurs propriétés particulières. Les LI ne sont pas une classe homogène de solvants (comme les alcools, par exemple) et on ne peut pas traiter leurs structures et propriétés à coups de règles générales. C'est cet aspect qui rend difficile, pour ne pas dire impossible, toute stratégie prédictive pour concevoir le LI idéal pour une application donnée, qu'elle soit innovante ou pour remplacer le solvant moléculaire classiquement utilisé. Et, justement, c'est cette quête du LI idéal qui constitue le troisième écueil.

Les LI ne sont pas des solvants moléculaires comme les autres, on le comprend aisément en considérant leurs structures et leurs propriétés. Si l'objectif est d'avoir un solvant ou un milieu peu cher, facile à fabriquer avec peu d'impact écologique, biodégradable, éventuellement biosourcé, alors pourquoi ne pas tirer parti des catalogues amplement fournis des industries chimie, pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire qui recèlent un grand nombre de composés qui sont en réalité des LI et ont déjà toutes les bonnes caractéristiques de tonnage de production, de coût bas, de biodégradabilité etc. ? Il s'agirait alors de faire travailler l'imagination des chercheurs pour développer de nouvelles applications pour ces composés en sortant de celles pour lesquelles ils ont été conçus et fabriqués. Ceci ne veut pas dire que toutes les connaissances accumulées sur des LI de laboratoire seraient perdues ou inutiles, bien au contraire. Le monde académique dispose maintenant d'une solide connaissance de ces milieux foisonnants, et des méthodes d'étude spécifiques aux LI ont été développées. Il y a 30 ans, l'idée que l'on travaillait sur une nouvelle classe de solvants a suscité un considérable intérêt de la communauté scientifique, et a conduit à penser les LI pour autre chose que les électrolytes de batteries. Il est probable que le LI idéal n'existe pas mais il existe à l'heure actuelle un nombre substantiel de LI idéaux ! Ils sont déjà étudiés ou dormants dans les catalogues industriels, il suffit juste de les associer avec l'application la plus pertinente. Tous les outils conceptuels et pratiques sont donc prêts pour la suite de cette aventure. Ainsi, la chlorure de choline, que l'on peut considérer comme l'archétype du LI biosourcé, a été mélangée avec de l'éthylène glycol afin de réduire la viscosité du milieu, nécessaire pour certaines applications...conduisant au développement d'une autre « nouvelle classe » de solvants, les eutectiques profonds ou DES (Deep Eutectic Solvents) qui à son tour attire l'attention de notre communauté.

Glossaire

ACV : Analyse de Cycle de Vie

AIL : Aprotic Ionic Liquid (liquide ionique aprotique)

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

COSMO-RS: COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents

DES: Deep Eutectic Solvents

DM : Dynamique Moléculaire

DSC : Differential Scanning Calorimetry

DRX : Diffraction des Rayons X

ECHA : European Chemical Agency

FT-IR : Fourier-Transform Infra-Red

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LI : Liquide Ionique

OCDE : Organisation de coopération et de développement économique

OKE : Optical Kerr Effect

PBDE : polybromodiphényléthers

PIL : Protic Ionic Liquid (liquide ionique protique)

QSAR: Quantitative Structure Activity Relationship

QSPR : Quantitative Structure Property Relationship

REACH : Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

RMN: Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS: Small Angle X-ray Scattering
SANS: Small Angle Neutron Scattering
SFG: Sum Frequency Generation
SIL : Solvate Ionic Liquids
XPS: X ray photoelectron Spectroscopy

Références Bibliographiques

- [1] WILKES, J. S. - *A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents*. Green Chem. 4, 2002, p. 73.
- [2] AUSTEN ANGELL, C., ANSARI, Y. et ZHAO, Z. - *Ionic Liquids: Past, present and future*. Faraday Discuss. 154, 2012, p. 9.
- [3] GOLDSCHMIDT, H. - *Ueber Glyoxalin*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14, 1881, p. 1844.
- [4] WALDEN, P. - *Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts*. Bull. Acad. Imp. Sci. St Petersburg 8, 1914, p. 405.
- [5] GRAENACHER, C. CELLULOSE SOLUTION. 1934.
- [6] SEDDON, K. R. - *Ionic Liquids for Clean Technology*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 68, 1997, p. 351.
- [7] HUSSEY, C. L. - *Chloroaluminate Equilibria in the Aluminum Chloride-1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid*. J. Electrochem. Soc. 133, 1986, p. 1389.
- [8] TRÉMILLON, B. et LETISSE, G. - *Propriétés en solution dans le tétrachloroaluminate de sodium fondu I. systemes "acide-base"*. J. Electroanal. Chem. 17, 1968, p. 371.
- [9] GALE, R. J., GILBERT, B. et OSTERYOUNG, R. A. - *Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures*. Inorg. Chem. 17, 1978, p. 2728.
- [10] GALE, R. J. et OSTERYOUNG, R. A. - *Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures*. Inorg. Chem. 18, 1979, p. 1603.
- [11] GALE, R. J. - *Electrochemical Reduction of Pyridinium Ions in Ionic Aluminum Chloride: Alkylpyridinium Halide Ambient Temperature Liquids*. J. Electrochem. Soc. 127, 1980, p. 2167.
- [12] WILKES, J. S., LEVISKY, J. A., WILSON, R. A. et HUSSEY, C. L. - *Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis*. Inorg. Chem. 21, 1982, p. 1263.
- [13] EARLE, M. J., SEDDON, K. R., ADAMS, C. J. et ROBERTS, G. - *Friedel–Crafts reactions in room temperature ionic liquids*. Chem. Commun., 1998, p. 2097.
- [14] BOON, J. A., LEVISKY, J. A., PFLUG, J. L. et WILKES, J. S. - *Friedel–Crafts reactions in ambient-temperature molten salts*. J. Org. Chem. 51, 1986, p. 480.
- [15] SURETTE, J. K. D., GREEN, L. et SINGER, R. D. - *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel–Crafts acylation of ferrocene*. Chem. Commun., 1996, p. 2753.
- [16] STARK, A., L. MACLEAN, B. et D. SINGER, R. - *1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel–Crafts acylation reactions of ferrocene*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, p. 63.
- [17] WILKES, J. S. et ZAWOROTKO, M. J. - *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*. J. Chem. Soc., Chem. Comm., 1992, p. 965.
- [18] MACFARLANE, D., KA, M. et PRINGLE, J. M. - *An Introduction to Ionic Liquids*. In *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*, 1st ed.; Wiley, 2017;

- [19] ZHOU, F., IZGORODIN, A., HOCKING, R. K., SPICCIA, L. et MACFARLANE, D. R. - *Electrodeposited MnO_x Films from Ionic Liquid for Electrocatalytic Water Oxidation*. *Adv. Energ. Mat.* 2, 2012, p. 1013.
- [20] VENKATRAMAN, V., EVJEN, S., KNUUTILA, H. K., FIKSDAHL, A. et ALSBERG, B. K. - *Predicting ionic liquid melting points using machine learning*. *J. Mol. Liq.* 264, 2018, p. 318.
- [21] FREIRE, M. G., NEVES, C. M. S. S., MARRUCHO, I. M., COUTINHO, J. A. P. et FERNANDES, A. M. - *Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *J. Phys. Chem. A* 114, 2010, p. 3744.
- [22] GREAVES, T. L. et DRUMMOND, C. J. - *Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*. *Chem. Rev.* 108, 2008, p. 206.
- [23] GREAVES, T. L. et DRUMMOND, C. J. - *Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications*. *Chem. Rev.* 115, 2015, p. 11379.
- [24] STREM
https://www.strem.com/catalog/index.php?x=23&y=14&keyword=ionic+liquids&page_function=keyword_search.
- [25] SIGMA-ALDRICH <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16255866>.
- [26] INTERCHIM <http://www.interchim.com/catalogue/31/products-list.html>.
- [27] SOLVIONIC <https://fr.solvionic.com/>.
- [28] IOLITEC <https://iolitec.de/en>.
- [29] BALASUBRAMANIAN, R., WANG, W. et MURRAY, R. W. - *Redox Ionic Liquid Phases: Ferrocenated Imidazoliums*. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, p. 9994.
- [30] FONTAINE, O., LAGROST, C., GHILANE, J., MARTIN, P., TRIPPÉ, G., FAVE, C., LACROIX, J. C., HAPIOT, P. et RANDRIAMAHAZAKA, H. N. - *Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid*. *J. Electroanal. Chem.* 632, 2009, p. 88.
- [31] MOURAD, E. et FONTAINE, O. - *Redox bucky gels: mixture of carbon nanotubes and room temperature redox ionic liquids*. *J. Mater. Chem. A* 7, 2019, p. 13382.
- [32] XIE, H. J., GÉLINAS, B. et ROCHEFORT, D. - *Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions: influence of alkylimidazolium chain length*. *Electrochim. Acta* 200, 2016, p. 283.
- [33] MOURAD, E., COUSTAN, L., LANNELONGUE, P., ZIGAH, D., MEHDI, A., VIOUX, A., FREUNBERGER, Stefan A., FAVIER, F. et FONTAINE, O. - *Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors*. *Nature Mater.* 16, 2017, p. 446.
- [34] HARJANI, J. R., FRIŠČIĆ, T., MACGILLIVRAY, L. R. et SINGER, R. D. - *Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids*. *Dalton Trans.*, 2008, p. 4595.
- [35] EYCKENS, D. J. et HENDERSON, L. C. - *A Review of Solvate Ionic Liquids: Physical Parameters and Synthetic Applications*. *Front. Chem.* 7, 2019, p. article263.
- [36] DING, J. et ARMSTRONG, D. W. - *Chiral ionic liquids: Synthesis and applications*. *Chirality* 17, 2005, p. 281.
- [37] SANTOS, E., ALBO, J. et IRABIEN, A. - *Magnetic ionic liquids: synthesis, properties and applications*. *RSC Adv.* 4, 2014, p. 40008.
- [38] SAJID, M. - *Magnetic ionic liquids in analytical sample preparation: A literature review*. *Trends Analyt Chem* 113, 2019, p. 210.
- [39] BOUDALIS, A. K. et TUREK, P. - *Liquides ioniques magnétiques : une voie moléculaire vers des aimants liquides*. *Techniques de l'ingénieur* 2019, p. IN229.
- [40] YOSHIDA, Y. et SAITO, G. - *Design of functional ionic liquids using magneto-*

- and luminescent-active anions*. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 2010, p. 1675.
- [41] HAYASHI, S.et HAMAGUCHI, H.-o. - *Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [bmim]FeCl₄*. Chem. Lett. 33, 2004, p. 1590.
- [42] ABE, H., MARUYAMA, S., HATA, Y., SHIMONO, S.et KISHIMURA, H. - *Asymmetric effects of anions in magnetic ionic liquids*. Chem. Phys. Lett. 748, 2020, p. 137389.
- [43] MALLICK, B., BALKE, B., FELSER, C.et MUDRING, A.-V. - *Dysprosium Room-Temperature Ionic Liquids with Strong Luminescence and Response to Magnetic Fields*. Angew. Chem., Int. Ed. 47, 2008, p. 7635.
- [44] WANG, D., WANG, H.et LI, H. - *Novel Luminescent Soft Materials of Terpyridine-Containing Ionic Liquids and Europium(III)*. ACS Appl. Mat. Interf. 5, 2013, p. 6268.
- [45] YUKIHIRO, Y., HIROFUSA, T.et GUNZI, S. - *Organic Paramagnetic Ionic Liquids Based on Anion Containing 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy Radical Moiety*. Chem. Lett. 36, 2007, p. 1096.
- [46] DILIP, M. - *Cradle to grave: How green are ionic liquids?* Nanomaterials and Energy 1, 2012, p. 193.
- [47] DAI, Y., VAN SPRONSEN, J., WITKAMP, G.-J., VERPOORTE, R.et CHOI, Y. H. - *Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents*. J. Nat. Prod. 76, 2013, p. 2162.
- [48] TAO, G.-h., HE, L., LIU, W.-s., XU, L., XIONG, W., WANG, T.et KOU, Y. - *Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids*. Green Chem. 8, 2006, p. 639.
- [49] KIRCHHECKER, S.et ESPOSITO, D. - *Amino acid based ionic liquids: A green and sustainable perspective*. Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 2, 2016, p. 28.
- [50] MCINTOSH, A. J. S., GRIFFITH, J.et GRÄSVIK, J. - *Chapter 2 - Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids*. In *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids*, Kuzmina, O.et Hallett, J. P., Eds. Elsevier,2016; pp 59-99
- [51] LÖWE, H., AXINTE, R. D., BREUCH, D., HOFMANN, C., PETERSEN, J. H., POMMERSHEIM, R.et WANG, A. - *Flow chemistry: Imidazole-based ionic liquid syntheses in micro-scale*. Chem. Eng. J. 163, 2010, p. 429.
- [52] WATERKAMP, D. A., HEILAND, M., SCHLÜTER, M., SAUVAGEAU, J. C., BEYERSDORFF, T.et THÖMING, J. - *Synthesis of ionic liquids in micro-reactors—a process intensification study*. Green Chem. 9, 2007, p. 1084.
- [53] WILMS, D., KLOS, J., KILBINGER, A. F. M., LÖWE, H.et FREY, H. - *Ionic Liquids on Demand in Continuous Flow*. Org. Process Res. Dev. 13, 2009, p. 961.
- [54] CHEN, L., SHARIFZADEH, M., MAC DOWELL, N., WELTON, T., SHAH, N.et HALLETT, J. P. - *Inexpensive ionic liquids: [HSO₄]⁻-based solvent production at bulk scale*. Green Chem. 16, 2014, p. 3098.
- [55] LÉVÊQUE, J.-M., ESTAGER, J., DRAYE, M., CRAVOTTO, G., BOFFA, L.et BONRATH, W. - *Synthesis of Ionic Liquids Using Non Conventional Activation Methods: An Overview*. Monatsh. Chem. 138, 2007, p. 1103.
- [56] NAMBOODIRI, V. V.et VARMA, R. S. - *Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids*. Org. Lett. 4, 2002, p. 3161.
- [57] AMETA, G., PATHAK, A. K., AMETA, C., AMETA, R.et PUNJABI, P. B. - *Sonochemical synthesis and characterization of imidazolium based ionic liquids: A green pathway*. J. Mol. Liq. 211, 2015, p. 934.
- [58] LÉVÊQUE, J.-M., DESSET, S., SUPTIL, J., FACHINGER, C., DRAYE, M., BONRATH, W.et CRAVOTTO, G. - *A general ultrasound-assisted access to room-temperature ionic liquids*. Ultrason. Sonochem. 13, 2006, p. 189.
- [59] CRAVOTTO, G., BOFFA, L., LÉVÊQUE, J.-M., ESTAGER, J., DRAYE, M.et BONRATH, W. - *A Speedy One-Pot Synthesis of Second-Generation Ionic Liquids Under Ultrasound and/or Microwave Irradiation*. Aust. J. Chem. 60, 2007, p. 946.

- [60] VARMA, R. S.et NAMBOODIRI, V. V. - *An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves*. Chem. Commun., 2001, p. 643.
- [61] DEETLEFS, M.et SEDDON, K. R. - *Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation*. Green Chem. 5, 2003, p. 181.
- [62] MARTÍNEZ-PALOU, R. - *Microwave-assisted synthesis using ionic liquids*. Mol. Divers. 14, 2010, p. 3.
- [63] PATHAK, A. K., AMETA, C., AMETA, R.et PUNJABI, P. B. - *Microwave-Assisted Organic Synthesis in Ionic Liquids*. J. Heterocycl. Chem. 53, 2016, p. 1697.
- [64] PADMANABHAN, S., KIM, M., BLANCH, H. W.et PRAUSNITZ, J. M. - *Solubility and rate of dissolution for Miscanthus in hydrophilic ionic liquids*. Fluid Phase Equilib. 309, 2011, p. 89.
- [65] SEDDON, K. R., STARK, A.et TORRES, M.-J. - *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. Pure Appl. Chem. 72, 2000, p. 2275.
- [66] SCHRÖDER, U., WADHAWAN, J. D., COMPTON, R. G., MARKEN, F., SUAREZ, P. A. Z., CONSORTI, C. S., DE SOUZA, R. F.et DUPONT, J. - *Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids*. New J. Chem. 24, 2000, p. 1009.
- [67] CAMMARATA, L., KAZARIAN, S. G., SALTER, P. A.et WELTON, T. - *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*. Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 2001, p. 5192.
- [68] WANG, Y., LI, H.et HAN, S. - *A Theoretical Investigation of the Interactions between Water Molecules and Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 110, 2006, p. 24646.
- [69] SAIHARA, K., YOSHIMURA, Y., OHTA, S.et SHIMIZU, A. - *Properties of Water Confined in Ionic Liquids*. Sci. Rep. 5, 2015, p. 10619.
- [70] ROLLET, A.-L., PORION, P., VAULTIER, M., BILLARD, I., DESCHAMPS, M., BESSADA, C.et JOUVENSAL, L. - *Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid*. J. Phys. Chem. B 111, 2007, p. 11888.
- [71] KOHNO, Y.et OHNO, H. - *Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation*. Chem. Commun. 48, 2012, p. 7119.
- [72] LOGET, G., CHEVANCE, S., PORIEL, C., SIMONNEAUX, G., LAGROST, C.et RAULT-BERTHELOT, J. - *Direct Electron Transfer of Hemoglobin and Myoglobin at the Bare Glassy Carbon Electrode in an Aqueous BMI.BF₄ Ionic-Liquid Mixture*. ChemPhysChem 12, 2011, p. 411.
- [73] REACH <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=LEGISSUM%3A121282>.
- [74] VALDÉS VERGARA, M. A., LIJANOVA, I. V., LIKHANOVA, N. V., OLIVARES XOMETL, O., JARAMILLO VIGUERAS, D.et MORALES RAMIREZ, A. J. - *Recycling and recovery of ammonium-based ionic liquids after extraction of metal cations from aqueous solutions*. Sep. Purif. Technol. 155, 2015, p. 110.
- [75] DEPUYDT, D., DEHAEN, W.et BINNEMANS, K. - *Solvent Extraction of Scandium(III) by an Aqueous Biphasic System with a Nonfluorinated Functionalized Ionic Liquid*. Ind. Eng. Chem. Res. 54, 2015, p. 8988.
- [76] HUANG, C., HUANG, B., DONG, Y., CHEN, J., WANG, Y.et SUN, X. - *Efficient and Sustainable Regeneration of Bifunctional Ionic Liquid for Rare Earth Separation*. ACS Sust.Chem. Eng. 5, 2017, p. 3471.
- [77] DIABATE, P. D., DUPONT, L., BOUDESOCQUE, S.et MOHAMADOU, A. - *Novel Task Specific Ionic Liquids to Remove Heavy Metals from Aqueous Effluents*. Metals 8, 2018, p. 412.
- [78] CVJETKO BUBALO, M., RADOŠEVIĆ, K., RADOJČIĆ REDOVNIKOVIĆ, I., HALAMBEK, J.et GAURINA SRČEK, V. - *A brief overview of the potential*

- environmental hazards of ionic liquids*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 99, 2014, p. 1.
- [79] MACIEL, V. G., WALES, D. J., SEFERIN, M., UGAYA, C. M. L. et SANS, V. - *State-of-the-art and limitations in the life cycle assessment of ionic liquids*. *J. Clean. Prod.* 217, 2019, p. 844.
- [80] CLARKE, C. J., TU, W.-C., LEVERS, O., BRÖHL, A. et HALLETT, J. P. - *Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes*. *Chem. Rev.* 118, 2018, p. 747.
- [81] MARSH, K. N., BRENNECKE, J. F., CHIRICO, R. D., FRENKEL, M., HEINTZ, A., MAGEE, J. W., PETERS, C. J., REBELO, L. P. N. et SEDDON, K. R. - *Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 1. Experimental methods and results (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 81, 2009, p. 781.
- [82] CHIRICO, R. D., DIKY, V., MAGEE, J. W., FRENKEL, M. et MARSH, K. N. - *Thermodynamic and thermophysical properties of the reference ionic liquid: 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide (including mixtures). Part 2. Critical evaluation and recommended property values (IUPAC Technical Report)*. *Pure Appl. Chem.* 81, 2009, p. 791.
- [83] KROSSING, I., SLATTERY, J. M., DAGUENET, C., DYSON, P. J., OLEINIKOVA, A. et WEINGÄRTNER, H. - *Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies*. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, p. 13427.
- [84] VALDERRAMA, J. O. - *Myths and Realities about Existing Methods for Calculating the Melting Temperatures of Ionic Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2014, p. 1004.
- [85] GÓMEZ, E., CALVAR, N. et DOMÍNGUEZ, Á. - *Thermal Behaviour of Pure Ionic Liquids*. In *Ionic Liquids - Current State of the Art*, Handy, S., Ed. IntechOpen, 2015; pp 199-228
- [86] VALDERRAMA, J. O., CAMPUSANO, R. A. et ROJAS, R. E. - *Glass transition temperature of ionic liquids using molecular descriptors and artificial neural networks*. *C. R. Chim.* 20, 2017, p. 573.
- [87] STEFAN, C. S., LEMORDANT, D., BIENSAN, P., SIRET, C. et CLAUDE-MONTIGNY, B. - *Thermal stability and crystallization of N-alkyl-N-alkyl'-pyrrolidinium imides*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 102, 2010, p. 685.
- [88] ROCHA, M. A. A., LIMA, C. F. R. A. C., GOMES, L. R., SCHRÖDER, B., COUTINHO, J. A. P., MARRUCHO, I. M., ESPERANÇA, J. M. S. S., REBELO, L. P. N., SHIMIZU, K., LOPES, J. N. C. et SANTOS, L. M. N. B. F. - *High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended [CnC1im][Ntf2] Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts*. *J. Phys. Chem. B* 115, 2011, p. 10919.
- [89] PAULECHKA, Y. U. - *Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review*. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 39, 2010, p. 033108.
- [90] GARDAS, R. L. et COUTINHO, J. A. P. - *A Group Contribution Method for Heat Capacity Estimation of Ionic Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2008, p. 5751.
- [91] CAO, Y. et MU, T. - *Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 2014, p. 8651.
- [92] MATON, C., DE VOS, N. et STEVENS, C. V. - *Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools*. *Chem. Soc. Rev.* 42, 2013, p. 5963.
- [93] CHAMBREAU, S. D., SCHENK, A. C., SHEPPARD, A. J., YANDEK, G. R., VAGHJANI, G. L., MACIEJEWSKI, J., KOH, C. J., GOLAN, A. et LEONE, S. R. - *Thermal Decomposition Mechanisms of Alkylimidazolium Ionic Liquids with Cyano-Functionalized Anions*. *J. Phys. Chem. A* 118, 2014, p. 11119.
- [94] GARDAS, R. L., COSTA, H. F., FREIRE, M. G., CARVALHO, P. J., MARRUCHO, I. M., FONSECA, I. M. A., FERREIRA, A. G. M. et COUTINHO, J. A. P. - *Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-,*

- Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids*. J. Chem. Eng. Data 53, 2008, p. 805.
- [95] JACQUEMIN, J., HUSSON, P., PADUA, A. A. H.et MAJER, V. - *Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids*. Green Chem. 8, 2006, p. 172.
- [96] TOKUDA, H., ISHII, K., SUSAN, M. A. B. H., TSUZUKI, S., HAYAMIZU, K.et WATANABE, M. - *Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures*. J. Phys. Chem. B 110, 2006, p. 2833.
- [97] TOKUDA, H., HAYAMIZU, K., ISHII, K., SUSAN, M. A. B. H.et WATANABE, M. - *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. J. Phys. Chem. B 109, 2005, p. 6103.
- [98] TOKUDA, H., HAYAMIZU, K., ISHII, K., SUSAN, M. A. B. H.et WATANABE, M. - *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species*. J. Phys. Chem. B 108, 2004, p. 16593.
- [99] ADAMOVIĆ, G., GARDAS, R. L., REBELO, L. P. N., ROBERTSON, A. J.et SEDDON, K. R. - *Alkyltrioctylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis and physicochemical properties*. Dalton Trans. 40, 2011, p. 12750.
- [100] ADAMOVIĆ, G., GARDAS, R. L., NIEUWENHUYZEN, M., PUGA, A. V., REBELO, L. P. N., ROBERTSON, A. J.et SEDDON, K. R. - *Alkyltributylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis, physicochemical properties and crystal structure*. Dalton Trans. 41, 2012, p. 8316.
- [101] COUSENS, N. E. A., TAYLOR KEARNEY, L. J., CLOUGH, M. T., LOVELOCK, K. R. J., PALGRAVE, R. G.et PERKIN, S. - *Preparation and characterisation of high-density ionic liquids incorporating halobismuthate anions*. Dalton Trans. 43, 2014, p. 10910.
- [102] VALDERRAMA, J. O.et ZARRICUETA, K. - *A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquids*. Fluid Phase Equilib. 275, 2009, p. 145.
- [103] MACHIDA, H., SATO, Y.et SMITH, R. L. - *Pressure–volume–temperature (PVT) measurements of ionic liquids ([bmim+][PF6-], [bmim+][BF4-], [bmim+][OCSO4-]) and analysis with the Sanchez–Lacombe equation of state*. Fluid Phase Equilib. 264, 2008, p. 147.
- [104] TARIQ, M., CARVALHO, P. J., COUTINHO, J. A. P., MARRUCHO, I. M., LOPES, J. N. C.et REBELO, L. P. N. - *Viscosity of (C2–C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids in an extended temperature range*. Fluid Phase Equilib. 301, 2011, p. 22.
- [105] OKOTURO, O. O.et VANDERNOOT, T. J. - *Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids*. J. Electroanal. Chem. 568, 2004, p. 167.
- [106] AL HOKAYEM, K., EL HAGE, R., SVECOVA, L., OTAZAGHINE, B., LE MOIGNE, N.et SONNIER, R. - *Flame Retardant-Functionalized Cotton Cellulose Using Phosphonate-Based Ionic Liquids*. Molecules 25, 2020, p. 1629.
- [107] OUADI, A., GADENNE, B., HESEMANN, P., MOREAU, J. J. E., BILLARD, I., GAILLARD, C., MEKKI, S.et MOUTIERS, G. - *Task-Specific Ionic Liquids Bearing 2-Hydroxybenzylamine Units: Synthesis and Americium-Extraction Studies*. Chem. Eur. J. 12, 2006, p. 3074.
- [108] NAHRA, M., CHAINET, E., SVECOVA, L., COINTEAUX, L.et BILLARD, I. - *Reliability of Arrhenius and several VTF laws to describe the effect of TaF5 addition onto the transport properties of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Fluid Phase Equilib. 415, 2016, p. 101.
- [109] VALDERRAMA, J. O., CARDONA, L. F.et ROJAS, R. E. - *Correlation and prediction of ionic liquid viscosity using Valderrama-Patel-Teja cubic equation of state and the geometric similitude concept. Part I: Pure ionic liquids*. Fluid Phase Equilib. 497, 2019, p. 164.

- [110] HAGIWARA, R., MATSUMOTO, K., NAKAMORI, Y., TSUDA, T., ITO, Y., MATSUMOTO, H. et MOMOTA, K. - *Physicochemical Properties of 1,3-Dialkylimidazolium Fluorohydrogenate Room-Temperature Molten Salts*. J. Electrochem. Soc. 150, 2003, p. D195.
- [111] TSUDA, T. et HUSSEY, C. L. - *Electrochemistry of Room-Temperature Ionic Liquids and Melts*. In *Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 45, White, R. E., Ed. Springer New York, 2009; pp 63-174
- [112] GALIŃSKI, M., LEWANDOWSKI, A. et STĘPNIAK, I. - *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochim. Acta 51, 2006, p. 5567.
- [113] APPETECCHI, G. B., MONTANINO, M., ZANE, D., CAREWSKA, M., ALESSANDRINI, F. et PASSERINI, S. - *Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids*. Electrochim. Acta 54, 2009, p. 1325.
- [114] YOSHIDA, Y., BABA, O. et SAITO, G. - *Ionic Liquids Based on Dicyanamide Anion: Influence of Structural Variations in Cationic Structures on Ionic Conductivity*. J. Phys. Chem. B 111, 2007, p. 4742.
- [115] KHALIL, R., CHAABENE, N., AZAR, M., MALHAM, I. B. et TURMINE, M. - *Effect of the chain lengthening on transport properties of imidazolium-based ionic liquids*. Fluid Phase Equilib. 503, 2020, p. 112316.
- [116] MACFARLANE, D. R., KAR, M. et PRINGLE, J. M. - *Physical and Thermal Properties*. In *Fundamentals of Ionic Liquids*, 1st ed.; Wiley, 2017; pp 103-147
- [117] EVERY, H. A., BISHOP, A. G., MACFARLANE, D. R., ORÄDD, G. et FORSYTH, M. - *Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids*. Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 2004, p. 1758.
- [118] HAPIOT, P. et LAGROST, C. - *Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids*. Chem. Rev. 108, 2008, p. 2238.
- [119] TRULOVE, P. C. et MANTZ, R. A., *Electrochemical Properties of Ionic Liquids*. In *Ionic Liquids in Synthesis* 2nd ed.; Wiley: 2008.
- [120] MOUTIERS, G. et BILLARD, I. - *Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie*. Techniques de l'ingénieur 2005, p. AF 6 712.
- [121] RAHIER, A. - *Applications des liquides ioniques en électrochimie*. Techniques de l'ingénieur 2016, p. K737.
- [122] MACFARLANE, D. R., KAR, M. et PRINGLE, J. M. - *Electrochemistry of and in Ionic Liquids*. In *Fundamentals of Ionic Liquids*, 1st ed.; Wiley, 2017; pp 177-207
- [123] SNOOK, G. A., BEST, A. S., PANDOLFO, A. G. et HOLLENKAMP, A. F. - *Evaluation of a Ag/Ag⁺ reference electrode for use in room temperature ionic liquids*. Electrochem. Commun. 8, 2006, p. 1405.
- [124] TORRIERO, A. A. J., SUNARSO, J. et HOWLETT, P. C. - *Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids*. Electrochim. Acta 82, 2012, p. 60.
- [125] TORRIERO, A. A. J. - *Characterization of decamethylferrocene and ferrocene in ionic liquids: argon and vacuum effect on their electrochemical properties*. Electrochim. Acta 137, 2014, p. 235.
- [126] TORRIERO, A. A. J., FELDBERG, S. W., ZHANG, J., SIMONOV, A. N. et BOND, A. M. - *On choosing a reference redox system for electrochemical measurements: a cautionary tale*. J. Solid State Electrochem. 17, 2013, p. 3021.
- [127] LAGROST, C., CARRIÉ, D., VAULTIER, M. et HAPIOT, P. - *Reactivities of Some Electrogenerated Organic Cation Radicals in Room-Temperature Ionic Liquids: Toward an Alternative to Volatile Organic Solvents?* J. Phys. Chem. A 107, 2003, p. 745.
- [128] LAGROST, C., GMOUH, S., VAULTIER, M. et HAPIOT, P. - *Specific Effects of Room Temperature Ionic Liquids on Cleavage Reactivity: Example of the Carbon-Halogen Bond Breaking in Aromatic Radical Anions*. J. Phys. Chem. A 108,

2004, p. 6175.

[129] EVANS, R. G., KLYMENKO, O. V., PRICE, P. D., DAVIES, S. G., HARDACRE, C. et COMPTON, R. G. - *A Comparative Electrochemical Study of Diffusion in Room Temperature Ionic Liquid Solvents versus Acetonitrile*. *ChemPhysChem* 6, 2005, p. 526.

[130] BUZZEO, M. C., KLYMENKO, O. V., WADHAWAN, J. D., HARDACRE, C., SEDDON, K. R. et COMPTON, R. G. - *Voltammetry of Oxygen in the Room-Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide and Hexyltriethylammonium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide: One-Electron Reduction To Form Superoxide. Steady-State and Transient Behavior in the Same Cyclic Voltammogram Resulting from Widely Different Diffusion Coefficients of Oxygen and Superoxide*. *J. Phys. Chem. A* 107, 2003, p. 8872.

[131] GHILANE, J., LAGROST, C. et HAPIOT, P. - *Scanning Electrochemical Microscopy in Nonusual Solvents: Inequality of Diffusion Coefficients Problem*. *Anal. Chem.* 79, 2007, p. 7383.

[132] ZIGAH, D., GHILANE, J., LAGROST, C. et HAPIOT, P. - *Variations of Diffusion Coefficients of Redox Active Molecules in Room Temperature Ionic Liquids upon Electron Transfer*. *J. Phys. Chem. B* 112, 2008, p. 14952.

[133] CANNES, C., LE NAOUR, C., MOISY, P. et GUILBAUD, P. - *Specific Interaction between Uranium Anionic Complexes and the Cations of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Based Ionic Liquids*. *Inorg. Chem.* 52, 2013, p. 11218.

[134] FEDOROV, M. V. et KORNYSHEV, A. A. - *Ionic Liquids at Electrified Interfaces*. *Chem. Rev.* 114, 2014, p. 2978.

[135] MERLET, C., ROTENBERG, B., MADDEN, P. A. et SALANNE, M. - *Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 2013, p. 15781.

[136] ZHANG, M., YU, L.-J., HUANG, Y.-F., YAN, J.-W., LIU, G.-K., WU, D.-Y., TIAN, Z.-Q. et MAO, B.-W. - *Extending the shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy approach to interfacial ionic liquids at single crystal electrode surfaces*. *Chem. Commun.* 50, 2014, p. 14740.

[137] ATKIN, R., BORISENKO, N., DRÜSCHLER, M., EL ABEDIN, S. Z., ENDRES, F., HAYES, R., HUBER, B. et ROLING, B. - *An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 2011, p. 6849.

[138] LIU, S., PENG, J., CHEN, L., SEBASTIÁN, P., FELIU, J. M., YAN, J. et MAO, B. - *In-situ STM and AFM Studies on Electrochemical Interfaces in imidazolium-based ionic liquids*. *Electrochim. Acta* 309, 2019, p. 11.

[139] EARLE, M. J., ESPERANÇA, J. M. S. S., GILEA, M. A., CANONGIA LOPES, J. N., REBELO, L. P. N., MAGEE, J. W., SEDDON, K. R. et WIDEGREN, J. A. - *The distillation and volatility of ionic liquids*. *Nature* 439, 2006, p. 831.

[140] FOX, D. M., GILMAN, J. W., MORGAN, A. B., SHIELDS, J. R., MAUPIN, P. H., LYON, R. E., DE LONG, H. C. et TRULOVE, P. C. - *Flammability and Thermal Analysis Characterization of Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 2008, p. 6327.

[141] FOX, D. M., AWAD, W. H., GILMAN, J. W., MAUPIN, P. H., DE LONG, H. C. et TRULOVE, P. C. - *Flammability, thermal stability, and phase change characteristics of several trialkylimidazolium salts*. *Green Chem.* 5, 2003, p. 724.

[142] ESHETU, G. G., JEONG, S., PANDARD, P., LECOCQ, A., MARLAIR, G. et PASSERINI, S. - *Comprehensive Insights into the Thermal Stability, Biodegradability, and Combustion Chemistry of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids*. *ChemSusChem* 10,

2017, p. 3146.

[143] DE FERRO, A. M., REIS, P. M., SOROMENHO, M. R. C., BERNARDES, C. E. S., SHIMIZU, K., FREITAS, A. A., ESPERANÇA, J. M. S. S., CANONGIA LOPES, J. N. et REBELO, L. P. N. - *Designing the ammonium cation to achieve a higher hydrophilicity of bistriflimide-based ionic liquids*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20, 2018, p. 19307.

[144] TERNOVA, D., BOLTOEVA, M., COINTEAUX, L., GAILLARD, C., KALCHENKO, V., MAZAN, V., MIROSHNICHENKO, S., MOHAPATRA, P. K., OUADI, A., PAPAICONOMOU, N., PETROVA, M. et BILLARD, I. - *Dramatic Changes in the Solubilities of Ions Induced by Ligand Addition in Biphasic System D2O/DNO3/[C1C4im][Tf2N]: A Phenomenological Study*. *J. Phys. Chem. B* 120, 2016, p. 7502.

[145] ATANASSOVA, M., MAZAN, V. et BILLARD, I. - *Modulating the Solubilities of Ionic Liquid Components in Aqueous–Ionic Liquid Biphasic Systems: A Q-NMR Investigation*. *ChemPhysChem* 16, 2015, p. 1703.

[146] MAZAN, V., BOLTOEVA, M. Y., TERESHATOV, E. E. et FOLDEN III, C. M. - *Mutual solubility of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of hydrochloric acid*. *RSC Adv.* 6, 2016, p. 56260.

[147] RICKERT, P. G., STEPINSKI, D. C., RAUSCH, D. J., BERGERON, R. M., JAKAB, S. et DIETZ, M. L. - *Solute-induced dissolution of hydrophobic ionic liquids in water*. *Talanta* 72, 2007, p. 315.

[148] BARYCKI, M., SOSNOWSKA, A. et PUZYN, T. - *AquaBoxLL – a computational tool for determining the environmental distribution profile of ionic liquids*. *Green Chem.* 20, 2018, p. 3359.

[149] HECKENBACH, M. E., ROMERO, F. N., GREEN, M. D. et HALDEN, R. U. - *Meta-analysis of ionic liquid literature and toxicology*. *Chemosphere* 150, 2016, p. 266.

[150] ECHA <https://echa.europa.eu/fr/regulations/reach/understanding-reach>

[151] PBDE

https://www.cdc.gov/biomonitoring/PBDEs_BiomonitoringSummary.html), .

[152] JASTORFF, B., STÖRMANN, R., RANKE, J., MÖLTER, K., STOCK, F., OBERHEITMANN, B., HOFFMANN, W., HOFFMANN, J., NÜCHTER, M., ONDRUSCHKA, B. et FILSER, J. - *How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation*. *Green Chem.* 5, 2003, p. 136.

[153] DOCHERTY, K. M., HEBBELER, S. Z. et KULPA, J. C. F. - *An assessment of ionic liquid mutagenicity using the Ames Test*. *Green Chem.* 8, 2006, p. 560.

[154] REID, J. E. S. J., SULLIVAN, N., SWIFT, L., HEMBURY, G. A., SHIMIZU, S. et WALKER, A. J. - *Assessing the mutagenicity of protic ionic liquids using the mini Ames test*. *Sustain. Chem. Process.* 3, 2015, p. 17.

[155] ZHAO, D., LIAO, Y. et ZHANG, Z. - *Toxicity of Ionic Liquids*. *Clean (Weinh)* 35, 2007, p. 42.

[156] KUDŁAK, B., OWCZAREK, K. et NAMIEŚNIK, J. - *Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 2015, p. 11975.

[157] PETKOVIC, M., FERGUSON, J. L., GUNARATNE, H. Q. N., FERREIRA, R., LEITÃO, M. C., SEDDON, K. R., REBELO, L. P. N. et PEREIRA, C. S. - *Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids—toxicity and biodegradability*. *Green Chem.* 12, 2010, p. 643.

[158] MARKIEWICZ, M., MASZKOWSKA, J., NARDELLO-RATAJ, V. et STOLTE, S. - *Readily biodegradable and low-toxic biocompatible ionic liquids for cellulose processing*. *RSC Adv.* 6, 2016, p. 87325.

[159] JORDAN, A. et GATHERGOOD, N. - *Biodegradation of ionic liquids – a critical review*. *Chem. Soc. Rev.* 44, 2015, p. 8200.

- [160] BANIĆ, N., ABRAMOVIĆ, B., ŠIBUL, F., ORČIĆ, D., WATSON, M., VRANEŠ, M. et GADŽURIĆ, S. - *Advanced oxidation processes for the removal of [bmim][Sal] third generation ionic liquids: effect of water matrices and intermediates identification*. RSC Adv. 6, 2016, p. 52826.
- [161] GOMEZ-HERRERO, E., TOBAJAS, M., POLO, A., RODRIGUEZ, J. J. et MOHEDANO, A. F. - *Removal of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids by Fenton oxidation*. Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 2018, p. 34930.
- [162] BICA, K., RIJKSEN, C., NIEUWENHUYZEN, M. et ROGERS, R. D. - *In search of pure liquid salt forms of aspirin: ionic liquid approaches with acetylsalicylic acid and salicylic acid*. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 2010, p. 2011.
- [163] MUÑOZ-BONILLA, A. et FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. - *Poly(ionic liquid)s as antimicrobial materials*. Eur. Polym. J. 105, 2018, p. 135.
- [164] GOUVEIA, A. S. L., TOMÉ, L. C. et MARRUCHO, I. M. - *Density, Viscosity, and Refractive Index of Ionic Liquid Mixtures Containing Cyano and Amino Acid-Based Anions*. J. Chem. Eng. Data 61, 2016, p. 83.
- [165] MONTALBÁN, M. G., BOLÍVAR, C. L., DÍAZ BAÑOS, F. G. et VÍLLORA, G. - *Effect of Temperature, Anion, and Alkyl Chain Length on the Density and Refractive Index of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids*. J. Chem. Eng. Data 60, 2015, p. 1986.
- [166] VALDERRAMA, J. O., FORERO, L. A. et ROJAS, R. E. - *Critical Properties of Metal-Containing Ionic Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res. 58, 2019, p. 7332.
- [167] VALDERRAMA, J. O. et ROJAS, R. E. - *Critical Properties of Ionic Liquids. Revisited*. Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2009, p. 6890.
- [168] WEINGÄRTNER, H., SASISANKER, P., DAGUENET, C., DYSON, P. J., KROSSING, I., SLATTERY, J. M. et SCHUBERT, T. - *The Dielectric Response of Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Cation Variation*. J. Phys. Chem. B 111, 2007, p. 4775.
- [169] WEINGÄRTNER, H. - *The static dielectric permittivity of ionic liquids*. J. Mol. Liq. 192, 2014, p. 185.
- [170] IUPAC (<http://goldbook.iupac.org/terms/view/P04710>)
- [171] REICHARDT, C. - *Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes*. Green Chem. 7, 2005, p. 339.
- [172] JANDER, J. et NAGEL, H. - *Flüssiges Trifluormethan als ionisierendes Lösungsmittel. Eigenleitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante und Bildung von Trimethylammonium-[trifluor(trifluormethyl)borat] als Beispiel einer Neutralisationsreaktion*. Justus Liebigs Ann. Chem. 669, 1963, p. 1.
- [173] CARMICHAEL, A. J. et SEDDON, K. R. - *Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red*. J. Phys. Org. Chem. 13, 2000, p. 591.
- [174] PATERNO, A., D'ANNA, F., FORTUNA, C. G. et MUSUMARRA, G. - *Polarity study of ionic liquids with the solvatochromic dye Nile Red: a QSPR approach using in silico VolSurf+ descriptors*. Tetrahedron 72, 2016, p. 3282.
- [175] WEINGÄRTNER, H. - *Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies*. Angew. Chem., Int. Ed. 47, 2008, p. 654.
- [176] BAKER, G. A., RACHFORD, A. A., CASTELLANO, F. N. et BAKER, S. N. - *Ranking Solvent Interactions and Dielectric Constants with [Pt(mesBIAN)(tda)]: A Cautionary Tale for Polarity Determinations in Ionic Liquids*. ChemPhysChem 14, 2013, p. 1025.
- [177] TAFT, R. W. et KAMLET, M. J. - *The solvatochromic comparison method. 2. The .alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities*. J. Am. Chem. Soc. 98, 1976, p. 2886.
- [178] KAMLET, M. J. et TAFT, R. W. - *The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities*. J. Am. Chem. Soc.

98, 1976, p. 377.

- [179] KAMLET, M. J., ABOUD, J. L. M., ABRAHAM, M. H. et TAFT, R. W. - *Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, ρ^* , α , and β , and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation.* J. Org. Chem. 48, 1983, p. 2877.
- [180] AB RANI, M. A., BRANT, A., CROWHURST, L., DOLAN, A., LUI, M., HASSAN, N. H., HALLETT, J. P., HUNT, P. A., NIEDERMEYER, H., PEREZ-ARLANDIS, J. M., SCHREMS, M., WELTON, T. et WILDING, R. - *Understanding the polarity of ionic liquids.* Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2011, p. 16831.
- [181] SPANGE, S., LUNGWITZ, R. et SCHADE, A. - *Correlation of molecular structure and polarity of ionic liquids.* J. Mol. Liq. 192, 2014, p. 137.
- [182] GUAN, W., CHANG, N., YANG, L., BU, X., WEI, J. et LIU, Q. - *Determination and Prediction for the Polarity of Ionic Liquids.* J. Chem. Eng. Data 62, 2017, p. 2610.
- [183] WANG, X., CHEN, K., YAO, J. et LI, H. - *Recent progress in studies on polarity of ionic liquids.* Sci. China Chem. 59, 2016, p. 517.
- [184] HAYES, R., WARR, G. G. et ATKIN, R. - *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids.* Chem. Rev. 115, 2015, p. 6357.
- [185] IWATA, K., OKAJIMA, H., SAHA, S. et HAMAGUCHI, H.-o. - *Local Structure Formation in Alkyl-imidazolium-Based Ionic Liquids as Revealed by Linear and Nonlinear Raman Spectroscopy.* Acc. Chem. Res. 40, 2007, p. 1174.
- [186] BODO, E., MANGIALARDO, S., RAMONDO, F., CECCACCI, F. et POSTORINO, P. - *Unravelling the Structure of Protic Ionic Liquids with Theoretical and Experimental Methods: Ethyl-, Propyl- and Butylammonium Nitrate Explored by Raman Spectroscopy and DFT Calculations.* J. Phys. Chem. B 116, 2012, p. 13878.
- [187] PASCHOAL, V. H. et RIBEIRO, M. C. C. - *Pseudo-Optical Modes in Room-Temperature Ionic Liquids.* J. Phys. Chem. B 124, 2020, p. 2661.
- [188] WULF, A., FUMINO, K. et LUDWIG, R. - *Spectroscopic Evidence for an Enhanced Anion–Cation Interaction from Hydrogen Bonding in Pure Imidazolium Ionic Liquids.* Angew. Chem., Int. Ed. 49, 2010, p. 449.
- [189] GUO, J., BAKER, G. A., HILLESHEIM, P. C., DAI, S., SHAW, R. W. et MAHURIN, S. M. - *Fluorescence correlation spectroscopy evidence for structural heterogeneity in ionic liquids.* Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2011, p. 12395.
- [190] XIAO, D., RAJIAN, J. R., CADY, A., LI, S., BARTSCH, R. A. et QUITEVIS, E. L. - *Nanostructural Organization and Anion Effects on the Temperature Dependence of the Optical Kerr Effect Spectra of Ionic Liquids.* J. Phys. Chem. B 111, 2007, p. 4669.
- [191] TURTON, D. A., HUNGER, J., STOPPA, A., HEFTER, G., THOMAN, A., WALTHER, M., BUCHNER, R. et WYNNE, K. - *Dynamics of Imidazolium Ionic Liquids from a Combined Dielectric Relaxation and Optical Kerr Effect Study: Evidence for Mesoscopic Aggregation.* J. Am. Chem. Soc. 131, 2009, p. 11140.
- [192] WEINGÄRTNER, H. - *NMR studies of ionic liquids: Structure and dynamics.* J. Colloid Interface Sci. 18, 2013, p. 183.
- [193] POTT, T. et MÉLÉARD, P. - *New insight into the nanostructure of ionic liquids: a small angle X-ray scattering (SAXS) study on liquid tri-alkyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amides and their mixtures.* Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 2009, p. 5469.
- [194] RUSSINA, O., TRIOLO, A., GONTRANI, L. et CAMINITI, R. - *Mesoscopic Structural Heterogeneities in Room-Temperature Ionic Liquids.* J. Phys. Chem. Lett. 3, 2012, p. 27.
- [195] TRIOLO, A., RUSSINA, O., BLEIF, H.-J. et DI COLA, E. - *Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids.* J. Phys. Chem. B 111, 2007, p. 4641.
- [196] MACCHIAGODENA, M., GONTRANI, L., RAMONDO, F., TRIOLO, A. et CAMINITI, R. - *Liquid structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphates by wide angle x-ray and neutron scattering and molecular dynamics.* J. Chem. Phys.

134, 2011, p. 114521.

[197] BURBA, C. M., JANZEN, J., BUTSON, E. D. et COLTRAIN, G. L. - *Using FT-IR Spectroscopy to Measure Charge Organization in Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 117, 2013, p. 8814.

[198] BOU MALHAM, I., LETELLIER, P., MAYAFFRE, A. et TURMINE, M. - *Part I: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory*. J. Chem. Thermodyn. 39, 2007, p. 1132.

[199] ATKIN, R. et WARR, G. G. - *The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups*. J. Phys. Chem. B 112, 2008, p. 4164.

[200] RUSSINA, O. et TRIOLO, A. - *New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids*. Faraday Discuss. 154, 2012, p. 97.

[201] HARDACRE, C., HOLBREY, J. D., MCMATH, S. E. J., BOWRON, D. T. et SOPER, A. K. - *Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction*. J. Chem. Phys. 118, 2003, p. 273.

[202] HARDACRE, C., MCMATH, S. E. J., NIEUWENHUYZEN, M., BOWRON, D. T. et SOPER, A. K. - *Liquid structure of 1, 3-dimethylimidazolium salts*. J. Phys.: Condens. Matter 15, 2002, p. S159.

[203] DEETLEFS, M., HARDACRE, C., NIEUWENHUYZEN, M., PADUA, A. A. H., SHEPPARD, O. et SOPER, A. K. - *Liquid Structure of the Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide*. J. Phys. Chem. B 110, 2006, p. 12055.

[204] FUMINO, K., WULF, A. et LUDWIG, R. - *Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids*. Angew. Chem., Int. Ed. 47, 2008, p. 8731.

[205] KATSYUBA, S. A., DYSON, P. J., VANDYUKOVA, E. E., CHERNOVA, A. V. et VIDIŠ, A. - *Molecular Structure, Vibrational Spectra, and Hydrogen Bonding of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate*. Helv. Chim. Acta 87, 2004, p. 2556.

[206] KATSYUBA, S. A., VENER, M. V., ZVEREVA, E. E., FEI, Z., SCOPELLITI, R., LAURENCZY, G., YAN, N., PAUNESCU, E. et DYSON, P. J. - *How Strong Is Hydrogen Bonding in Ionic Liquids? Combined X-ray Crystallographic, Infrared/Raman Spectroscopic, and Density Functional Theory Study*. J. Phys. Chem. B 117, 2013, p. 9094.

[207] MELE, A., TRAN, C. D. et DE PAOLI LACERDA, S. H. - *The Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid with and without Trace Amounts of Water: The Role of C-H...O and C-H...F Interactions in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate*. Angew. Chem., Int. Ed. 42, 2003, p. 4364.

[208] ROTH, C., PEPPEL, T., FUMINO, K., KÖCKERLING, M. et LUDWIG, R. - *The Importance of Hydrogen Bonds for the Structure of Ionic Liquids: Single-Crystal X-ray Diffraction and Transmission and Attenuated Total Reflection Spectroscopy in the Terahertz Region*. Angew. Chem., Int. Ed. 49, 2010, p. 10221.

[209] ANANIKOV, V. P. - *Characterization of Molecular Systems and Monitoring of Chemical Reactions in Ionic Liquids by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. Chem. Rev. 111, 2011, p. 418.

[210] RIBEIRO, M. C. C. - *High Viscosity of Imidazolium Ionic Liquids with the Hydrogen Sulfate Anion: A Raman Spectroscopy Study*. J. Phys. Chem. B 116, 2012, p. 7281.

[211] RIBEIRO, M. C. C. - *Strong anion-anion hydrogen bond in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*. J. Mol. Liq. 310, 2020, p. 113178.

[212] KNORR, A. et LUDWIG, R. - *Cation-cation clusters in ionic liquids: Cooperative*

- hydrogen bonding overcomes like-charge repulsion*. Sci. Rep. 5, 2015, p. 17505.
- [213] VENTURA, S. P. M., GONÇALVES, A. M. M., SINTRA, T., PEREIRA, J. L., GONÇALVES, F. et COUTINHO, J. A. P. - *Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity*. Ecotoxicology 22, 2013, p. 1.
- [214] VILA, J., GINÉS, P., PICO, J. M., FRANJO, C., JIMÉNEZ, E., VARELA, L. M. et CABEZA, O. - *Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids: Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior*. Fluid Phase Equilib. 242, 2006, p. 141.
- [215] HANABUSA, H., TAKEOKA, Y., RIKUKAWA, M. et YOSHIZAWA-FUJITA, M. - *Effect of Alkyl Chain Length in Anions on the Physicochemical Properties of Cellulose-Dissolving Protic Ionic Liquids*. Aust. J. Chem. 72, 2019, p. 55.
- [216] GHATEE, M. H., ZARE, M., ZOLGHADR, A. R. et MOOSAVI, F. - *Temperature dependence of viscosity and relation with the surface tension of ionic liquids*. Fluid Phase Equilib. 291, 2010, p. 188.
- [217] PAPAICONOMOU, N., ZECH, O., BAUDUIN, P., LÉVÊQUE, J.-M. et KUNZ, W. - *The effect of position and length of alkyl substituents in pyridinium based ionic liquids on temperature dependent transport properties*. Electrochim. Acta 70, 2012, p. 124.
- [218] ANDRESOVA, A., STORCH, J., TRAIKIA, M., WAGNER, Z., BENDOVA, M. et HUSSON, P. - *Branched and cyclic alkyl groups in imidazolium-based ionic liquids: Molecular organization and physico-chemical properties*. Fluid Phase Equilib. 371, 2014, p. 41.
- [219] SEKI, S., KOBAYASHI, T., KOBAYASHI, Y., TAKEI, K., MIYASHIRO, H., HAYAMIZU, K., TSUZUKI, S., MITSUGI, T. et UMEBAYASHI, Y. - *Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids*. J. Mol. Liq. 152, 2010, p. 9.
- [220] OCHĘDZAN-SIODŁAK, W., DZIUBEK, K. et SIODŁAK, D. - *Densities and viscosities of imidazolium and pyridinium chloroaluminate ionic liquids*. J. Mol. Liq. 177, 2013, p. 85.
- [221] GARDAS, R. L. et COUTINHO, J. A. P. - *Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids*. AIChE J. 55, 2009, p. 1274.
- [222] JACQUEMIN, J., GE, R., NANCARROW, P., ROONEY, D. W., COSTA GOMES, M. F., PÁDUA, A. A. H. et HARDACRE, C. - *Prediction of Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 MPa*. J. Chem. Eng. Data 53, 2008, p. 716.
- [223] COUTINHO, J. A. P., CARVALHO, P. J. et OLIVEIRA, N. M. C. - *Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids*. RSC Adv. 2, 2012, p. 7322.
- [224] TROHALAKI, S., PACHTER, R., DRAKE, G. W. et HAWKINS, T. - *Quantitative Structure–Property Relationships for Melting Points and Densities of Ionic Liquids*. Energy Fuels 19, 2005, p. 279.
- [225] KATRITZKY, A. R., LOMAKA, A., PETRUKHIN, R., JAIN, R., KARELSON, M., VISSER, A. E. et ROGERS, R. D. - *QSPR Correlation of the Melting Point for Pyridinium Bromides, Potential Ionic Liquids*. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 42, 2002, p. 71.
- [226] YAN, F., HE, W., JIA, Q., WANG, Q., XIA, S. et MA, P. - *Prediction of ionic liquids viscosity at variable temperatures and pressures*. Chem. Eng. Sci. 184, 2018, p. 134.
- [227] HSSINA, B., MERBOUHA, A., EZZIKOURI, H. et ERRITALI, M. - *A comparative study of decision tree ID3 and C4.5*. International Journal of Advanced Computer Science and Applications 4, 2014, p. 13.
- [228] HEZAVE, A. Z., LASHKARBOLOOKI, M. et RAEISSI, S. - *Using artificial neural network to predict the ternary electrical conductivity of ionic liquid systems*. Fluid Phase Equilib. 314, 2012, p. 128.

- [229] MIRKHANI, S. A.et GHARAGHEIZI, F. - *Predictive Quantitative Structure–Property Relationship Model for the Estimation of Ionic Liquid Viscosity*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 2012, p. 2470.
- [230] VALDERRAMA, J. O., REÁTEGUI, A.et ROJAS, R. E. - *Density of Ionic Liquids Using Group Contribution and Artificial Neural Networks*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2009, p. 3254.
- [231] VARNEK, A., KIREEVA, N., TETKO, I. V., BASKIN, I. I.et SOLOV'EV, V. P. - *Exhaustive QSPR Studies of a Large Diverse Set of Ionic Liquids: How Accurately Can We Predict Melting Points?* *J. Chem. Inf. Model.* 47, 2007, p. 1111.
- [232] LAZZÚS, J. A.et PULGAR-VILLARROEL, G. - *A group contribution method to estimate the viscosity of ionic liquids at different temperatures*. *J. Mol. Liq.* 209, 2015, p. 161.
- [233] VENKATRAMAN, V., RAJ, J. J., EVJEN, S., LETHESH, K. C.et FIKSDAHL, A. - *In silico prediction and experimental verification of ionic liquid refractive indices*. *J. Mol. Liq.* 264, 2018, p. 563.
- [234] BILLARD, I., MARCOU, G., OUADI, A.et VARNEK, A. - *In Silico Design of New Ionic Liquids Based on Quantitative Structure–Property Relationship Models of Ionic Liquid Viscosity*. *J. Phys. Chem. B* 115, 2011, p. 93.
- [235] WYRZYKOWSKA, E., RYBIŃSKA-FRYCA, A., SOSNOWSKA, A.et PUZYN, T. - *Virtual screening in the design of ionic liquids as environmentally safe bactericides*. *Green Chem.* 21, 2019, p. 1965.
- [236] ABRAMENKO, N., KUSTOV, L., METELYTSIA, L., KOVALISHYN, V., TETKO, I.et PEIJNENBURG, W. - *A review of recent advances towards the development of QSAR models for toxicity assessment of ionic liquids*. *J. Hazard. Mater.* 384, 2020, p. 121429.
- [237] KOMANDURI, R.et RAFF, L. M. - *A review on the molecular dynamics simulation of machining at the atomic scale*. *P. I. Mech. Eng.B-J. Eng.* 215, 2001, p. 1639.
- [238] CANONGIA LOPES, J. N. A.et PÁDUA, A. A. H. - *Nanostructural Organization in Ionic Liquids*. *J. Phys. Chem. B* 110, 2006, p. 3330.
- [239] PEREIRO, A. B., PASTORIZA-GALLEGO, M. J., SHIMIZU, K., MARRUCHO, I. M., LOPES, J. N. C., PIÑEIRO, M. M.et REBELO, L. P. N. - *On the Formation of a Third, Nanostructured Domain in Ionic Liquids*. *J. Phys. Chem. B* 117, 2013, p. 10826.
- [240] CHAUMONT, A.et WIPFF, G. - *Solvation of M³⁺ lanthanide cations in room-temperature ionic liquids. A molecular dynamics investigation*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 2003, p. 3481.
- [241] CHAUMONT, A.et WIPFF, G. - *Solvation of uranyl–CMPO complexes in dry vs. humid forms of the [BMI][PF₆] ionic liquid. A molecular dynamics study*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8, 2006, p. 494.
- [242] GAILLARD, C., CHAUMONT, A., BILLARD, I., HENNIG, C., OUADI, A., GEORG, S.et WIPFF, G. - *Competitive Complexation of Nitrates and Chlorides to Uranyl in a Room Temperature Ionic Liquid*. *Inorg. Chem.* 49, 2010, p. 6484.
- [243] BILLARD, I., MEKKI, S., GAILLARD, C., HESEMANN, P., MOUTIERS, G., MARIET, C., LABET, A.et BÜNZLI, J.-Claude G. - *Eu^{III} Luminescence in a Hygroscopic Ionic Liquid: Effect of Water and Evidence for a Complexation Process*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 2004, p. 1190.
- [244] MARTA, L. S. B., JOAO, A. P. C.et JOSE, R. B. G. - *Prediction of Ionic Liquids Properties through Molecular Dynamics Simulations*. *Curr. Phys. Chem.* 4, 2014, p. 151.
- [245] MAGINN, E. J.et PEREZ-BLANCO, M. <https://www3.nd.edu/~ed/research/movies.html>.
- [246] DIEDENHOFEN, M.et KLAMT, A. - *COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—A review*. *Fluid Phase Equilib.* 294, 2010, p. 31.

- [247] ECKERT, F.et KLAMT, A. - *Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO-RS approach*. *AIChE J.* 48, 2002, p. 369.
- [248] GRABDA, M., PANIGRAHI, M., OLESZEK, S., KOZAK, D., ECKERT, F., SHIBATA, E.et NAKAMURA, T. - *COSMO-RS screening for efficient ionic liquid extraction solvents for NdCl₃ and DyCl₃*. *Fluid Phase Equilib.* 383, 2014, p. 134.
- [249] PANIGRAHI, M., GRABDA, M., KOZAK, D., DORAI, A., SHIBATA, E., KAWAMURA, J.et NAKAMURA, T. - *Liquid–liquid extraction of neodymium ions from aqueous solutions of NdCl₃ by phosphonium-based ionic liquids*. *Sep. Purif. Technol.* 171, 2016, p. 263.
- [250] VEGA, L. F., VILASECA, O., LLOVELL, F.et ANDREU, J. S. - *Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives*. *Fluid Phase Equilib.* 294, 2010, p. 15.
- [251] IZGORODINA, E. I., SEEGER, Z. L., SCARBOROUGH, D. L. A.et TAN, S. Y. S. - *Quantum Chemical Methods for the Prediction of Energetic, Physical, and Spectroscopic Properties of Ionic Liquids*. *Chem. Rev.* 117, 2017, p. 6696.
- [252] RIES, L. A. S., DO AMARAL, F. A., MATOS, K., MARTINI, E. M. A., DE SOUZA, M. O.et DE SOUZA, R. F. - *Evidence of change in the molecular organization of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid solutions with the addition of water*. *Polyhedron* 27, 2008, p. 3287.
- [253] MATKOWSKA, D., GOLDON, A.et HOFMAN, T. - *Densities, Excess Volumes, Isobaric Expansivities, and Isothermal Compressibilities of the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Ethanol System at Temperatures (283.15 to 343.15) K and Pressures from (0.1 to 35) MPa*. *J. Chem. Eng. Data* 55, 2010, p. 685.
- [254] IGLESIAS-OTERO, M. A., TRONCOSO, J., CARBALLO, E.et ROMANÍ, L. - *Density and refractive index in mixtures of ionic liquids and organic solvents: Correlations and predictions*. *J. Chem. Thermodyn.* 40, 2008, p. 949.
- [255] SINGH, T., KUMAR, A., KAUR, M., KAUR, G.et KUMAR, H. - *Non-ideal behaviour of imidazolium based room temperature ionic liquids in ethylene glycol at T=(298.15 to 318.15)K*. *J. Chem. Thermodyn.* 41, 2009, p. 717.
- [256] WANG, J., ZHU, A., ZHAO, Y.et ZHUO, K. - *Excess Molar Volumes and Excess Logarithm Viscosities for Binary Mixtures of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate with Some Organic Compounds*. *J. Solution Chem.* 34, 2005, p. 585.
- [257] EKKA, D.et ROY, M. N. - *Quantitative and qualitative analysis of ionic solvation of individual ions of imidazolium based ionic liquids in significant solution systems by conductance and FT-IR spectroscopy*. *RSC Adv.* 4, 2014, p. 19831.
- [258] BERNARDES, C. E. S., MINAS DA PIEDADE, M. E.et CANONGIA LOPES, J. N. - *The Structure of Aqueous Solutions of a Hydrophilic Ionic Liquid: The Full Concentration Range of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Water*. *J. Phys. Chem. B* 115, 2011, p. 2067.
- [259] NIAZI, A. A., RABIDEAU, B. D.et ISMAIL, A. E. - *Effects of Water Concentration on the Structural and Diffusion Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid–Water Mixtures*. *J. Phys. Chem. B* 117, 2013, p. 1378.
- [260] FAZIO, B., TRIOLO, A.et DI MARCO, G. - *Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room-temperature ionic liquid/H₂O mixtures*. *J. Raman Spectrosc.* 39, 2008, p. 233.
- [261] PIEROLA, I. F.et AGZENAI, Y. - *Ion Pairing and Anion-Driven Aggregation of an Ionic Liquid in Aqueous Salt Solutions*. *J. Phys. Chem. B* 116, 2012, p. 3973.
- [262] BAHADUR, I., LETCHER, T. M., SINGH, S., REDHI, G. G., VENKATESU, P.et RAMJUGERNATH, D. - *Excess molar volumes of binary mixtures (an ionic liquid+water): A review*. *J. Chem. Thermodyn.* 82, 2015, p. 34.
- [263] NAVARRO, P., LARRIBA, M., GARCÍA, S., GARCÍA, J.et RODRÍGUEZ, F. - *Physical Properties of Binary and Ternary Mixtures of 2-Propanol, Water, and 1-Butyl-*

- 3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid*. J. Chem. Eng. Data 57, 2012, p. 1165.
- [264] CANONGIA LOPES, J. N., COSTA GOMES, M. F., HUSSON, P., PÁDUA, A. A. H., REBELO, L. P. N., SARRAUTE, S. et TARIQ, M. - *Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures Containing [C4C1im][Ntf2] and a Molecular Component*. J. Phys. Chem. B 115, 2011, p. 6088.
- [265] TARIQ, M., SHIMIZU, K., ESPERANÇA, J. M. S. S., CANONGIA LOPES, J. N. et REBELO, L. P. N. - *Viscosity minima in binary mixtures of ionic liquids + molecular solvents*. Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 2015, p. 13480.
- [266] ANDANSON, J. M., PAPAICONOMOU, N., CABLE, P. A., TRAÏKIA, M., BILLARD, I. et HUSSON, P. - *The role of association of ions in ionic liquid/molecular solvent mixtures on metal extraction*. Phys. Chem. Chem. Phys. 19, 2017, p. 28834.
- [267] NIEDERMEYER, H., HALLETT, J. P., VILLAR-GARCIA, I. J., HUNT, P. A. et WELTON, T. - *Mixtures of ionic liquids*. Chem. Soc. Rev. 41, 2012, p. 7780.
- [268] CHATEL, G., PEREIRA, J. F. B., DEBBETI, V., WANG, H. et ROGERS, R. D. - *Mixing ionic liquids – “simple mixtures” or “double salts”?* Green Chem. 16, 2014, p. 2051.
- [269] COSBY, T., KAPOOR, U., SHAH, J. K. et SANGORO, J. - *Mesoscale Organization and Dynamics in Binary Ionic Liquid Mixtures*. J. Phys. Chem. Lett. 10, 2019, p. 6274.
- [270] EVERY, H., BISHOP, A. G., FORSYTH, M. et MACFARLANE, D. R. - *Ion diffusion in molten salt mixtures*. Electrochim. Acta 45, 2000, p. 1279.
- [271] KAKIBE, T., HISHII, J.-y., YOSHIMOTO, N., EGASHIRA, M. et MORITA, M. - *Binary ionic liquid electrolytes containing organo-magnesium complex for rechargeable magnesium batteries*. J. Power Sources 203, 2012, p. 195.
- [272] TAIGE, M., HILBERT, D. et SCHUBERT, T. J. S. - *Mixtures of Ionic Liquids as Possible Electrolytes for Lithium Ion Batteries*. 226, 2012, p. 129.
- [273] MORENO, J. S., JEREMIAS, S., MORETTI, A., PANERO, S., PASSERINI, S., SCROSATI, B. et APPETECCHI, G. B. - *Ionic liquid mixtures with tunable physicochemical properties*. Electrochim. Acta 151, 2015, p. 599.
- [274] CASTIGLIONE, F., RAOS, G., BATTISTA APPETECCHI, G., MONTANINO, M., PASSERINI, S., MORENO, M., FAMULARI, A. et MELE, A. - *Blending ionic liquids: how physico-chemical properties change*. Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 2010, p. 1784.
- [275] FILLION, J. J. et BRENNECKE, J. F. - *Viscosity of Ionic Liquid–Ionic Liquid Mixtures*. J. Chem. Eng. Data 62, 2017, p. 1884.
- [276] STOPPA, A., BUCHNER, R. et HEFTER, G. - *How ideal are binary mixtures of room-temperature ionic liquids?* J. Mol. Liq. 153, 2010, p. 46.
- [277] APARICIO, S. et ATILHAN, M. - *Mixed Ionic Liquids: The Case of Pyridinium-Based Fluids*. J. Phys. Chem. B 116, 2012, p. 2526.
- [278] LARRIBA, M., GARCÍA, S., NAVARRO, P., GARCÍA, J. et RODRÍGUEZ, F. - *Physical Properties of N-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and N-Butylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Binary Ionic Liquid Mixtures*. J. Chem. Eng. Data 57, 2012, p. 1318.
- [279] PINTO, A. M., RODRÍGUEZ, H., ARCE, A. et SOTO, A. - *Combined physical and chemical absorption of carbon dioxide in a mixture of ionic liquids*. J. Chem. Thermodyn. 77, 2014, p. 197.
- [280] CHOI, S.-A., OH, Y.-K., JEONG, M.-J., KIM, S. W., LEE, J.-S. et PARK, J.-Y. - *Effects of ionic liquid mixtures on lipid extraction from Chlorella vulgaris*. Renew. Energy 65, 2014, p. 169.
- [281] SCHUBERT, T. - *Electrodeposition of Metals*. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Endres, F., Abbott, A. et MacFarlane, D., Eds., 2017; pp 95-155
- [282] ARMAND, M., ENDRES, F., MACFARLANE, D. R., OHNO, H. et SCROSATI, B.

- *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nature Mater.* 8, 2009, p. 621.
- [283] SIMKA, W., PUSZCZYK, D. et NAWRAT, G. - *Electrodeposition of metals from non-aqueous solutions*. *Electrochim. Acta* 54, 2009, p. 5307.
- [284] SUN, I. W. et CHEN, P. Y. - *Electrodeposition of Alloys*. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*, F. Endres, A. A. a. D. M., Ed., 2017; pp 157-186
- [285] BORISENKO, N., LAHIRI, A. et ENDRES, F. - *Electrodeposition of Semiconductors from Ionic Liquids*. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*, Wiley ed.; Endres, F., Abbott, A. et MacFarlane, D., Eds., 2017; pp 187-210
- [286] RAZ, O., COHN, G., FREYLAND, W., MANN, O. et EIN-ELI, Y. - *Ruthenium electrodeposition on silicon from a room-temperature ionic liquid*. *Electrochim. Acta* 54, 2009, p. 6042.
- [287] CHANG, J.-K., CHEN, S.-Y., TSAI, W.-T., DENG, M.-J. et SUN, I. W. - *Electrodeposition of aluminum on magnesium alloy in aluminum chloride (AlCl₃)–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) ionic liquid and its corrosion behavior*. *Electrochem. Commun.* 9, 2007, p. 1602.
- [288] CHEN, J., XU, B. et LING, G. - *Amorphous Al–Mn coating on NdFeB magnets: Electrodeposition from AlCl₃–EMIC–MnCl₂ ionic liquid and its corrosion behavior*. *Mater. Chem. Phys.* 134, 2012, p. 1067.
- [289] PRADHAN, D., REDDY, R. G. et LAHIRI, A. - *Low-Temperature Production of Ti-Al Alloys Using Ionic Liquid Electrolytes: Effect of Process Variables on Current Density, Current Efficiency, and Deposit Morphology*. *Metall. Mater. Trans. B* 40, 2009, p. 114.
- [290] ABBOTT, A. P., FRISCH, G. et RYDER, K. S. - *Electroplating Using Ionic Liquids*. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 43, 2013, p. 335.
- [291] LIU, Q. X., ZEIN EL ABEDIN, S. et ENDRES, F. - *Electrodeposition of Nanocrystalline Aluminum: Breakdown of Imidazolium Cations Modifies the Crystal Size*. *J. Electrochem. Soc.* 155, 2008, p. D357.
- [292] O'MEARA, M., ALEMANY, A., MAASE, M., VAGT, U. et MALKOWSKY, I. <https://www.materialstoday.com/metal-finishing/features/deposition-of-aluminum-using-ionic-liquids/>.
- [293] OCAS <https://www.ocas.be/>.
- [294] SCIONIX <http://scionix.co.uk/>.
- [295] PRINGLE, J. M. - *Conducting Polymers*. In *Electrodeposition from Ionic Liquids*, F. Endres, A. A. a. D. M., Ed. Wiley, 2017; pp 211-252
- [296] DESCROIX, S., HALLAIS, G., LAGROST, C. et PINSON, J. - *Regular poly(paraphenylene) films bound to gold surfaces through the electrochemical reduction of diazonium salts followed by electropolymerization in an ionic liquid*. *Electrochim. Acta* 106, 2013, p. 172.
- [297] DAI, S., H. JU, Y. et E. BARNES, C. - *Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids †*. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, p. 1201.
- [298] DIETZ, M. L. - *Ionic Liquids as Extraction Solvents: Where do We Stand?* *Sep. Sci. Technol.* 41, 2006, p. 2047.
- [299] GARVEY, S. L., HAWKINS, C. A. et DIETZ, M. L. - *Effect of aqueous phase anion on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids*. *Talanta* 95, 2012, p. 25.
- [300] GAILLARD, C., BOLTOEVA, M., BILLARD, I., GEORG, S., MAZAN, V., OUADI, A., TERNOVA, D. et HENNIG, C. - *Insights into the Mechanism of Extraction of Uranium (VI) from Nitric Acid Solution into an Ionic Liquid by using Tri-n-butyl phosphate*. *ChemPhysChem* 16, 2015, p. 2653.
- [301] DEFERM, C., VAN DE VOORDE, M., LUYTEN, J., OOSTERHOF, H., FRANSAER, J. et BINNEMANS, K. - *Purification of indium by solvent extraction with*

- undiluted ionic liquids*. Green Chem. 18, 2016, p. 4116.
- [302] BILLARD, I., OUADI, A. et GAILLARD, C. - *Liquid-liquid extraction of actinides, lanthanides, and fission products by use of ionic liquids: from discovery to understanding*. Anal. Bioanal. Chem. 400, 2011, p. 1555.
- [303] STOJANOVIC, A. et KEPPLER, B. K. - *Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals*. Sep. Sci. Technol. 47, 2012, p. 189.
- [304] KOLARIK, Z. - *Ionic Liquids: How Far Do they Extend the Potential of Solvent Extraction of f-Elements?* Solvent Extr. Ion Exch. 31, 2013, p. 24.
- [305] PAPAICONOMOU, N., SVECOVA, L., BONNAUD, C., CATHELIN, L., BILLARD, I. et CHAINET, E. - *Possibilities and limitations in separating Pt(IV) from Pd(II) combining imidazolium and phosphonium ionic liquids*. Dalton Trans. 44, 2015, p. 20131.
- [306] BRIDGES, N. J. et ROGERS, R. D. - *Can Kosmotropic Salt/Chaotropic Ionic Liquid (Salt/Salt Aqueous Biphasic Systems) be Used to Remove Perchnetate From Complex Salt Waste?* Sep. Sci. Technol. 43, 2008, p. 1083.
- [307] FREIRE, M. G., CLÁUDIO, A. F. M., ARAÚJO, J. M. M., COUTINHO, J. A. P., MARRUCHO, I. M., LOPES, J. N. C. et REBELO, L. P. N. - *Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids*. Chem. Soc. Rev. 41, 2012, p. 4966.
- [308] GRAS, M., PAPAICONOMOU, N., SCHAEFFER, N., CHAINET, E., TEDJAR, F., COUTINHO, J. A. P. et BILLARD, I. - *Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions*. Angew. Chem., Int. Ed. 57, 2018, p. 1563.
- [309] SCHAEFFER, N., GRAS, M., PASSOS, H., MOGILIREDDY, V., MENDONÇA, C. M. N., PEREIRA, E., CHAINET, E., BILLARD, I., COUTINHO, J. A. P. et PAPAICONOMOU, N. - *Synergistic Aqueous Biphasic Systems: A New Paradigm for the "One-Pot" Hydrometallurgical Recovery of Critical Metals*. ACS Sust. Chem. Eng. 7, 2019, p. 1769.
- [310] BILLARD, I. - *Extraction of Metals with ABS*. In *Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems: Fundamentals and Applications*, Freire, M. G., Ed. Springer Berlin Heidelberg, 2016; pp 183-220
- [311] TERESHATOV, E. E., BOLTOEVA, M. Y. et FOLDEN, C. M. - *First evidence of metal transfer into hydrophobic deep eutectic and low-transition-temperature mixtures: indium extraction from hydrochloric and oxalic acids*. Green Chem. 18, 2016, p. 4616.
- [312] VAN OSCH, D. J. G. P., PARMENTIER, D., DIETZ, C. H. J. T., VAN DEN BRUINHORST, A., TUINIER, R. et KROON, M. C. - *Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents*. Chem. Commun. 52, 2016, p. 11987.
- [313] RIAÑO, S. et BINNEMANS, K. - *Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets*. Green Chem. 17, 2015, p. 2931.
- [314] DUPONT, D. et BINNEMANS, K. - *Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃:Eu³⁺ from lamp phosphor waste*. Green Chem. 17, 2015, p. 856.
- [315] SINGH, S. K. et SAVOY, A. W. - *Ionic liquids synthesis and applications: An overview*. J. Mol. Liq. 297, 2020, p. 112038.
- [316] OLIVIER-BOURBIGOU, H., MAGNA, L. et MORVAN, D. - *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*. Appl. Catal. A Gen. 373, 2010, p. 1.
- [317] HALLETT, J. P. et WELTON, T. - *Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis*. 2. Chem. Rev. 111, 2011, p. 3508.
- [318] DOMÍNGUEZ DE MARÍA, P., *Ionic Liquids in Biotransformations and Organocatalysis*. John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2012; p 16.

- [319] SWATLOSKI, R. P., SPEAR, S. K., HOLBREY, J. D. et ROGERS, R. D. - *Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids*. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 2002, p. 4974.
- [320] STARK, A. - *Ionic liquids in the biorefinery: a critical assessment of their potential*. *Energy Environ. Sci.* 4, 2011, p. 19.
- [321] REMSING, R. C., SWATLOSKI, R. P., ROGERS, R. D. et MOYNA, G. - *Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: a ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems*. *Chem. Commun.*, 2006, p. 1271.
- [322] ABE, M., FUKAYA, Y. et OHNO, H. - *Extraction of polysaccharides from bran with phosphonate or phosphinate-derived ionic liquids under short mixing time and low temperature*. *Green Chem.* 12, 2010, p. 1274.
- [323] FREIRE, M. G., TELES, A. R. R., FERREIRA, R. A. S., CARLOS, L. D., LOPES-DA-SILVA, J. A. et COUTINHO, J. A. P. - *Electrospun nanosized cellulose fibers using ionic liquids at room temperature*. *Green Chem.* 13, 2011, p. 3173.
- [324] PAYEN, J. - *Matériaux non tissés*. *Techniques de l'ingénieur* 2013, p. N4601.
- [325] VO, H. T., KIM, Y. J., JEON, E. H., KIM, C. S., KIM, H. S. et LEE, H. - *Ionic-Liquid-Derived, Water-Soluble Ionic Cellulose*. *Chem. Eur. J.* 18, 2012, p. 9019.
- [326] ZHOU, F., LIANG, Y. et LIU, W. - *Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications*. *Chem. Soc. Rev.* 38, 2009, p. 2590.
- [327] ZHOU, Y. et QU, J. - *Ionic Liquids as Lubricant Additives: A Review*. *ACS Appl. Mat. Interf.* 9, 2017, p. 3209.
- [328] QU, J., TRUHAN, J. J., DAI, S., LUO, H. et BLAU, P. J. - *Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives*. *Tribol. Lett.* 22, 2006, p. 207.
- [329] LAINÉ, A., NIGUÈS, A., BOCQUET, L. et SIRIA, A. - *Nanotribology of Ionic Liquids: Transition to Yielding Response in Nanometric Confinement with Metallic Surfaces*. *Phys. Rev. X.* 10, 2020, p. 011068.
- [330] KAMIMURA, H., KUBO, T., MINAMI, I. et MORI, S. - *Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants*. *Tribol. Int.* 40, 2007, p. 620.
- [331] PHAM, M.-Q., YOON, H.-S., KHARE, V. et AHN, S.-H. - *Evaluation of ionic liquids as lubricants in micro milling – process capability and sustainability*. *J. Clean. Prod.* 76, 2014, p. 167.
- [332] RAGONESE, C., SCIARRONE, D., TRANCHIDA, P. Q., DUGO, P. et MONDELLO, L. - *Use of ionic liquids as stationary phases in hyphenated gas chromatography techniques*. *J. Chromatogr. A* 1255, 2012, p. 130.
- [333] TALEBI, M., PATIL, R. A. et ARMSTRONG, D. W. - *Gas Chromatography Columns Using Ionic Liquids as Stationary Phase*. In *Commercial Applications of Ionic Liquids*, Shiflett, M. B., Ed. Springer International Publishing, 2020; pp 131-165
- [334] ANDRE, M., LOIDL, J., LAUS, G., SCHOTTENBERGER, H., BENTIVOGLIO, G., WURST, K. et ONGANIA, K. H. - *Ionic Liquids as Advantageous Solvents for Headspace Gas Chromatography of Compounds with Low Vapor Pressure*. *Anal. Chem.* 77, 2005, p. 702.
- [335] ANDERSON, J. L. et ARMSTRONG, D. W. - *High-Stability Ionic Liquids. A New Class of Stationary Phases for Gas Chromatography*. *Anal. Chem.* 75, 2003, p. 4851.
- [336] HUANG, K., HAN, X., ZHANG, X. et ARMSTRONG, D. W. - *PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases*. *Anal. Bioanal. Chem.* 389, 2007, p. 2265.
- [337] HO, W.-Y., HSIEH, Y.-N., LIN, W.-C., KAO, C. L., HUANG, P.-C., YEH, C.-F., PAN, C.-Y. et KUEI, C.-H. - *High temperature imidazolium ionic polymer for gas chromatography*. *Anal. Methods* 2, 2010, p. 455.
- [338] NACHAM, O., HO, T. D., ANDERSON, J. L. et WEBSTER, G. K. - *Use of ionic liquids as headspace gas chromatography diluents for the analysis of residual solvents in pharmaceuticals*. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 145, 2017, p. 879.
- [339] HUANG, Y., YAO, S. et SONG, H. - *Application of Ionic Liquids in Liquid*

- Chromatography and Electrodriven Separation*. J. Chromatogr. Sci. 51, 2013, p. 739.
- [340] SUN, P.et ARMSTRONG, D. W. - *Ionic liquids in analytical chemistry*. Anal. Chim. Acta 661, 2010, p. 1.
- [341] CHANG, Y.-L., LEE, Y.-C., YANG, W.-B.et CHEN, C.-H. - *Ionic liquid-assisted electrospray ionization of polysaccharides*. J. Mass Spectrom. 46, 2011, p. 367.
- [342] CRANK, J. A.et ARMSTRONG, D. W. - *Towards a Second Generation of Ionic Liquid Matrices (ILMs) for MALDI-MS of Peptides, Proteins, and Carbohydrates*. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 20, 2009, p. 1790.
- [343] KANG, X., SUN, X.et HAN, B. - *Synthesis of Functional Nanomaterials in Ionic Liquids*. Adv. Mat. 28, 2016, p. 1011.
- [344] SCHOLTEN, J. D., LEAL, B. C.et DUPONT, J. - *Transition Metal Nanoparticle Catalysis in Ionic Liquids*. ACS Catal. 2, 2012, p. 184.
- [345] LI, Z., LIU, Z., ZHANG, J., HAN, B., DU, J., GAO, Y.et JIANG, T. - *Synthesis of Single-Crystal Gold Nanosheets of Large Size in Ionic Liquids*. J. Phys. Chem. B 109, 2005, p. 14445.
- [346] SALAS, G., PODGORŠEK, A., CAMPBELL, P. S., SANTINI, C. C., PÁDUA, A. A. H., COSTA GOMES, M. F., PHILIPPOT, K., CHAUDRET, B.et TURMINE, M. - *Ruthenium nanoparticles in ionic liquids: structural and stability effects of polar solutes*. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 2011, p. 13527.
- [347] WANG, Y.et YANG, H. - *Synthesis of CoPt Nanorods in Ionic Liquids*. J. Am. Chem. Soc. 127, 2005, p. 5316.
- [348] KIM, K.-S., DEMBERELNYAMBA, D.et LEE, H. - *Size-Selective Synthesis of Gold and Platinum Nanoparticles Using Novel Thiol-Functionalized Ionic Liquids*. Langmuir 20, 2004, p. 556.
- [349] FREUDENMANN, D., WOLF, S., WOLFF, M.et FELDMANN, C. - *Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis?* Angew. Chem., Int. Ed. 50, 2011, p. 11050.
- [350] KANG, X., SHANG, W., ZHU, Q., ZHANG, J., JIANG, T., HAN, B., WU, Z., LI, Z.et XING, X. - *Mesoporous inorganic salts with crystal defects: unusual catalysts and catalyst supports*. Chem. Sci. 6, 2015, p. 1668.
- [351] LEE, J. S., WANG, X., LUO, H., BAKER, G. A.et DAI, S. - *Facile Ionothermal Synthesis of Microporous and Mesoporous Carbons from Task Specific Ionic Liquids*. J. Am. Chem. Soc. 131, 2009, p. 4596.
- [352] GÖBEL, R., XIE, Z.-L., NEUMANN, M., GÜNTER, C., LÖBBICKE, R., KUBO, S., TITIRICI, M.-M., GIORDANO, C.et TAUBERT, A. - *Synthesis of mesoporous carbon/iron carbide hybrids with unusually high surface areas from the ionic liquid precursor [Bmim][FeCl₄]*. CrystEngComm 14, 2012, p. 4946.
- [353] PENG, Y., WU, X., QIU, L., LIU, C., WANG, S.et YAN, F. - *Synthesis of carbon–PtAu nanoparticle hybrids originating from triethoxysilane-derivatized ionic liquids for methanol electrooxidation and the catalytic reduction of 4-nitrophenol*. J. Mater. Chem. A 1, 2013, p. 9257.
- [354] LI, Z., LIU, J., HUANG, Z., YANG, Y., XIA, C.et LI, F. - *One-Pot Synthesis of Pd Nanoparticle Catalysts Supported on N-Doped Carbon and Application in the Domino Carbonylation*. ACS Catal. 3, 2013, p. 839.